



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

681857

**ISGMP**

INSTITUT SUPERIEUR DE GENIE MECANIQUE  
ET PRODUCTIQUE

**THESE**

Présentée à



UNIVERSITE DE METZ

PAR

**Hanane CHAOUNI BENABDALLAH**

Pour l'obtention du grade de :  
**DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ de METZ**

**SPECIALITE : SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**OPTION : Génie physique et Mécanique**

ETUDE DE L'ÉVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES  
COUCHES MINCES DE CUIVRE ET DE TELLURE DE BISMUTH EN  
FONCTION DES CONDITIONS D'ÉLECTRODÉPOSITION

Soutenue le 29 Juin 1995 devant le jury composé de:

*Président*

**J.M. LECUIRE**

*Professeur à l'Université de Metz*

*Directeur de thèse*

**J.J. HEIZMANN**

*Professeur à l'Université de Metz*

*Rapporteur*

**S. TOESCA**

*Professeur à l'Université de Reims*

*Rapporteur*

**M. PERNET**

*Professeur à l'Université de Grenoble*

*Directeur*

*Maitre de Conférences à LIUT de Metz*

*Examina*

*Maitre de Conférences à L'E.N.I. de Metz*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420907 2

# ISGMP

INSTITUT SUPERIEUR DE GENIE MECANIQUE  
ET PRODUCTIQUE

## THESE

Présentée à



UNIVERSITE DE METZ

PAR

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SCIENCES ET TECHNIQUES - METZ -	
N° Inv.	1995/115
Cote	S/M <sub>3</sub> 95/54
Loc.	Magasin
Cat.	

**Hanane CHAOUNI BENABDALLAH**

Pour l'obtention du grade de :  
**DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ de METZ**

**SPECIALITE : SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**OPTION : Génie physique et Mécanique**

**ETUDE DE L'ÉVOLUTION DE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES  
COUCHES MINCES DE CUIVRE ET DE TELLURE DE BISMUTH EN  
FONCTION DES CONDITIONS D'ÉLECTRODÉPOSITION**

Soutenue le 29 Juin 1995 devant le jury composé de:

*Président*

**J.M. LECUIRE**

*Professeur à l'Université de Metz*

*Directeur de thèse*

**J.J. HEIZMANN**

*Professeur à l'Université de Metz*

*Rapporteur*

**S. TOESCA**

*Professeur à l'Université de Reims*

*Rapporteur*

**M. PERNET**

*Professeur à l'Université de Grenoble*

*Directeur de thèse*

**J. BESSIERES**

*Maitre de Conférences à L'IUT de Metz*

*Examineur*

**A. VADON**

*Maitre de Conférences à L'E.N.I. de Metz*

## *Remerciements*

J'exprime ma gratitude, à Monsieur le Professeur J. J. HEIZMANN, Directeur du Laboratoire de Métallurgie Physique et Chimique pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, pour m'avoir accordée son temps et toute sa compétence avec une grande générosité tout au long des quatre années nécessaires à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur J. BESSIERES, Maître de Conférences à l'I.U.T. de Metz, pour ses conseils constants et le soutien efficace qu'il m'a accordé tout au long de ce travail, il a été à l'origine de ma première expérience dans l'enseignement supérieur, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes sincères remerciements vont à Messieurs S. TOESCA Professeur à l'Université de Reims et M. PERNET Professeur à l'Université de Grenoble d'avoir examiné mon travail et d'avoir été les rapporteurs.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs J.M. LECUIRE, Professeur à l'Université de Metz et A. VADON, Maître de Conférences à l'E.N.I de Metz qui m'ont fait l'honneur d'être membres de jury.

Je tiens à remercier Monsieur C. LARUELLE, Ingénieur, qui m'a beaucoup aidé dans la résolution des problèmes techniques et informatiques que j'ai rencontrés.

Je tiens à remercier Messieurs A. BESSIERES, Maître de Conférence à l'IUT de Metz, A. MODARESSI, Maître de Conférence à l'Université de Metz et A. Tidu, Maître de Conférence à l'E.N.I. de Metz pour leur aide et leur soutien tout au long de ces années passées au Laboratoire.

Je ne saurai oublier dans mes remerciements tous les membres du Laboratoire L.M.P.C., mes camarades, A. ABDELLAOUI, B. BOLLE, K.

GHAZOULI, L. JOLLY et F. MOREAU, pour leur aide et leur soutien amical.  
Mes sincères remerciements vont enfin à Madame B. KIELBASA, secrétaire,  
pour sa sympathie et son soutien.

Je ne saurais oublier, mon époux, Monsieur M. CHAOUI, pour son  
soutien tout au long de ces années. /

## *Sommaire*

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
 <b>Chapitre I:       GENERALITES SUR L'ELECTRODEPOSITION</b>	
<b>I.1/ Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2/ Processus de dépôt.....</b>	<b>4</b>
I.2.1/ Formation des germes.....	5
I.2.2/ Croissance des germes.....	8
<b>I.3/ Influence de différents paramètres sur la structure des dépôts.....</b>	<b>9</b>
I.3.1/ Influence de la température.....	9
I.3.2/ Influence de la densité de courant.....	9
I.3.3/ Influence de l'agitation.....	9
I.3.4/ Influence de la concentration de l'électrolyte.....	9
I.3.5/ Influence du métal de base.....	10
<b>I.4/ Orientation dans les dépôts ou épitaxie.....</b>	<b>10</b>
I.4.1/ Théorie de ROYER.....	10
I.4.2/ Théorie de FRANK et VANDER MERWE .....	11
I.4.3/ Théorie de BRUCK-ENGEL.....	11
I.4.4/ Modes de croissance.....	12
I.4.4.1/ Mode de FRANK et VANDER MERWE.....	12
I.4.4.2/ Mode de STRANSKI et KRASTANOV.....	12
I.4.4.3/ Mode de VOLMER et WEBER.....	12
<b>I.5/ Texture cristallographique.....</b>	<b>14</b>
I.5.1/ Les figures de pôles.....	15
I.5.2/ Goniométrie de texture.....	17
I.5.2.1/ Goniomètre de texture.....	17
I.5.2.2/ Principe de la mesure.....	18
I.5.3/ Corrections apportées aux figures de pôles.....	19
I.5.3.1/ Fond continu.....	19
I.5.3.2/ Standardisation.....	20
I.5.3.3/ Volume diffractant.....	21
I.5.4/ Analyse quantitative de la texture.....	23
I.5.4.1/ Domaine des axes de fibres.....	25
I.5.4.2/ Domaine des orientations.....	27
I.5.4.3/ Vecteur texture.....	28
Références bibliographiques du chapitre I.....	30

