

# Etude aux rayons X du recuit d'un dépôt galvanique de cuivre par l'analyse du profil des raies de diffraction

Autor(en): **Hofer, E.M. / Javet, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **35 (1962)**

Heft IV-V

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113280>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Etude aux rayons X du recuit d'un dépôt galvanique de cuivre par l'analyse du profil des raies de diffraction

par **E. M. Hofer** et **P. Javet**

(Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel)

(25. II. 1962)

*Résumé.* Un dépôt galvanique alcalin de cuivre a été recuit une heure à diverses températures échelonnées entre 20° C et 750° C. L'analyse de Fourier des profils des raies de diffraction a été effectuée pour les réflexions 111 et 222, par la méthode de WARREN et AVERBACH; la taille des domaines de diffraction cohérente  $\langle D \rangle$  ainsi que la déformation quadratique moyenne  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  des blocs de diffraction, prise en moyenne pour différentes distances  $L$  perpendiculaires aux plans réflecteurs ont été calculées. L'étude de la variation de ces grandeurs en fonction de la température de recuit a permis de mettre en évidence le 5<sup>e</sup> stade de restauration de SEEGER caractérisé par la réorganisation du cristal par autodiffusion, phénomène allant de pair avec les processus de recristallisation. L'énergie emmagasinée lors du dépôt, calculée à partir de  $\langle \varepsilon_{20}^2 \rangle^{1/2}$  a été trouvée de 0,14 cal/g.

### 1. Introduction

#### 1.1 Méthodes d'examen des structures des dépôts galvaniques

L'électrocristallisation permet d'obtenir des métaux se caractérisant sur le plan physique par des duretés particulièrement élevées et des tensions internes généralement fortes. On est dès lors tenté d'essayer de trouver les relations entre les conditions électrolytiques des dépôts et ces propriétés intéressantes. C'est pourquoi l'étude des modèles et des considérations énergétiques concernant le processus d'électrocristallisation doit être complétée par des examens submicroscopiques révélant les propriétés cristallographiques des métaux déposés.

Jusqu'à présent une des méthodes les plus fertiles en résultats a été l'examen au microscope électronique de ces structures. Cependant STEINEMANN et HINTERMANN<sup>1)</sup> ont, en montrant les limites de ce moyen d'investigation, signalé que les méthodes modernes de radiocristallographie étaient les seules qui conviennent lorsque la taille des particules

(taille des domaines de diffraction cohérente) était petite (de l'ordre de 20-500 Å) et, qu'en plus, elles apportaient des renseignements sur les déformations internes et sur certains défauts structuraux.

Si le microscope électronique donne une image qualitative d'une petite partie du dépôt sur laquelle on peut, à l'aide de dénombrements statistiques, donner des grandeurs telles que grain moyen et densité de dislocations par  $\text{cm}^2$ , les méthodes de rayons X, en irradiant une surface beaucoup plus grande ( $\approx 1 \text{ cm}^2$ ), donnent des résultats qui peuvent être considérés comme valables sur l'ensemble de l'échantillon. En outre, dans le cas des dépôts galvaniques, la connaissance des distorsions internes est particulièrement utile.

### 1.2 Analyse de Fourier des profils de raies de diffraction selon WARREN et AVERBACH

WARREN et AVERBACH<sup>2)</sup> ont montré que la forme d'une raie de Debye-Scherrer pour une réflexion  $00l$  pouvait être décrite par une série de Fourier:

$$P_{2\theta} = K(\theta) N \sum_n (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \sin 2\pi n h_3),$$

où  $N$  est le nombre de cellules unitaires dans le domaine cohérent de diffraction et

$$h_3 = 2 a_3 \sin \theta / \lambda.$$

D'après l'idée de BERTAUT<sup>3)</sup> nous exprimons le cristal en termes de colonnes de cellules unitaires parallèles à  $\mathbf{a}_3$  ou perpendiculaires aux plans réflecteurs ( $00l$ ),  $a_3$  étant la dimension d'une cellule selon  $[00l]$ .

Les coefficients de Fourier ont les valeurs suivantes:

$$A_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle,$$

$$B_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \sin 2\pi l Z_n \rangle.$$

$N_n$  est le nombre moyen de paires de cellules distantes de  $n a_3$  dans une colonne, alors que  $N_3$  est le nombre moyen de cellules par colonne.

Les moyennes  $\langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$  et  $\langle \sin 2\pi l Z_n \rangle$  sont prises sur toutes les paires de  $n^{\text{ième}}$  voisins dans chaque colonne de l'échantillon;  $l$  est la valeur de  $h_3$  au pic de la raie et  $Z_n$  est défini par la relation suivante:  $a_3 Z_n = \Delta L$ ,  $\Delta L$  étant le changement de longueur d'une colonne de longueur originale  $L = n a_3$ .

D'après WARREN et AVERBACH<sup>2)</sup>, le coefficient des cosinus peut être représenté comme le produit d'un coefficient «grandeur des particules» et d'un coefficient «distorsion».

$$A_n = A_n^P A_n^D,$$

$$A_n^P = \frac{N_n}{N_3}, \quad A_n^D = \langle \cos 2 \pi l Z_n \rangle.$$

Quand  $n$  tend vers 0,  $N_n = N_3$  et  $Z_n = 0$ . Les deux coefficients sont ainsi normés à 1 pour  $n = 0$ .

Si  $p_i$  est la fraction des colonnes ayant une longueur de  $i$  cellules,

$$N_n = \sum_{i=n}^{\infty} (i - n) p_i, \quad N_3 = \sum_0^{\infty} i p_i,$$

$$A_n^P = \sum_{i=n}^{\infty} (i - n) p_i / \sum_0^{\infty} i p_i.$$

Il est plus avantageux de connaître les coefficients de Fourier en fonction de la distance  $L = n a_3$  entre une cellule et son  $n^{\text{ième}}$  voisin dans la même colonne. Remplaçons  $p_i$  par  $p_D$  fraction des colonnes de longueur  $a_3 i = D$ .

$$A_L^P = \sum_{D=L}^{\infty} (D - L) p_D / \sum_0^{\infty} D p_D.$$

Pour des  $L$  petits,

$$A_L^P = 1 - L / \langle D \rangle \quad \text{et} \quad dA_L^P / dL = -1 / \langle D \rangle \quad \text{quand} \quad L \rightarrow 0.$$

La dérivée à l'origine de la courbe, exprimant  $A_L^P$  en fonction de  $L$ , nous donne la grandeur moyenne effective des blocs cohérents  $\langle D \rangle$ .