## **Chapitre II: DEPOT DE CUIVRE**

<b>II.1/ Introduction.....</b>	<b>31</b>
II.1.1/ Caractéristiques physiques du cuivre.....	31
II.1.2/ Utilisation.....	32
II.1.3/ Types de bains électrolytiques.....	32
<b>II.2/ Préparation des échantillons.....</b>	<b>33</b>
<b>II.3/ Conditions de dépôt.....</b>	<b>33</b>
II.3.1/ Dispositif expérimental.....	33
II.3.2/ Composition du bain.....	34
II.3.3/ Conditions de dépôt.....	35
II.3.4/ Calcul de l'épaisseur du dépôt.....	37
Mesure par poids.....	37
Mesure par diffraction des rayons X.....	37
Mesure par fluorescence X.....	41
<b>II.4/ Etude expérimentale.....</b>	<b>43</b>
II.4.1/ Dépôt de cuivre à différentes densités de courant.....	43
II.4.1.1/ Préparation des échantillons.....	43
II.4.1.2/ Etude aux rayons X.....	43
Diffractogrammes $\theta$ - $2\theta$ .....	43
Détermination de la grosseur de grain.....	44
Examen microscopique des dépôts.....	45
Texture cristallographique des dépôts.....	47
II.4.1.3/ Examen des figures de pôles.....	47
II.4.1.4/ Analyse quantitative de la texture.....	56
II.4.2/ Dépôt de cuivre à différentes densités de courant.....	59
II.4.2-1/ épaisseur croissante.....	59
II.4.2-2/ épaisseur décroissante.....	69
Examen microscopique des dépôts.....	75
II.4.3/ Correspondance entre les orientations et les formes d'équilibre des cristaux.....	77
II.4.4/ Résumé et conclusions.....	77
Références bibliographiques du chapitre II.....	79

## **Chapitre III: DEPOT DE TELLURE DE BISMUTH**

<b>III.1/ Introduction.....</b>	<b>80</b>
<b>III.2/ Caractéristiques du composé <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math>.....</b>	<b>80</b>
<b>III.3/ Conditions de dépôt.....</b>	<b>83</b>
III.3.1/ Dispositif expérimental.....	83
III.3.2/ Conditions de dépôt.....	86

<b>III.4/ Etude expérimentale.....</b>	<b>86</b>
III.4.1/ Etude aux Rayons X.....	86
a- variations de la texture avec l'épaisseur.....	87
b- variations de la texture avec la nature du support.....	95
c- variations de texture avec la densité de courant.....	99
d- variation de la texture avec la concentration de l'électrolyte....	100
III.4.2/ Stoechiométrie dans les dépôts $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	102
III.4.3/ Aspect micrographique des dépôts.....	103
<b>III.5/ Résumé et Conclusion.....</b>	<b>104</b>
Références bibliographiques du chapitre III.....	107

## **Chapitre IV: MORPHOLOGIE DU TELLURE DE BISMUTH**

<b>IV.1/ Introduction.....</b>	<b>108</b>
<b>IV.2/ Théorie de Hartman.....</b>	<b>108</b>
<b>IV.3/ Structure de tellure de bismuth.....</b>	<b>109</b>
<b>IV.4/ Recherche de PBC.....</b>	<b>114</b>
IV.4.1/ Direction des rangées denses.....	114
IV.4.2/ Détermination des couches de croissance.....	115
<b>IV.5/ Projection de la structure suivant la direction des rangées denses...117</b>	
IV.5.1/ Direction $[0\bar{1}1]$ .....	117
IV.5.2/ Direction $[\bar{2}11]$ .....	122
IV.5.3/ Direction $[001]$ .....	122
IV.5.4/ Direction $[\bar{1}11]$ .....	124
IV.5.5/ Direction $[0\bar{1}2]$ .....	124
<b>IV.6/ Détermination des types de faces.....</b>	<b>128</b>
<b>IV.7/ Résumé et conclusions.....</b>	<b>129</b>
Références bibliographiques du chapitre IV.....	130
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>131</b>

## **Introduction**

## Introduction

Les couches minces et plus généralement les revêtements ont une multitude d'applications fonctionnelles qui vont de l'optique (dépôts d'argent ou d'aluminium sur le verre) aux dépôts protecteurs (comme le zinc sur l'acier) en passant par la modification des propriétés mécaniques (un dépôt de cuivre ou de laiton dans le tréfilage de l'acier est utilisé comme lubrifiant des filières).

D'autres domaines d'applications des couches minces tels que la micro-électronique ont connu cette dernière décennie une essor considérable, celles-ci sont utilisées dans la fabrication de circuits intégrés.

Parmi la grande variété des méthodes de dépôts pour élaborer ces couches minces (CVD, PVD, déplacement chimique...), l'électrodéposition est très employée pour obtenir des épaisseurs de l'ordre du micron à plusieurs dizaines de microns, avec des vitesses de dépôt élevées.

Quelque soit le procédé de mise en oeuvre pour obtenir le dépôt, il existe des étapes très importantes; la germination, la coalescence des germes et la croissance de ceux-ci. Cette croissance cristalline conduit à un revêtement cristallisé dans lequel les cristallites sont plus ou moins orientés par rapport au substrat. Ces orientations préférentielles donneront au dépôt des caractéristiques physico-chimiques ou mécaniques pouvant être différentes.

Le développement de la texture durant la croissance du dépôt est fonction des processus de germination et de croissance /1/. Actuellement peu de travaux tentent de lier les textures observées aux conditions de germination et croissance qui varient en fonction des paramètres expérimentaux tels que les pressions de vapeur, la température, l'état de surface du substrat, etc.. . Pour les procédés électrolytiques certains paramètres spécifiques tels que la densité de courant, l'épaisseur, la composition et la concentration influent également sur la texture /2/.

Pour contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes d'électrodéposition, nous avons choisi d'étudier les dépôts de deux matériaux très différents; le cuivre (Cu) et le tellure de bismuth ( $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ ).

- Le cuivre car c'est un métal très employé pour la protection contre la corrosion, pour les liaisons interfaciales qu'il assure entre métal-polymère et pour ses propriétés lubrifiantes. Il a été montré /3/ que l'orientation  $\langle 111 \rangle$  du

cuire permet de diminuer les frictions entre l'outil et la matière à déformer et que les orientations  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 123 \rangle$  offrent une meilleure résistance à la corrosion.

- Le tellure de bismuth car c'est un composé qui présente des propriétés anisotropiques très importantes, son rendement thermoélectrique dépend de l'orientation cristallographique du dépôt /4/. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à étudier la texture de ce matériau en fonction de différents paramètres de dépôt.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons rappelé les mécanismes de l'électrodéposition et présenté la technique de diffraction des multi-figures de pôles que nous avons appliqué à l'étude de la texture des couches électrodéposées.

Les autres parties sont consacrées à l'étude quantitative de l'orientation des dépôts en utilisant la méthode vectorielle d'analyse de la fonction de distribution des orientations /5/. Des observations photographiques effectuées au microscope électronique nous permettrons de mieux comprendre la croissance des dépôts.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous avons cherché à prévoir à l'aide de la théorie de Hartman, déjà appliquée par lui-même pour le cubique à faces centrées /6/, la forme de croissance du tellure de bismuth. Cette étude nous montrera qu'il y a une corrélation entre les couches de croissances définies par cette théorie et les orientations de fibres observées.

---

/1/: D.B. Knorr et D.P. Tracy, International Conferences on Texture of Material ICOTOM 10, PP. 1443-1448, (1993).

/2/: I. Handreg et P. Klimanek, Materials Science Forum, Vol. 157-162, PP. 1405-1410, (1994).

/3/: H. Takechi, M. Matsuo, K. Kawasaki, T. Tamura: Sixth International Conferences on Texture of Material ICOTOM 6, TOKYO, PP. 209-222, (1981).

/4/: J. P. Fleurial, thèse à l'I. N. P. L. (1988).

/5/: A. Vadon, Thèse d'état, Univ. Metz, (1981).

/6/: P. Hartman, Crystal growth, Elsevier, PP. 376, (1973).

## **Chapitre I:**

# **GENERALITES SUR L'ELECTRODEPOSITION**

### **I.1/ Introduction**

### **I.2/ Processus de dépôt**

I.2.1/ Formation des germes

I.2.2/ Croissance des germes

### **I.3/ Influence de différents paramètres sur la structure des dépôts**

I.3.1/ Influence de la température

I.3.2/ Influence de la densité de courant

I.3.3/ Influence de l'agitation

I.3.4/ Influence de la concentration de l'électrolyte

I.3.5/ Influence du métal de base

### **I.4/ Orientation dans les dépôts ou épitaxie**

I.4.1/ Théorie de ROYER

I.4.2/ Théorie de FRANK et VANDER MERWE

I.4.3/ Théorie de BRUCK-ENGEL

I.4.4/ Modes de croissance

I.4.4.1/ Mode de FRANK et VANDER MERWE

I.4.4.2/ Mode de STRANSKI et KRASTANOV

I.4.4.3/ Mode de VOLMER et WEBER

### **I.5/ Texture cristallographique**

I.5.1/ Les figures de pôles

I.5.2/ Goniométrie de texture

I.5.2.1/ Goniomètre de texture

I.5.2.2/ Principe de la mesure

I.5.3/ Corrections apportées aux figures de pôles

I.5.3.1/ Fond continu

I.5.3.2/ Standardisation

I.5.3.3/ Volume diffractant

I.5.4/ Analyse quantitative de la texture

I.5.4.1/ Domaine des axes de fibres

I.5.4.2/ Domaine des orientations

I.5.4.3/ Vecteur texture

## **CHAPITRE I: GENERALITES SUR L'ELECTRODEPOSITION**

### **I.1\ Introduction**

L'électrodéposition est définie comme étant la production de dépôts métalliques sur des substrats sous l'action d'un courant électrique. Elle a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont:

- la résistance à la corrosion
- la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement
- l'aspect de surface: brillant ou mat, lisse ou rugueux, poreux

Le type de dépôt dépend des caractéristiques structurales de celui-ci (orientation et arrangement des cristaux), de ses rapports avec le support métallique et des conditions particulières d'électrolyse (densité de courant, concentration de l'électrolyte, agitation, température...).

Selon Milazzo /1/, l'électrodéposition du métal peut s'effectuer suivant quatre types principaux de structure:

1. Cristaux simples ou agrégats cristallins, isolés, bien développés et souvent orientés suivant les lignes de courant.
2. Dépôts orientés à partir de la base, faisant suite aux cristaux du support.
3. Dépôts orientés par le champ électrique sous forme de fibres fines parallèles aux lignes de courant.
4. Dépôts non orientés à structure inorganisée.

Le dépôt cathodique des métaux se déposant à faible surtension ou métaux normaux (par exemple Pb, Ti, Cd) est du type 1, celui des métaux se déposant à grande surtension appelés métaux inertes (par exemple Co, Fe, Ni) est du type 3 ou 4, les métaux intermédiaires (par exemple Zn, Bi, Cu) cristallisent sous forme de dépôts du type 2 ou 3.

- Le principe du dépôt électrolytique est le suivant: lorsque deux électrodes sont plongées dans une solution de sels simples ou complexes acides ou basiques, et quand elles sont connectées aux pôles d'une source de courant, le

courant passe à travers la solution. Des réactions se produisent aux électrodes métalliques (réactions d'oxydoréduction).

La région interphase métal-électrolyte, définie par la zone qui sépare les deux phases, solide (la cathode) et liquide (l'électrolyte), peut se présenter selon le schéma de la figure I. 1.

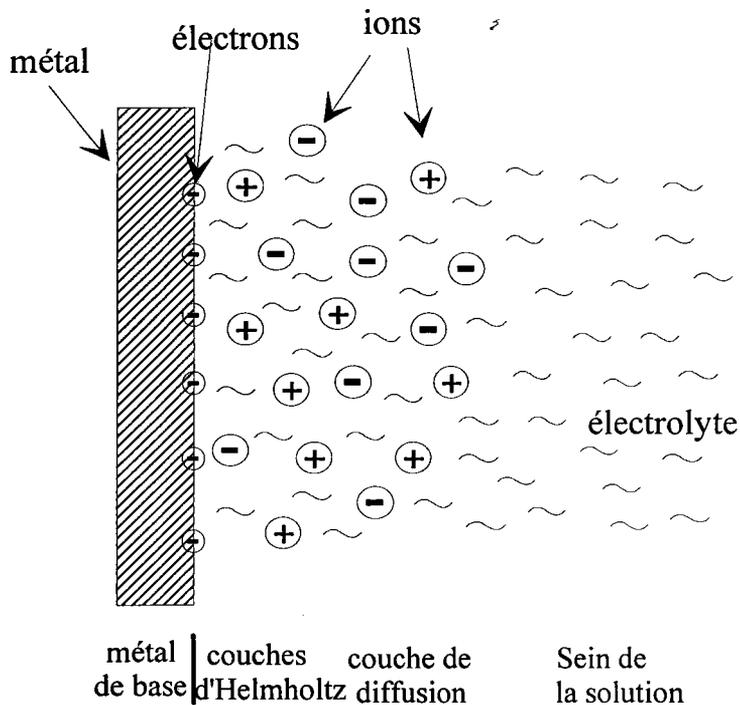


Figure I. 1: représentation de la région interphase métal-électrolyte

### I.2\ Processus de dépôt

Le dépôt électrolytique d'un métal se produit lorsque l'électrode sur laquelle on désire faire le dépôt est polarisée cathodiquement, de façon à ce que la tension électrode-électrolyte soit légèrement plus négative que le potentiel de décharge de l'ion métallique.