Comme il a été montré par MC KEEHAN et WARREN<sup>4</sup>), on peut déterminer les déformations à l'aide du coefficient  $A_L^D$ . La composante de la déformation le long d'une colonne prise en moyenne sur la distance  $L$  de cette colonne est appelée  $\varepsilon_L$  et vaut  $\varepsilon_L = a_3 Z_n / a_3 n$  ou  $\Delta L / L$ . Si l'on introduit cette notation, la composante de distorsion devient:

$$A_L^D = \langle \cos 2 \pi l L \varepsilon_L / a_3 \rangle.$$

Pour le système cubique:  $d_{hkl} = a / l_0 = a_3 / l$ , où  $a$  est l'arête du cube unité,  $d_{hkl}$  la distance entre plans  $(hkl)$ , et

$$l_0 = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2},$$

$$A_L^D = \langle \cos 2 \pi l_0 L \varepsilon_L / a \rangle.$$

Le problème qui se pose est la séparation des coefficients de grandeur et de distorsion. On remarque que ce dernier est fonction de  $l_0$ . On peut écrire  $\ln A_L(l_0) = \ln A_L^P + \ln A_L^D(l_0)$ . Pour de petites valeurs de  $l_0$  et de  $L$ , le cosinus peut être développé en série et

$$\ln A_L^D(l_0) = \ln \left( 1 - 2 \pi^2 l_0^2 \left( \frac{L}{a} \right)^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle \right) = - 2 \pi^2 l_0^2 \left( \frac{L}{a} \right)^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle$$

et

$$\ln A_L(l_0) = \ln A_L^P - 2 \pi^2 l_0^2 \left( \frac{L}{a} \right)^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle .$$

Ce résultat est tout à fait rigoureux lorsque la fonction de distribution des déformations est gaussienne.

Si l'on reporte  $\ln A_L(l_0)$  en fonction de  $l_0^2$  pour différentes valeurs de  $L$ , on doit obtenir une droite. L'intersection de celle-ci avec l'ordonnée nous donne la valeur  $A_L^P$ . Si l'on ne dispose que de deux ordres d'une réflexion  $h_1 k_1 l_1$ , par exemple 111 et 222, ou 200 et 400, cette extrapolation linéaire des valeurs  $A_L$  en fonction de  $l_0^2$  semble être le meilleur traitement physique.

Disposant de la valeur de  $A_L^P$ , nous pouvons alors séparer nos deux coefficients et obtenir la grandeur des blocs cohérents de diffraction par la méthode décrite précédemment, alors que les déformations pour différentes valeurs de  $L$  peuvent être calculées:

$$\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2} = \left( \ln \left( \frac{A_L^P}{A_L} \right) \right)^{1/2} \frac{a}{l_0 \sqrt{2} \pi} \frac{1}{L} .$$

### 1.3 Calcul des coefficients de Fourier

La puissance diffractée d'une réflexion  $00l$  s'exprimera ainsi:

$$P_{2\theta} = K(\theta) N \sum_{-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2 \pi n (h_3 - l) + B_n \sin 2 \pi n (h_3 - l)) ,$$

où  $h_3 - l = 2 a_3 / \lambda (\sin \theta - \sin \theta_0)$ ,  $\theta_0$  correspondant au centre de gravité de la raie.

Comme la position du centre de gravité a une grande importance et est difficile à évaluer avec précision, nous avons préféré calculer la transformée en prenant l'origine au début de la raie, calculer en même temps la position du centre de gravité et, par une opération, passer des coefficients calculés précédemment à ceux correspondant à la fonction ayant son origine au centre de gravité comme dans la relation ci-dessus.

Pour le calcul pratique des coefficients de Fourier, on utilisera la variable  $x$  définie entre 0 et  $2 \pi$  (fig. 1), dont la valeur est

$$x = 2 \pi a' (s - s_{\min}) ,$$

où  $s = 2 \sin \theta / \lambda$  et  $a' = 1 / (s_{\max} - s_{\min})$  est une grandeur de calcul, introduite pour faciliter l'analyse de Fourier, liée à la véritable longueur  $L$ , prise normalement aux plans réflecteurs, par les relations:

$$L = n a_3 = m a' ,$$

où  $m$  sera l'harmonique des coefficients de Fourier que nous calculerons par intégration.

$$\begin{aligned} A_m &= \frac{1}{K(\theta) N} \int_0^{2\pi} P_{2\theta} \cos m x \, dx \\ B_m &= \frac{1}{K(\theta) N} \int_0^{2\pi} P_{2\theta} \sin m x \, dx \end{aligned}$$

La fonction à analyser  $P_{2\theta}$  est donnée sous forme de valeurs discrètes  $P_v$  suivant des intervalles réguliers  $\theta_v$ , compris entre  $\theta_{\min}$  et  $\theta_{\max}$ . Pour calculer les coefficients de Fourier, il faut connaître les ordonnées à des intervalles égaux en  $s = 2 \sin \theta / \lambda$ . Il faudra donc interpoler les valeurs  $P_v$  de façon à obtenir des valeurs  $P_i$  qui obéissent à cette condition. Il est en outre nécessaire de diviser les ordonnées par le facteur angulaire  $(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$  et par le carré du facteur atomique de diffusion  $f$ .

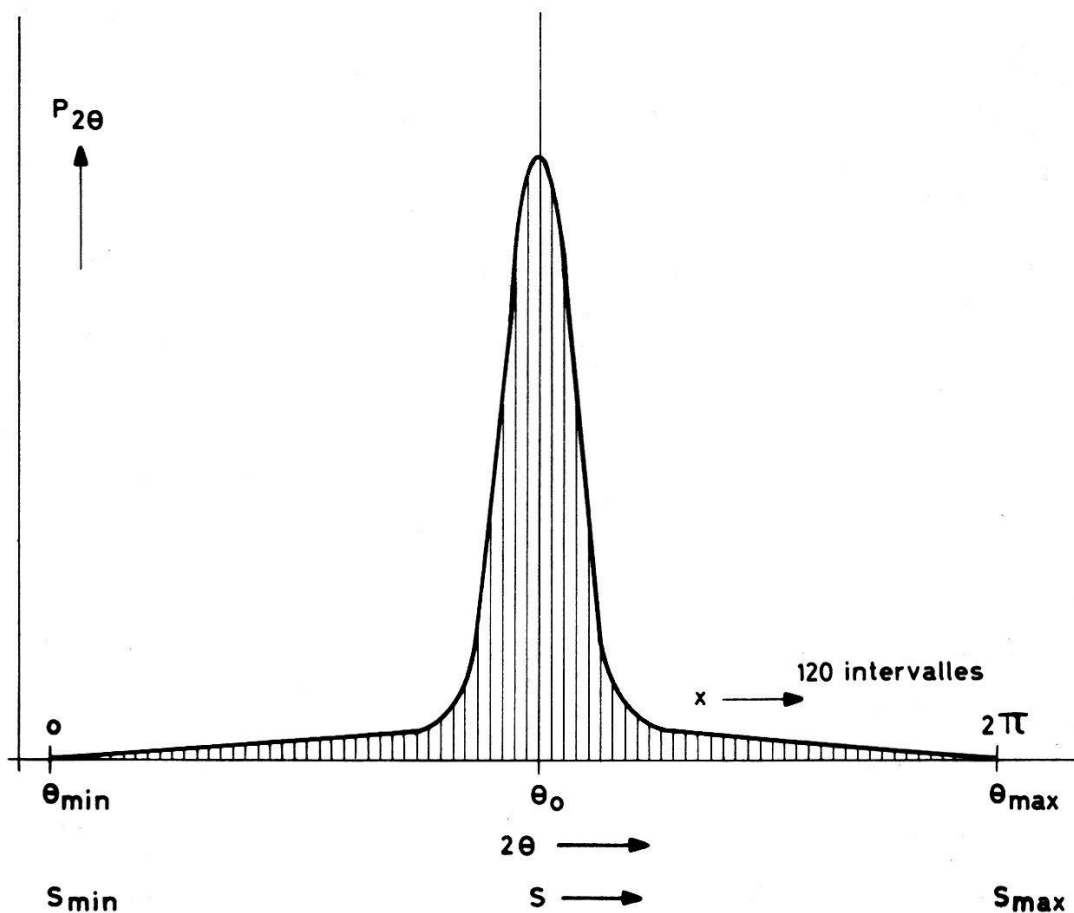


Fig. 1

Choix et subdivision de l'intervalle de Fourier pour l'évaluation des coefficients.

L'intégrale sera remplacée par une somme et on peut, suivant le schéma de RUNGE<sup>5)</sup>, réduire l'intervalle des sinus et cosinus de  $0, 2\pi$  à  $0, \pi/2$  en utilisant les symétries de ces fonctions.

Il s'agit maintenant de déplacer l'origine de la fonction  $P(s)$  au centre de gravité  $s_0$  de la raie, calculé avec précision, de telle manière que les

coefficients des sinus soient minima et ne dépendent que de l'asymétrie de la raie et non du choix de l'origine, soit à effectuer le changement de  $P(s)$  en  $P_1(s) = P(s - s_0)$ . D'après GUINIER<sup>6)</sup>, changer l'origine dans l'espace objet revient à multiplier la transformée par un facteur de module 1 et d'argument  $2\pi s_0$ .

Les nouvelles valeurs des coefficients correspondant à la fonction ayant son origine au centre de gravité sont :

$$A'_m = A_m \cos m(-x_{cg}) - B_m \sin m(-x_{cg}),$$

$$B'_m = B_m \sin m(-x_{cg}) + A_m \cos m(-x_{cg}),$$

où

$$x_{cg} = 2\pi a'(s_0 - s_{\min}).$$

Ces opérations successives ont été programmées sur une ordinateur électronique IBM 1620 de telle façon qu'il nous suffise d'introduire le profil de la raie donné par les valeurs discrètes  $P_{2\theta}$  pour obtenir sa transformée sous la forme des coefficients  $A'_m$  et  $B'_m$ .

On corrige l'élargissement instrumental des raies par la méthode de STOKES<sup>7)</sup>. Il est nécessaire pour cela de connaître les coefficients de Fourier de la même réflexion, du même échantillon, recuit de telle manière que l'élargissement dû aux déformations et à la taille des cristaux soit négligeable.

Si  $AC_L$  et  $BC_L$  sont les coefficients des cosinus et sinus de la raie non recuite et  $AA_L$  et  $BA_L$  les mêmes coefficients de la raie recuite, STOKES a montré que les coefficients corrigés pour l'élargissement instrumental sont donnés par :

$$A_L = \frac{AA_L \cdot AC_L + BA_L \cdot BC_L}{(AA_L)^2 + (BA_L)^2}, \quad B_L = \frac{BC_L \cdot AA_L - AC_L \cdot BA_L}{(AA_L)^2 + (BA_L)^2}.$$

Cette correction a d'ailleurs aussi été programmée sur l'ordinateur électronique.

## 2. Application: Influence de la température de recuit sur la taille effective des particules et la distorsion

### 2.1 But de l'expérience

Pour pouvoir effectuer la correction de STOKES, il est nécessaire de disposer d'un échantillon bien recristallisé, sans toutefois que la grosseur des cristallites soit trop grande pour diminuer l'intensité par extinction.

D'autre part, la plupart des dépôts présentent une texture de fibre et nous avons constaté qu'un recuit fait à une température trop élevée pouvait modifier celle-ci. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes



proposé d'examiner un dépôt de cuivre recuit à diverses températures. Cette étude permet en plus, et c'est là son véritable intérêt, d'étudier la variation des tailles des domaines de diffraction et de la distorsion en fonction de la température de recuit, et de calculer l'énergie emmagasinée lors du dépôt par le réseau et sa diminution lors du recuit.

### 2.2 Préparation des échantillons

Les préparations analysées sont des dépôts de Cu de  $30 \mu$  d'épaisseur, séparés de la base, effectués dans un bain dont la composition est la suivante:  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  90 g/l, NaCN 115 g/l, NaOH 20 g/l,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20 g/l, NaCNS 10 g/l, bétaïne 1 g/l, avec une densité de courant de  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , à une température de  $80^\circ\text{C}$ .

Ce dépôt examiné au microscope électronique par STEINEMANN et HINTERMANN<sup>1)</sup> présentait des cristaux d'assez petite dimension, une densité de macles très faible et apparemment peu ou pas de défauts d'empilement. Nous n'avons pas décelé de texture apparente dans les échantillons recuits ou non.

Ces préparations ont été recuites 1 h sous vide aux températures suivantes:  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ . Après avoir été portées aux températures de recuit, les préparations ont été laissées refroidir lentement sous vide.

### 2.3 Prise des diagrammes de diffraction

L'enregistrement des diagrammes a été effectué à l'aide d'un diffractographe Philips, en utilisant un compteur proportionnel. Nous avons utilisé la radiation  $\text{CoK}\alpha$  (tension 30 kV, courant 10 mA) avec filtre de fer, ce qui nous permettait d'éliminer la fluorescence du cuivre de l'échantillon. La fente d'ouverture à la sortie du tube de rayons X était de  $1^\circ$ , alors que le diaphragme à l'ouverture du compteur était de 0,2 mm. La vitesse du goniomètre a été choisie de  $1/4$  de degré  $2\theta$  par minute.

Les préparations étaient tenues dans un porte-échantillon en acier inoxydable qui était placé dans le four avec le dépôt lors du recuit, de telle manière que les conditions lors de la prise des différents diagrammes soient reproductibles.

Le bruit de fond a été enregistré en avant et en arrière des raies recuites à  $500^\circ\text{C}$ , dans les mêmes conditions que pour le diagramme lui-même et déduit pour chacun. Nous avons choisi cette température de recuit de  $500^\circ\text{C}$  pour que la grosseur de grain ne soit pas trop grande et qu'il n'y ait pas de réduction d'intensité due à l'extinction. Nous avons constaté une intensité environ deux fois plus faible pour la raie recuite à  $750^\circ\text{C}$  que pour celle de  $500^\circ\text{C}$ .