Le processus de dépôt cathodique est lié à un processus de cristallisation qui s'effectue suivant deux étapes indépendantes l'une de l'autre:

1- La formation des germes provenant de la décharge des ions sur la cathode. Dans cette phase on distingue:

- le transport de matière des ions à l'électrode.
- le transfert de charge.
- la diffusion superficielle des ad-atomes ou atomes adsorbés.
- la nucléation des cristallites.

## 2- La croissance et le développement des germes pour former des cristaux.

La vitesse de ces deux étapes a une influence sur la morphologie du dépôt. En effet, si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de formation, le dépôt se présente sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de grains de cristaux très fins.

### I.2.1\ Formation des germes

Sous l'influence du potentiel appliqué, lors de l'électrolyse, la surface métallique qui forme la cathode, constituée d'un réseau d'ions positifs et d'électrons libres, va présenter un excès d'électrons, et les cations métalliques de l'électrolyte vont donc migrer vers la cathode. Cet apport des ions vers la cathode est appelé transport de masse. Il existe trois modes de transport de masse:

#### \* migration

Le déplacement des ions métalliques sous l'influence du champ électrique appliqué s'appelle la migration.

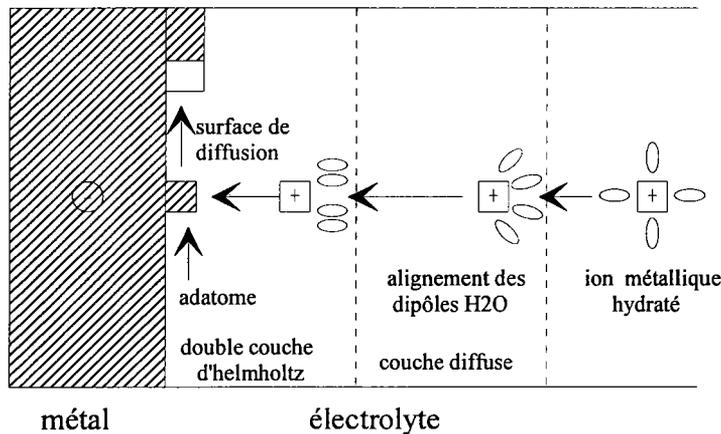
#### \* convection

Elle peut être forcée si une agitation est créée, ou naturelle en raison des différences de densité et de température qui engendrent un mouvement de la solution le long de l'électrode.

#### \* diffusion

Les modifications de concentration de la solution électrolytique, au niveau de l'électrode, en raison du passage du courant électrique, entraîne une variation de potentiel chimique. Le déplacement des particules sous l'action de ce gradient de potentiel chimique est appelé la diffusion.

Dans la zone de contact des deux phases électrolyte-électrode, les ions métalliques hydratés entrent dans la couche de diffusion, dans laquelle leur vitesse de migration est déterminée par le gradient de concentration. Il se produit alors un arrangement des molécules d'eau qui occupent généralement presque entièrement la première rangée la plus proche de l'électrode et qui, par suite de l'excès de charges négatives de la cathode, ont tendance à s'orienter (voir fig. I.2).



○ : H<sub>2</sub>O

Figure I. 2: représentation du mécanisme de dépôt cathodique

Le transfert de charge lors du processus de dépôt cathodique passe par les étapes suivantes:

\* déshydratation de l'ion ou perte des molécules d'eau. En effet, pour qu'un ion de la solution puisse s'intégrer au réseau métallique de la cathode, il doit d'abord traverser la couche diffuse puis entrer dans la couche externe de la double couche fixe. Il est ensuite débarrassé d'une partie de son enveloppe hydratante.

\* neutralisation de l'espèce ionique par saut d'un ou de plusieurs électrons du métal suivant la réaction:  $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$

\* fixation de l'atome sur un centre actif et réunion d'un certain nombre de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation. A partir de ces germes il y a élaboration de l'édifice cristallin.

Le lieu des centres des ions adsorbés à la surface de la cathode définit le plan interne d'Helmholtz, celui des centres des ions hydratés les plus proches de l'électrode définit un plan parallèle à la cathode appelé plan externe d'Helmholtz. Ce modèle correspond à la définition de la double couche donnée par le Rapport de la Commission de Nomenclature /2/. La double couche est formée de la couche de transfert ou couche d'Helmholtz et de la couche diffuse.

\* La couche de transfert a les propriétés d'une couche d'adsorption dans laquelle les électrons prennent part aux réactions d'électrodes.

\* La couche diffuse est la partie de la solution dans laquelle il existe en chaque point une densité de charge non nulle et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique non nuls. Elle s'étend du plan externe d'Helmholtz jusqu'à la limite de la couche de diffusion. C'est une partie de l'électrolyte dans laquelle la densité de charge est pratiquement nulle en chaque point et les gradients de potentiels beaucoup plus faibles que dans la couche diffuse.

Le passage des adions déchargés dans l'état cristallin est la dernière étape de la série des processus de l'électrodéposition, et consiste en un phénomène de diffusion en surface. En effet, ces adions non encore liés fortement au métal, peuvent se déplacer en surface avant de s'incorporer définitivement au réseau cristallin en différents sites de croissance (figure I. 3):

C'est lorsque l'adion se positionne sur le plan et qu'il est entouré d'un nombre maximum de molécules d'eau que la probabilité d'adsorption sur un tel site est la plus importante:

- d'une part, parce que le nombre de ces sites est plus élevé que le nombre de sites en position coin, marche ou trou.

- d'autre part, parce que c'est dans cette configuration que l'énergie d'activation sera minimum puisque c'est celle qui demande la plus faible déformation de l'enveloppe hydratante.

L'ion métallique, une fois adsorbé diffuse aléatoirement en surface, jusqu'à ce qu'il atteigne une marche puis un cran, etc.. Il se débarrasse à chaque

fois d'une molécule d'eau et finit ensuite par s'intégrer au réseau cristallin de la cathode.

Les adions peuvent aussi se grouper par paquets formant des agrégats atomiques (clusters).