111

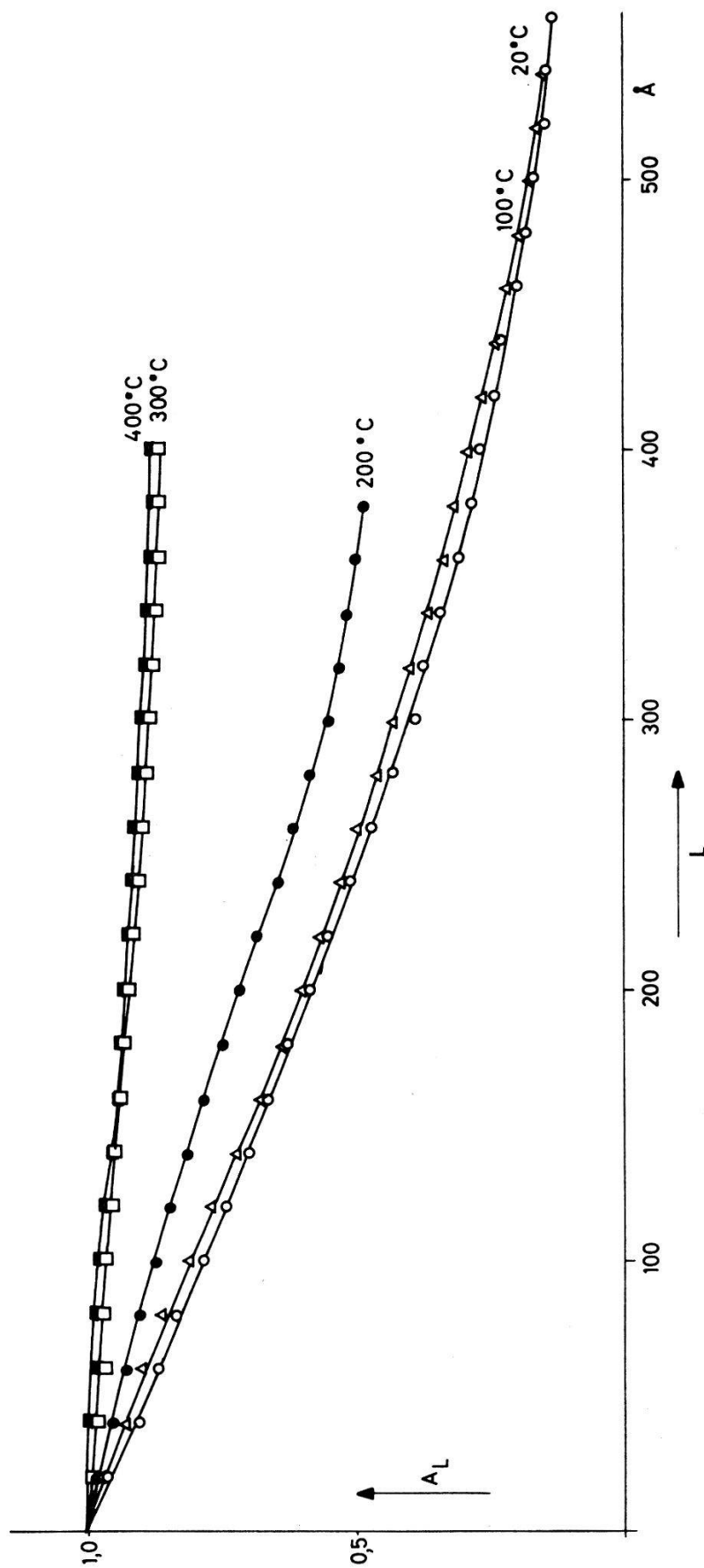


Fig. 2

Coefficients de Fourier de la réflexion 111 pour diverses températures de recuit, corrigés par la méthode de STOKES et reportés en fonction de la distance  $L = n a_3$  perpendiculaire aux plans réflecteurs.

222

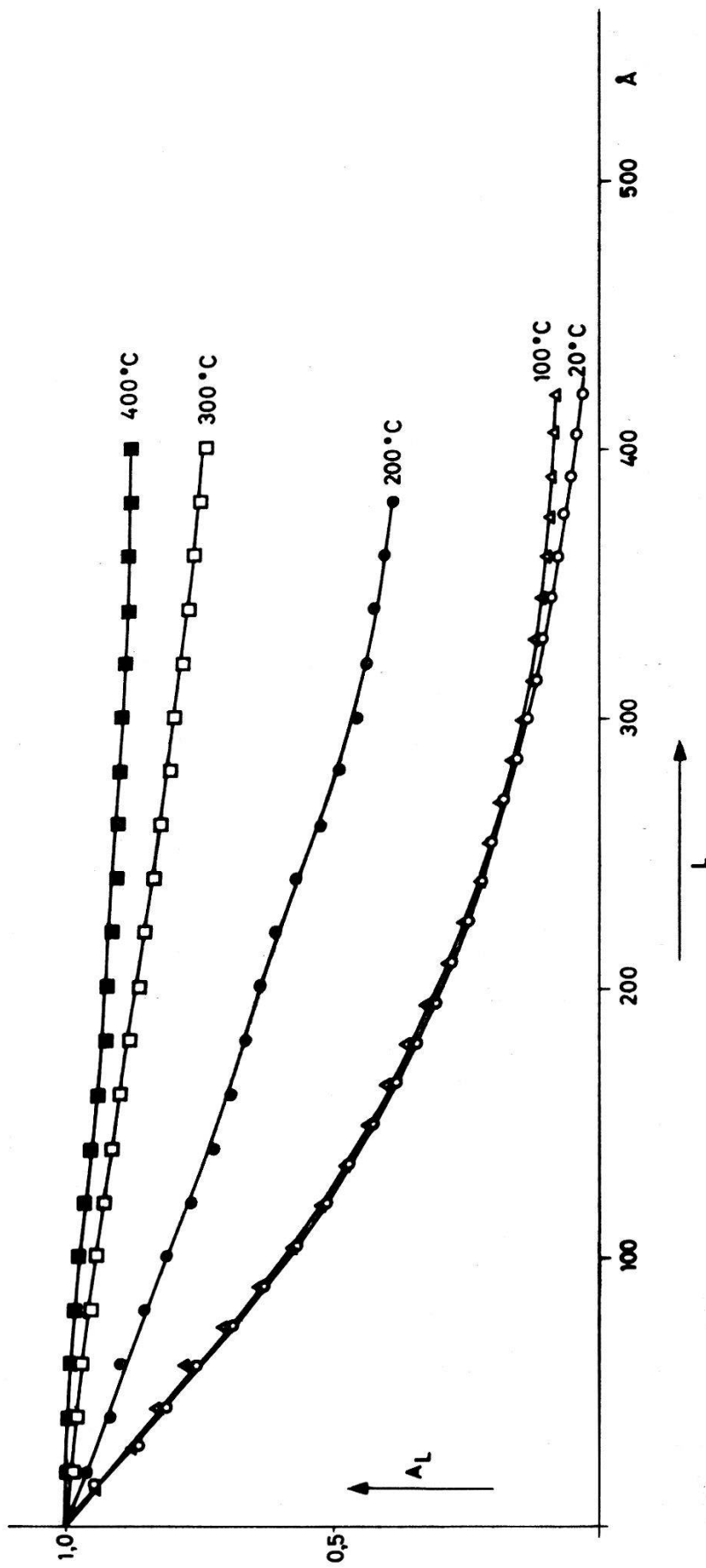


Fig. 3

Coefficients de Fourier de la réflexion 222 pour diverses températures de recuit, corrigés par la méthode de STOKES et reportés en fonction de la distance  $L = n a_3$  perpendiculaire aux plans réflecteurs.

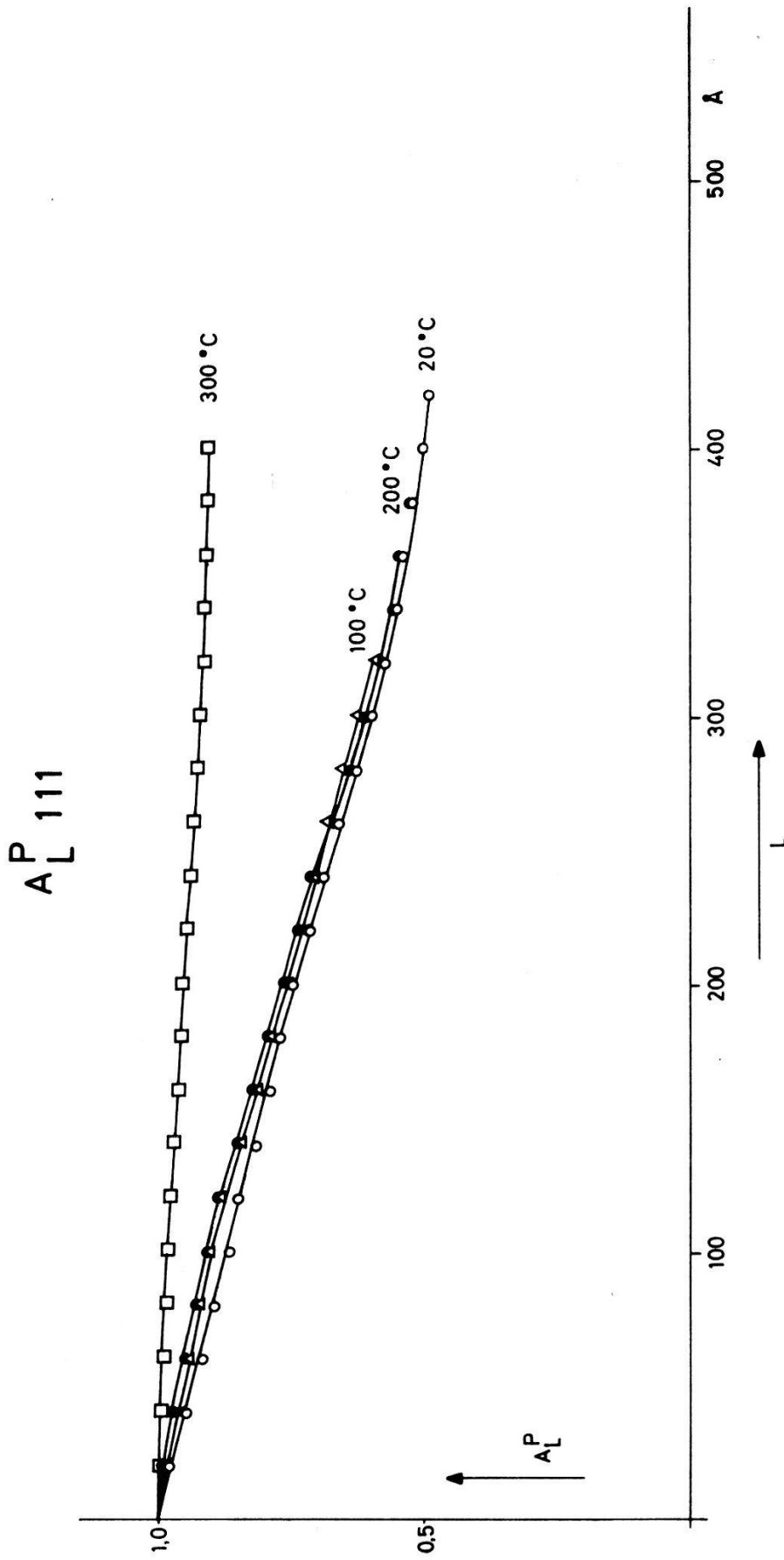


Fig. 4

Coefficients «grandeur des particules» dans la direction [111] reportés en fonction de la distance  $L = n a_3$  pour diverses températures de recuit.

Le zéro de l'appareil enregistreur a été vérifié avant la prise du diagramme. Le raie de référence pour la correction de STOKES a été celle de l'échantillon recuit à 750°C.

#### 2.4 Résultats expérimentaux

Les coefficients de Fourier ont été calculés sur 120 intervalles;  $A_{L111}$  et  $A_{L222}$  ont été reportés en fonction de  $L$  (fig. 2 et 3). Par la méthode de WARREN et AVERBACH, nous avons séparé les coefficients de «taille des blocs cohérents» et de «distorsion». Le coefficient de taille  $A_L^P$ , a été reporté en fonction de  $L$  (fig. 4). L'intersection de la tangente à l'origine de ces courbes avec l'abscisse  $L$  nous donne la dimension de ces domaines de diffraction cohérente  $\langle D \rangle$ . Ces courbes devraient, comme l'a montré BERTAUT<sup>8)</sup>, être, en  $L = 0$ , des droites avec une pente négative, puis s'infléchir. En pratique, par suite d'inexactitudes dans l'estimation du début et de la fin des courbes enregistrées, et d'erreurs dans la soustraction du bruit de fond, les coefficients  $A_L^P$  pour de petits  $L$  présentent une certaine fluctuation. Celle-ci se traduit par une «bosse», d'après la désignation de WARREN<sup>9)</sup> et de WAGNER<sup>10)</sup>, dans la région des petits  $L$ .