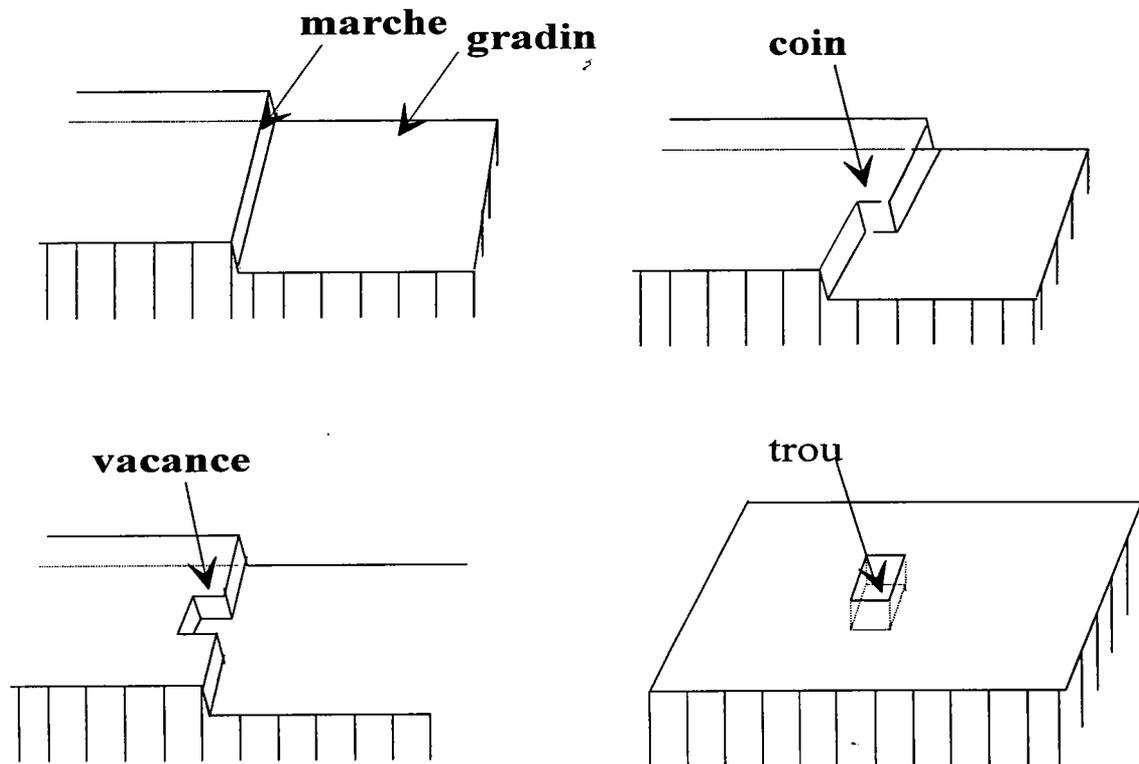


Figure I. 3: les différents sites de croissance d'un réseau cristallin

### I.2.2\ Croissance des germes

La décharge des ions s'effectue préférentiellement sur les surfaces supérieures des premiers germes. Ceci a pour conséquence une élimination rapide des ions en réserve dans la couche de diffusion, ce qui entraîne un ralentissement dans la formation de nouveaux germes. Un arrêt du développement des germes dans la direction de l'épaisseur permet à ceux-ci de croître alors latéralement par diffusion des adions sur la surface, jusqu'à ce que la couche de diffusion s'enrichisse à nouveau en cations.

### **I.3\ Influence de différents paramètres sur la structure des dépôts**

Beaucoup de paramètres sont, a priori, susceptibles d'influencer la structure des dépôts métalliques par leur effet sur la vitesse de formation des deux phases de l'électrocristallisation; formation et croissance des germes. En général les dépôts microcristallins sont favorisés par les conditions permettant la formation de nouveaux germes, tandis que les dépôts de cristaux grossiers sont facilités par des conditions favorisant l'extension de la couche de croissance.

#### **I.3.1\ Influence de la température**

L'élévation de la température produit deux effets opposés sur la structure du dépôt. Elle entraîne un accroissement de la vitesse de diffusion, s'opposant à l'épuisement de la couche de diffusion favorisant ainsi une structure à grains fins, et une diminution de la surtension, donc de la polarisation cathodique. Or, les dépôts fins sont toujours accompagnés d'une polarisation élevée. C'est donc un dépôt à gros grains qui aurait tendance à se former aux températures élevées (en général, aux températures moyennes, c'est la première action qui l'emporte, alors qu'aux températures élevées, la seconde prédomine).

#### **I.3.2\ Influence de la densité de courant**

Une augmentation de la densité de courant facilite la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface. Elle provoque également une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. Par ailleurs la polarisation cathodique augmente, et de ce fait les grains cristallins du dépôt sont plus fins. Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur (valeur du courant limite, pour le cuivre cette valeur est égale à  $8\text{A}/\text{dm}^2$ ) la taille des grains ne diminue plus et généralement dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux et souvent peu adhérent à la cathode.

#### **I.3.3\ Influence de l'agitation**

L'agitation du bain électrolytique agit dans le même sens que l'accroissement de la température en facilitant la diffusion des ions et en s'opposant à l'épuisement de la couche de diffusion.

Lors de l'électrolyse, l'agitation provoque le départ des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt et qui sont une source de piqûres.

### **1.3.4\ Influence de la concentration de l'électrolyte**

Une augmentation de concentration de la solution entraîne une élévation du nombre de cations dans la couche de diffusion; la vitesse de formation des germes est alors supérieure à la vitesse de développement des cristaux. Le dépôt évolue vers une structure à grains fins.

### **1.3.5\ Influence du métal de base**

Sur des surfaces métalliques ayant des orientations définies, les dépôts électrolytiques ont la même orientation que le substrat, mais lorsque l'épaisseur augmente, les orientations propres au dépôt se développent. Il a été montré que l'influence du substrat sur les orientations cristallines cesse lorsque l'épaisseur de celui-ci est d'environ 1000Å. Au delà, les orientations dépendent seulement des conditions de dépôt /3/. Nous avons également observé une influence du substrat sur la texture des dépôts.

L'épaisseur du dépôt au dessus duquel l'influence du substrat peut être négligé dépend également de la taille des grains. Plus les cristaux sont petits, plus vite cessera la croissance épitaxiale.

## **1.4\ Orientation dans les dépôts ou épitaxie**

L'étude des relations d'orientation mutuelle de deux substances cristallines, désignée sous le terme d'épitaxie, a été l'objet d'une quantité considérable de travaux depuis au moins 1836 alors que le terme d'épitaxie n'a été introduit qu'en 1928 par Royer /4/. Plusieurs théories ont été proposées pour connaître la cause d'apparition de ce phénomène;

### **1.4.1\ Théorie de ROYER**

D'après Royer, trois règles sont nécessaires pour qu'il y ait épitaxie:

- \* le substrat et le dépôt doivent avoir le même type de liaisons.
- \* qu'il existe dans les deux réseaux des mailles de même forme et ayant sensiblement les mêmes dimensions.

\* les atomes du cristal déposé doivent occuper les places qu'auraient occupées les atomes du substrat si celui ci avait continué à croître.

#### I.4.2\ Théorie de FRANK et VANDER MERWE /5/

Cette théorie proposée en 1949, fait intervenir le désaccord paramétrique qui est déterminé par le rapport  $\frac{b-a}{a}$ .

où: - a est l'espacement entre deux atomes du substrat

- b est l'espacement entre deux atomes du dépôt selon une rangée parallèle à la rangée des atomes du substrat.

Plus le désaccord paramétrique est faible, plus le dépôt est contraint à concorder avec le substrat.

#### I.4.3\ Théorie de BRUCK-ENGEL /6.7/

D'après Bruck /6/, qui a étudié la croissance épitaxiale des métaux sur les halogénures alcalins, les distances entre les atomes du métal et les ions halogènes doivent être minimales pour qu'il y ait épitaxie.

Vingt ans plus tard, Engel /7/ a expliqué que l'orientation dominante est celle pour laquelle les forces attractives sont maximales.

Bauer /8/ a montré qu'il était possible de distinguer le caractère bidimensionnel ou tridimensionnel de la croissance par comparaison des enthalpies libres de surface du dépôt  $\sigma_A$ , du substrat  $\sigma_B$ , de l'interface  $\sigma_{AB}$  et de l'enthalpie libre d'adhésion  $\beta$  qui désigne le travail nécessaire pour séparer A de B.

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \beta$$

La germination est 3D si :  $\beta < 2\sigma_A$  ou  $\sigma_B - \sigma_{AB} < \sigma_A$

La germination est 2D si :  $\beta > 2\sigma_A$  ou  $\sigma_B - \sigma_{AB} \geq \sigma_A$

Bauer a établi à partir de ces facteurs thermodynamiques, une classification des processus ou modes de croissance:

#### I.4.4\ Modes de croissance /8/

##### I.4.4.1/ mode de FRANK et VANDER MERWE

Le mode de Frank et Vander Merwe correspond au cas où la croissance s'effectue par monocouches successives. Ce mode de croissance se produit dans les systèmes où les composantes mutuelles substrat-dépôt sont solubles, ayant des grandes forces d'interaction entre les atomes des deux réseaux cristallins.

##### I.4.4.2 \ mode de STRANSKI et KRASTANOV

Ce mode de croissance correspond au cas où s'établit en premier une croissance bidimensionnelle suivie de la formation de cristallites 3D.

##### I.4.4.3 \ mode de VOLMER et WEBER

Le mode de Volmer et Weber correspond au cas où la croissance s'effectue sous forme de cristallites 3D dès le début de la nucléation. Ce mode se produit dans les systèmes où les composantes mutuelles sont insolubles ayant des interactions attractives faibles. Masaharu et al /9/ ont étudié les relations d'épitaxie entre les dépôts de cuivre et les supports de fer  $\alpha$ . Il a montré que le cuivre croît sur le fer sous forme d'îlots individuels c'est à dire selon le mode de croissance de Volmer et Weber.

L'influence des conditions de dépôt a été étudiée pour les applications industrielles dans le but d'améliorer certaines qualités de dépôts telles que, l'adhérence, le brillant, le pouvoir couvrant, le pouvoir de répartition. Martin a étudié l'influence des conditions d'électrolyse sur la croissance épitaxique /10/ et montre que la variation de la densité de courant peut entraîner des changements d'orientation suivant différents plans cristallographiques.

Pangarov /3/ s'est basé sur le travail de formation  $W_{hkl}$  des noyaux bidimensionnels pour classer l'ordre préférentiel suivant lequel les orientations cristallographiques devraient se manifester en fonction de la surtension de déposition.

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{2 \cdot F}{N} (\varphi - \varphi_0) - A_{hkl}}$$

où  $(hkl)$  est le plan du réseau cristallin,  $F$  le nombre de Faraday,  $N$  le nombre d'Avogadro,  $\varphi$  le potentiel d'électrode pour une densité de courant donnée,  $\varphi_0$  le potentiel d'équilibre de l'électrode et  $A_{hkl}$  et  $B_{hkl}$  sont des constantes qui dépendent du travail nécessaire pour rompre les liaisons entre les atomes dans le réseau cristallin.

A partir de cette expression, nous pouvons constater que le travail de formation d'un germe dépend de la surtension:  $\eta = \varphi - \varphi_0$

Plus le travail  $W_{hkl}$  est faible plus l'apparition d'un germe d'orientation  $(hkl)$  est favorable.

La figure I. 4 donne la variation du travail  $W_{hkl}$  en fonction de la surtension pour le réseau cubique à faces centrées ( d'après Pangarov /3/). En utilisant cette courbe, il serait donc possible de prévoir les axes d'orientations si les conditions de dépôt sont connues. Ainsi dans le cas du C.F.C., pour des valeurs de surtension élevées, l'orientation préférentielle doit être le long de l'axe  $[110]$ .

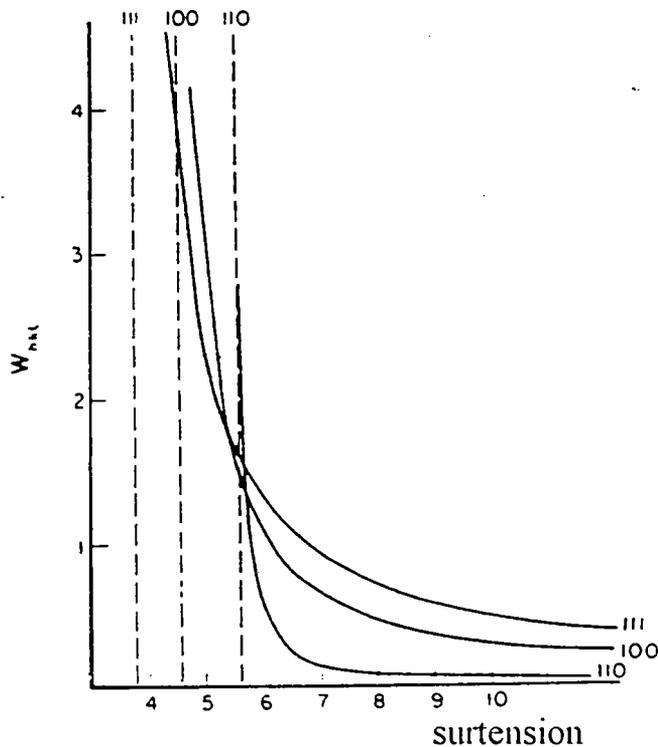


Figure I. 4: courbe donnant le travail  $W_{hkl}$  en fonction de la surtension pour un réseau C.F.C.(d'après Pangarov)

Ces résultats sont en désaccord avec ceux trouvés par Knorr /11/. Selon cet auteur, c'est le plan atomique le plus dense qui tend à être parallèle au substrat quand la surtension augmente. Ainsi dans le cas des C.F.C., l'ordre prédit de l'orientation des cristallites est (110), (100) et (111) quand la surtension augmente.