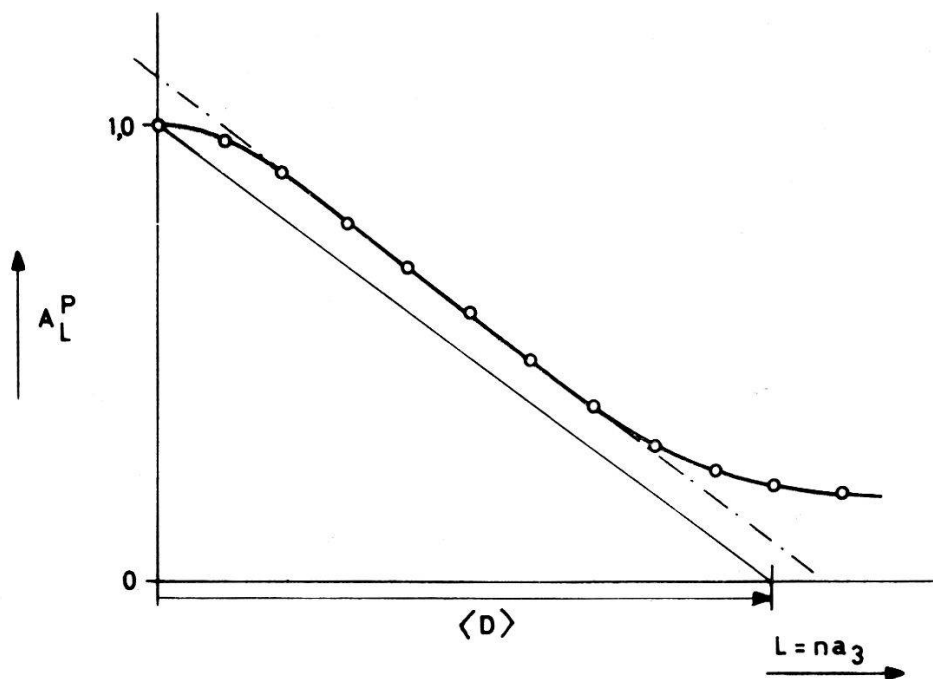


Fig. 5

Evaluation pratique de la grandeur des blocs de diffraction cohérente  $\langle D \rangle$ .

Un tel comportement n'a aucun sens physique, car comme BERTAUT l'a montré, la 2<sup>e</sup> dérivée de la courbe  $A_L^P$  représente la distribution des grandeurs de particules, et une telle bosse supposerait des tailles négatives. C'est la raison pour laquelle WARREN a montré que quand ce

défaut apparaît, il fallait tracer la tangente après la bosse dans la région rectiligne de la courbe et par translation faire passer celle-ci par l'ordonnée  $A_L^P = 1$  (fig. 5).

L'intersection de cette droite avec  $L$  nous donne la taille des domaines de diffraction cohérente  $\langle D \rangle$ .

Cette méthode revient en fait à corriger sur la transformée une mauvaise évaluation du premier coefficient  $A_0$ , proportionnel à l'aire de la courbe de diffraction, erreur due à un mauvais choix du début et de la fin de cette courbe et une évaluation trop forte du bruit de fond, ce qui peut arriver lorsque deux réflexions sont voisines.

Nous avons reporté sur la figure 6 cette grandeur  $\langle D \rangle$  en fonction de la température  $T_r$  de recuit.

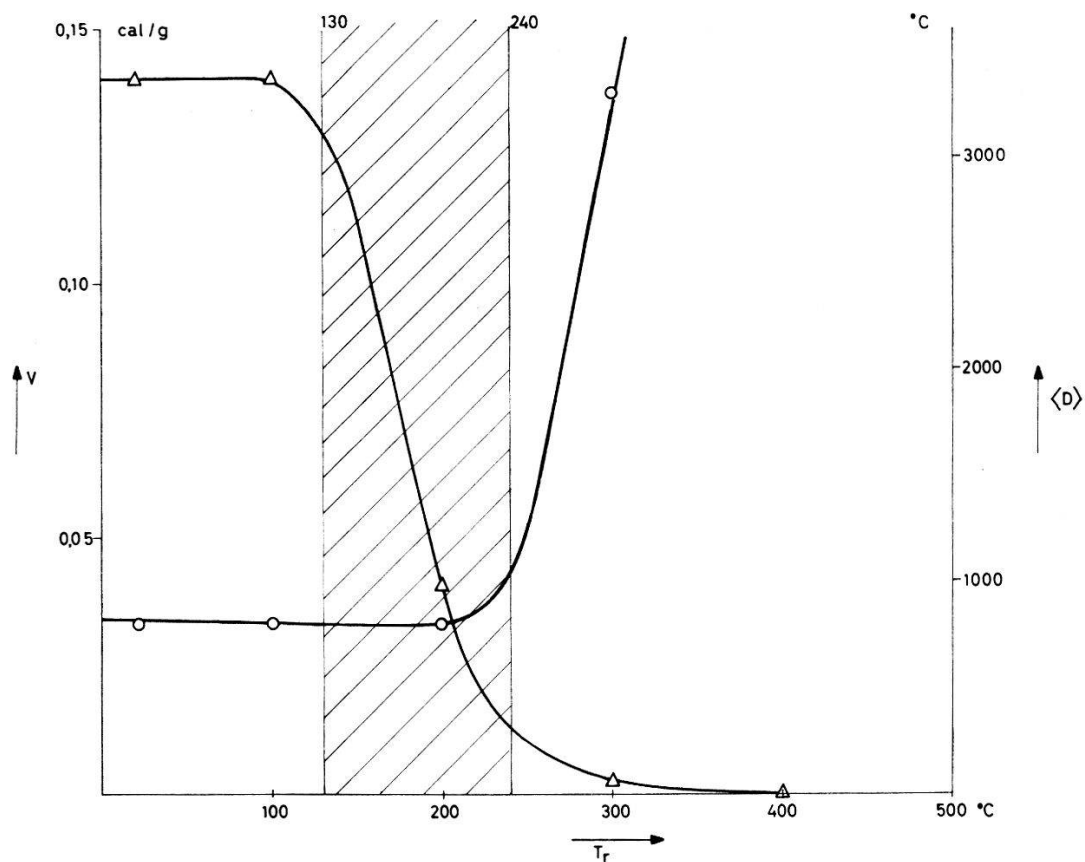


Fig. 6

Variation de la taille des blocs cohérents  $\langle D \rangle$  (cercles) et de l'énergie emmagasinée  $V$  (triangles) en fonction de la température de recuit  $T_r$ . La partie hachurée indique le 5e stade de restauration selon SEEGER.

La déformation des colonnes de cellules unités perpendiculaires aux plans réflecteurs  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  a été calculée et tracée en fonction de  $L$  et de  $T_r$  (fig. 7 et 8).

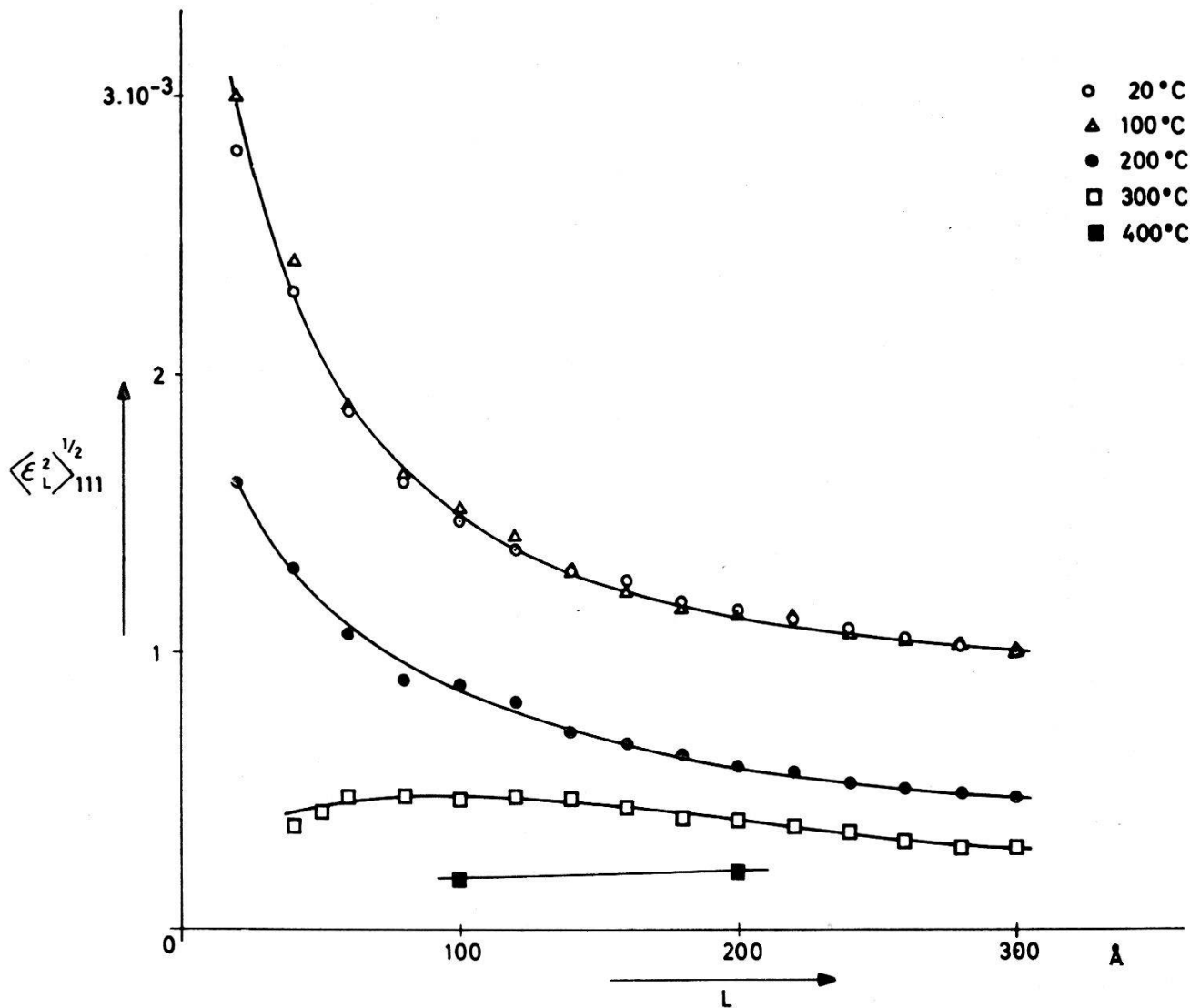


Fig. 7

Déformation quadratique moyenne  $\langle \epsilon_L^2 \rangle_{111}^{1/2}$  prise en moyenne pour différents  $L$  et reportée en fonction de ces  $L$  pour diverses températures de recuit  $T_r$ .

### 3. Discussion et résultats

#### 3.1 Taille des domaines de diffraction cohérente

La taille des blocs de diffraction cohérente a été reportée sur la figure 8 en fonction de la température de recuit  $T_r$ .

A la température ordinaire, la méthode de WARREN et AVERBACH donne une taille de 800 Å. D'après la méthode de BRAUN<sup>11)</sup>, utilisée sur une photographie prise au microscope électronique de la même préparation, nous avons estimé une grandeur moyenne des cristallites d'environ 1000 à 1400 Å. Le désaccord entre ces deux résultats provient du fait que les blocs cohérents ne sont pas seulement limités par les joints de grain mais aussi par l'existence d'une sous-structure due principalement aux défauts

de croissance. Cette différence aurait pu être beaucoup plus grande si la densité de ces défauts n'avait été faible, il y aurait eu lieu alors d'en tenir compte.

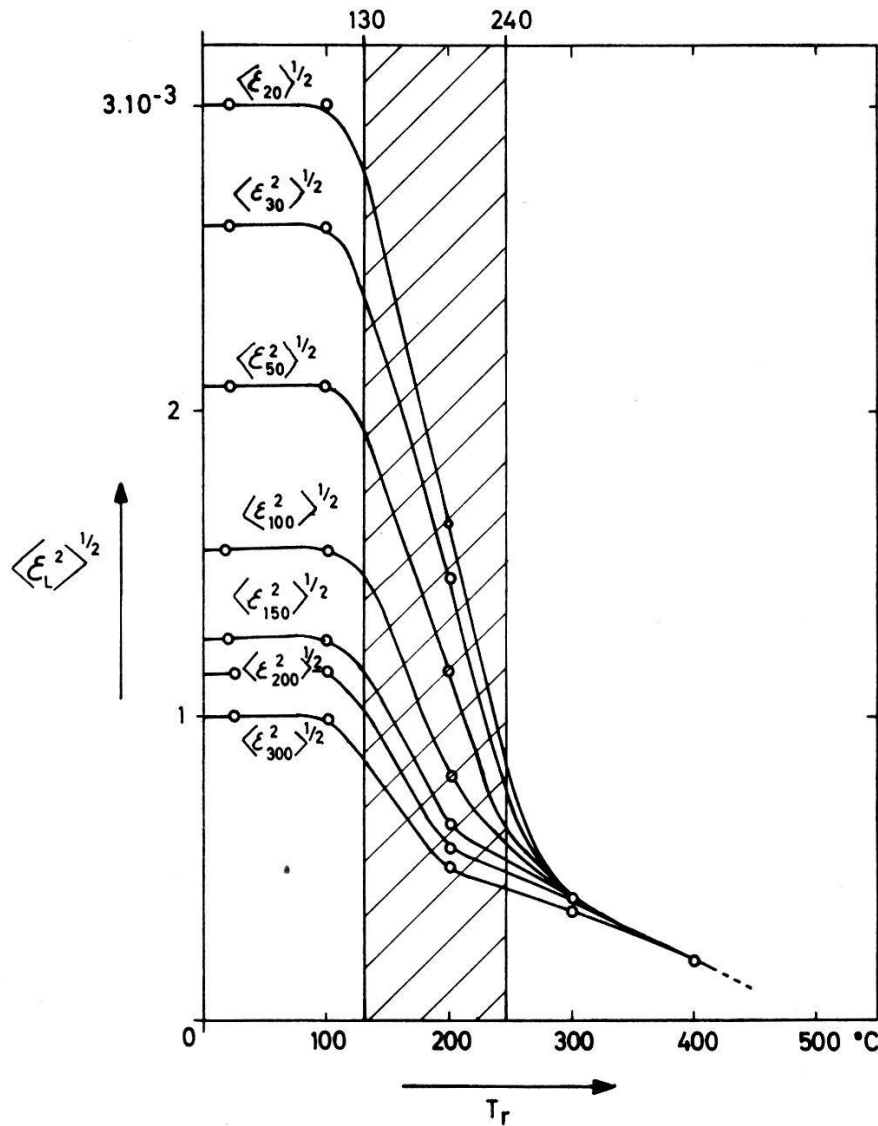


Fig. 8

Déformation quadratique moyenne  $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  prise en moyenne pour différents  $L$ , reportée en fonction de la température de recuit  $T_r$ . La partie hachurée indique le 5e stade de restauration selon SEEGER.