### I.5\ Texture cristallographique

Les échantillons métalliques doivent présenter des propriétés physiques, notamment mécaniques, bien précises qui dépendent de leur utilisation ultérieure. Le résultat des mesures de ces propriétés peut varier en fonction de l'endroit étudié, l'échantillon est alors dit *hétérogène*. Lorsque la mesure varie en fonction de la direction sollicitée, l'échantillon est dit *anisotrope*.

L'anisotropie dépend généralement de deux familles de paramètres:

- \* ceux liés aux propriétés des cristallites (nature du cristallite, forme du réseau...).
- \* ceux caractérisant le milieu polycristallin (dimension des cristallites, orientation des cristallites, joints de grains, contraintes internes....).

Lorsqu'un échantillon a une répartition non aléatoire des orientations de ses cristallites, on dit qu'il présente une *texture cristallographique*.

La texture représente les orientations cristallographiques que prennent les grains d'un métal dans des conditions données. La position des grains est généralement repérée par rapport à un repère lié à l'échantillon (DL, DT, DN) où DL est la direction de laminage, DT la direction transverse et DN la direction normale.

La figure I. 5, montre quelques exemples d'orientations de cristallites d'un matériau cristallin.

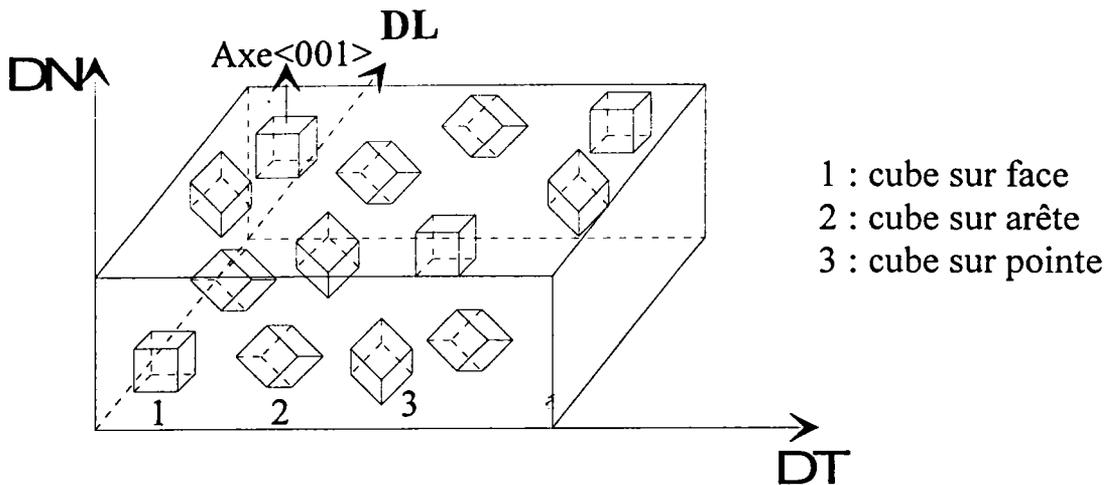


Figure I. 5: répartition des cristallites d'un échantillon.

Déterminer la texture d'un échantillon consiste donc à évaluer les orientations cristallographiques préférentielles des grains qui le composent. Dans cette étude nous avons utilisé:

- \* La mesure de figures de pôles expérimentales,
- \* L'analyse quantitative de cette texture.

### I.5.1\ Les figures de pôles

L'analyse de la texture passe par la détermination de figures de pôles qui donnent la densité des pôles  $(hkl)$  en fonction de leur orientation par rapport à l'échantillon. La sphère des pôles est une surface sphérique de rayon égal à l'unité, sur laquelle est matérialisé, par un point P, son intersection avec la direction  $\vec{n}_{(hkl)}$  considérée ( $\vec{n}_{(hkl)}$  étant la normale au plan  $(hkl)$ ) ( fig. I. 6).

On appelle figure de pôles (F.D.P.) la projection stéréographique de l'ensemble des normales à une famille donnée de plans réticulaires  $\{hkl\}$ , de tous les grains d'un échantillon, projeté dans un plan de référence. Elle permet de visualiser le point d'intersection P' entre la droite reliant le point P au pôle Sud (S) de la sphère des pôles et le plan équatorial ( $\Pi$ ).

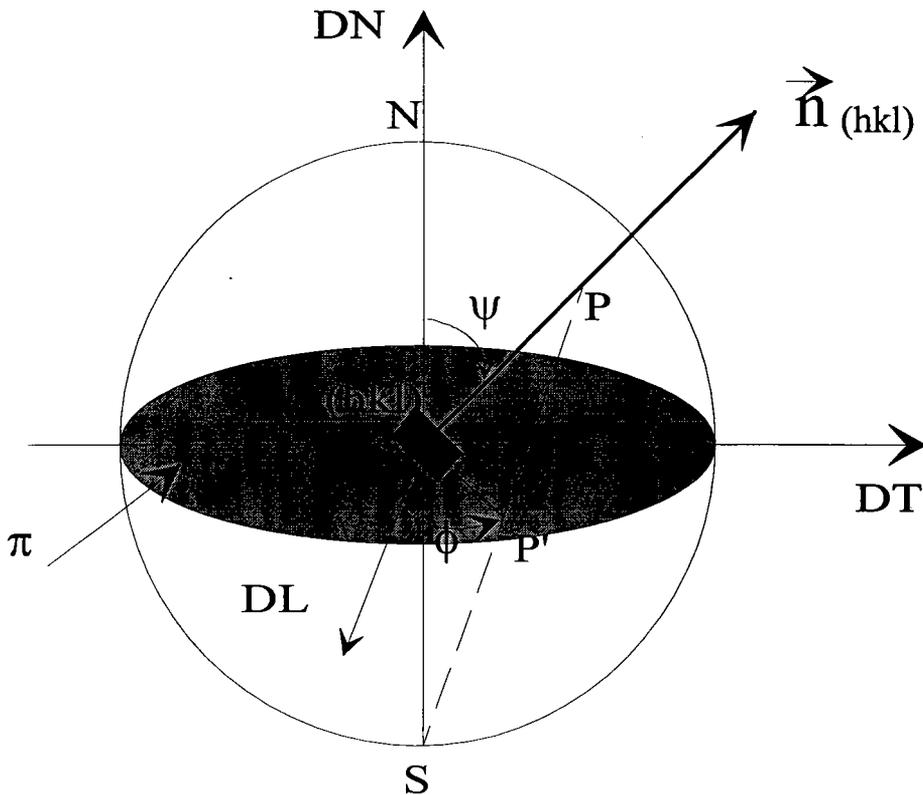


Figure I. 6: Sphère des pôles

Une figure de pôles comporte des lignes de niveaux qui relient les points possédant une même intensité, c'est à dire les orientations suivant lesquelles la densité des plans (hkl) est identique.