La taille des blocs cohérents reste stable jusque vers 200–250 °C pour croître ensuite brusquement et atteindre 3300 Å à 300 °C. La recristallisation a lieu vers 250 °C. CLAREBROUGH, HARGREAVES, MICHELL et WEST<sup>12)</sup> ont étudié, par des méthodes calorimétriques, la variation de la température de recristallisation en fonction de l'énergie de déformation emmagasinée par le cristal. Plus cette dernière est grande, plus cette température est basse.



En supposant une répartition isotrope des déformations, ce qui peut être légitime dans le genre de dépôt qui nous occupe, on peut calculer à partir de la distorsion l'énergie emmagasinée, par la formule de FAULKNER<sup>13</sup>):

$$V = \frac{15 E}{2 (2 - 4 \nu + 8 \nu^2)} \langle \varepsilon^2 \rangle,$$

où  $E$  est la module d'Young dans la direction  $[hkl]$  de la déformation et  $\nu$  le nombre de Poisson.

La déformation quadratique moyenne calculée par la méthode de WARREN et AVERBACH est une composante normale aux plans réflecteurs, prise en moyenne pour une longueur  $L$  et élevée au carré, dont on prend la moyenne pour chaque région de l'échantillon. D'après MC KEEHAN et WARREN<sup>4</sup>), on obtiendrait la véritable valeur de la déformation pour  $L$  tendant vers 0. Malheureusement la courbe croît rapidement pour de petits  $L$  et l'extrapolation pour  $L = 0$  est difficile. Nous avons choisi de calculer  $V$  pour un  $L$  petit ( $L = 20 \text{ \AA}$ ) mais suffisamment grand pour que  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  puisse être donné avec précision. Ces valeurs de  $V$  en fonction de  $T_r$  ont été portées sur la figure 6. La valeur trouvée pour  $V$  à  $20^\circ\text{C}$ , 0,14 cal/g, est en bon accord avec les mesures calorimétriques.

### 3.2 Déformation

Le fait que la déformation moyenne varie suivant la distance sur laquelle cette moyenne a été prise, a été expliqué par MC KEEHAN et WARREN de la manière suivante:

Seuls de larges domaines cohérents influencent la moyenne sur de grands  $L$  et il semble que les faibles valeurs de  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , (pour de grands  $L$ ), indiqueraient une petite déformation dans les régions où les dislocations ou les couches de plans de glissement sont éloignées les unes des autres.

D'autre part, pour de petits  $L$ , on a une plus grande contribution des petits domaines de diffraction, pour lesquels la déformation est probablement la plus grande. Nos valeurs indiquent une déformation assez faible, plus faible que celle donnée par WAGNER pour du cuivre écroui  $\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle_{111}^{1/2} = 0,0034$ , mais montrent que l'électrocristallisation conduit à des déformations mesurables par nos méthodes.

SEEGER<sup>14</sup>) indique 5 stades de restauration du cuivre déformé. Nous ne nous intéressons qu'aux 2 derniers qui seuls se situent à une température dépassant  $0^\circ\text{C}$ .

Le 4<sup>e</sup> stade nécessite une énergie d'activation de 1,19 eV, il a lieu entre 0 et  $100^\circ\text{C}$ . Il est caractérisé par une migration des lacunes réticulaires et par leur disparition sur les joints de grain et les dislocations. Si l'on considère les figures 6 et 8, on constate que ce stade n'a pas été observé.

Ceci peut être expliqué en partie par le fait que cette restauration peut être déclenchée par le rayonnement X.

Le 5<sup>e</sup> stade nécessite, lui, une énergie d'activation de 2,09 eV et a lieu entre 130 et 240°C. Il est caractérisé par une réorganisation du cristal par autodiffusion, une migration des dislocations, précédant ou allant de pair avec les processus de restauration de la dureté qui caractérisent la recristallisation. Nous l'avons observé parfaitement et pour le mettre en évidence, nous avons hachuré sur les figures 6 et 8 la bande de température dans laquelle ces phénomènes sont censés se passer.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur BAECHLER d'IBM pour son aide précieuse lors de l'élaboration du programme ainsi qu'à IBM qui a mis une ordinatrice 1620 à notre disposition. Nous tenons à remercier Monsieur S. STEINEMANN qui nous a introduit dans l'étude de ces dépôts, le Professeur P. DINICHERT pour son appui et l'intérêt qu'il porte à ces travaux et Monsieur J.-P. JAN pour d'intéressantes et utiles discussions.

### Bibliographie

- 1) S. STEINEMANN et H. E. HINTERMANN, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech. 26, 202 (1960).
- 2) B. E. WARREN et B. L. AVERBACH, J. Appl. Phys. 21, 595 (1950).
- 3) E. F. BERTAUT, Acta Cryst. 3, 14 (1950).
- 4) M. McKEEHAN et B. E. WARREN, J. Appl. Phys. 24, 52 (1953).
- 5) C. RUNGE, Theorie und Praxis der Reihen, G. J. Göschen, Leipzig (1904).
- 6) A. GUINIER, Théorie et Technique de la Radiocristallographie (2<sup>e</sup> Ed.), Dunod, Paris (1956).
- 7) A. R. STOKES, Proc. Phys. Soc. 61, 382 (1948).
- 8) E. F. BERTAUT, C. R. Acad. Sci. Paris 228, 492 (1949).
- 9) B. E. WARREN, Progr. Met. Phys. 8, 147 (1959).
- 10) C. WAGNER, Thèse, Université de Saarbrück (1957).
- 11) A. BRAUN, Revue de Métallurgie V 52, 676 (1955).
- 12) L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES, D. MICHELL et G. W. WEST, Proc. Roy. Soc. A 215, 507 (1952).
- 13) E. H. FAULKNER, Phil. Mag. 5, 519 (1960).
- 14) A. SEEGER, Theorie der Gitterfehlstellen, Hdb. Physik VII/1, 383 (1955).