Pour obtenir un balayage complet de la F.D.P., l'échantillon effectue deux rotations simultanées autour de deux axes perpendiculaires:

- \* une rotation de déclinaison d'angle psi ( $\psi$ ) autour d'un axe appartenant à la surface de l'échantillon.  $\psi$  détermine l'angle mesuré à partir de la direction normale (DN), et varie de 0 à 90°

- \* une rotation azimutale d'angle phi ( $\varphi$ ) autour de l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon.  $\varphi$  détermine l'angle mesuré à partir de la direction de laminage (DL), et varie de 0 à 360°.

La position de chaque normale  $\vec{n}(hkl)$  est alors définie par les coordonnées ( $\psi, \varphi$ ).

I.5.2\ Goniométrie de texture

Les F.D.P. sont obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre de texture dont nous décrivons brièvement le principe ainsi que les différentes corrections qu'il faut apporter après une mesure.

I.5.2.1/ Goniomètre de texture

Un goniomètre de texture est généralement un goniomètre à quatre cercles dont les axes de rotation sont concourants (figure I. 7).

- Les axes  $\theta$  (variation de l'angle de Bragg) et  $\omega$  (rotation du goniomètre) sont perpendiculaires au plan d'incidence des rayons X.
- L'axe  $\psi$  appartient au plan d'incidence et à la surface de l'échantillon.
- L'axe  $\phi$  est perpendiculaire à la surface de l'échantillon (donc à  $\psi$ ).

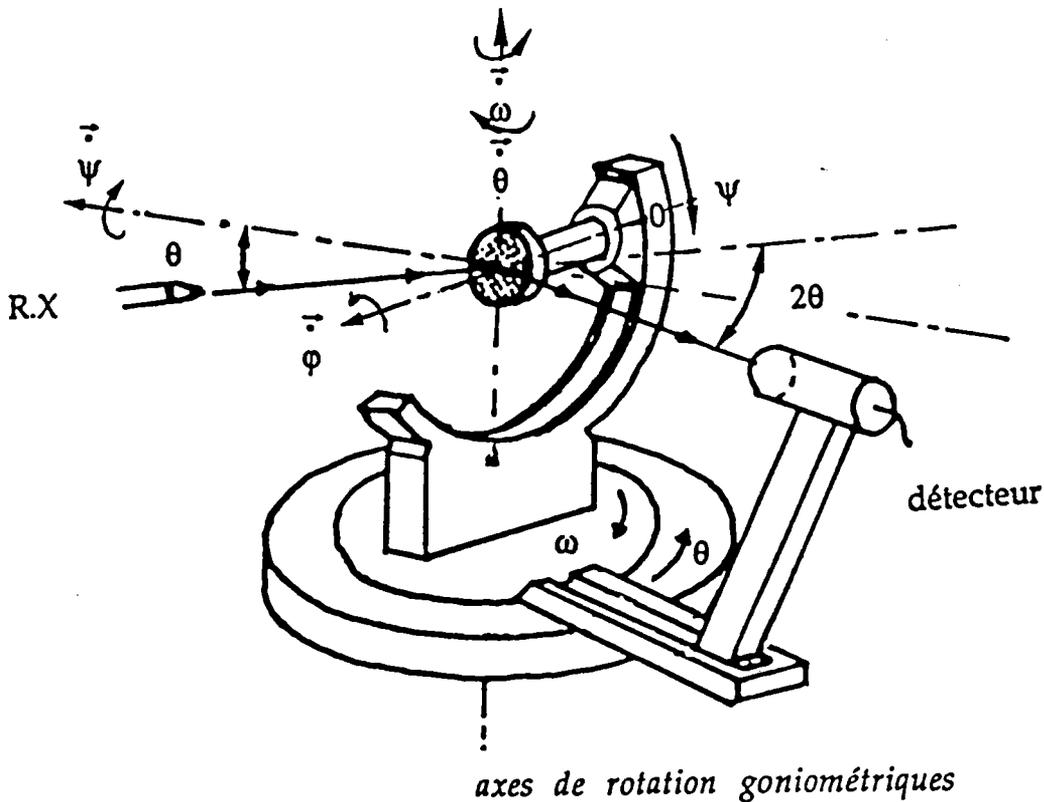


Figure I. 7: Axes de rotation goniométriques.

Pour déterminer la texture, nous avons utilisé un goniomètre réalisé au laboratoire /12/, permettant d'enregistrer simultanément plusieurs figures de pôles (M.F.D.P.). Cet appareil permet un grand nombre d'applications comme par exemple, l'analyse des couches minces, l'acquisition des diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$ , l'analyse de phases et principalement, la texture cristallographique à partir des multi-figures de pôles.

La source de rayons X est un tube à anticathode de fer ( $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$ ), les rayons diffractés par l'échantillon sont captés par un détecteur courbe à localisation spatiale (INEL CPS120), qui comporte 4096 canaux régulièrement répartis sur un angle de  $120^\circ$ .

### I.5.2.2/ Principe de la mesure

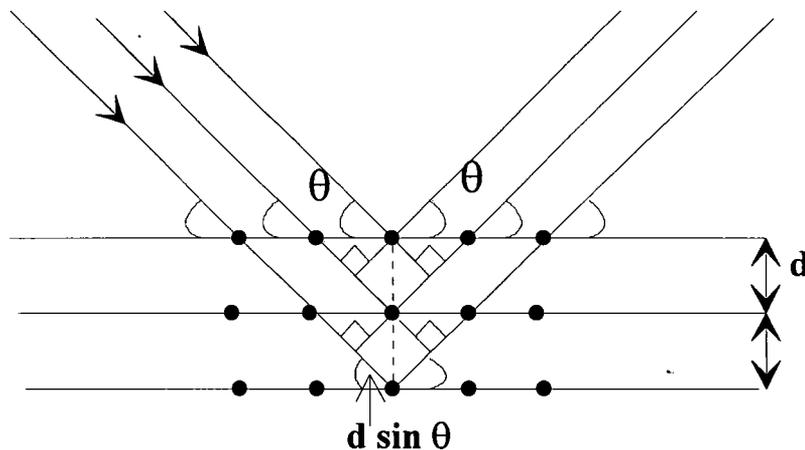


Figure I. 8: Illustration de la loi de Bragg

Quand un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques tombe sur un cristal, il est diffracté par une famille de plans cristallographiques  $\{hkl\}$  si la différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans cristallographiques parallèles est égale à un nombre entier de longueur d'onde (figure. I. 8), c'est à dire si l'angle  $\theta$  formé par le faisceau incident et un plan cristallographique satisfait à la relation de Bragg:

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

- d : distance entre deux plans cristallographiques d'une même famille,  
 $\theta$  : angle de Bragg,  
 n : nombre entier,  
 $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau.

Les faisceaux diffractés sont sur un cône d'angle au sommet égal à  $2\theta$ , appelé cône de Debye (fig. I. 9).

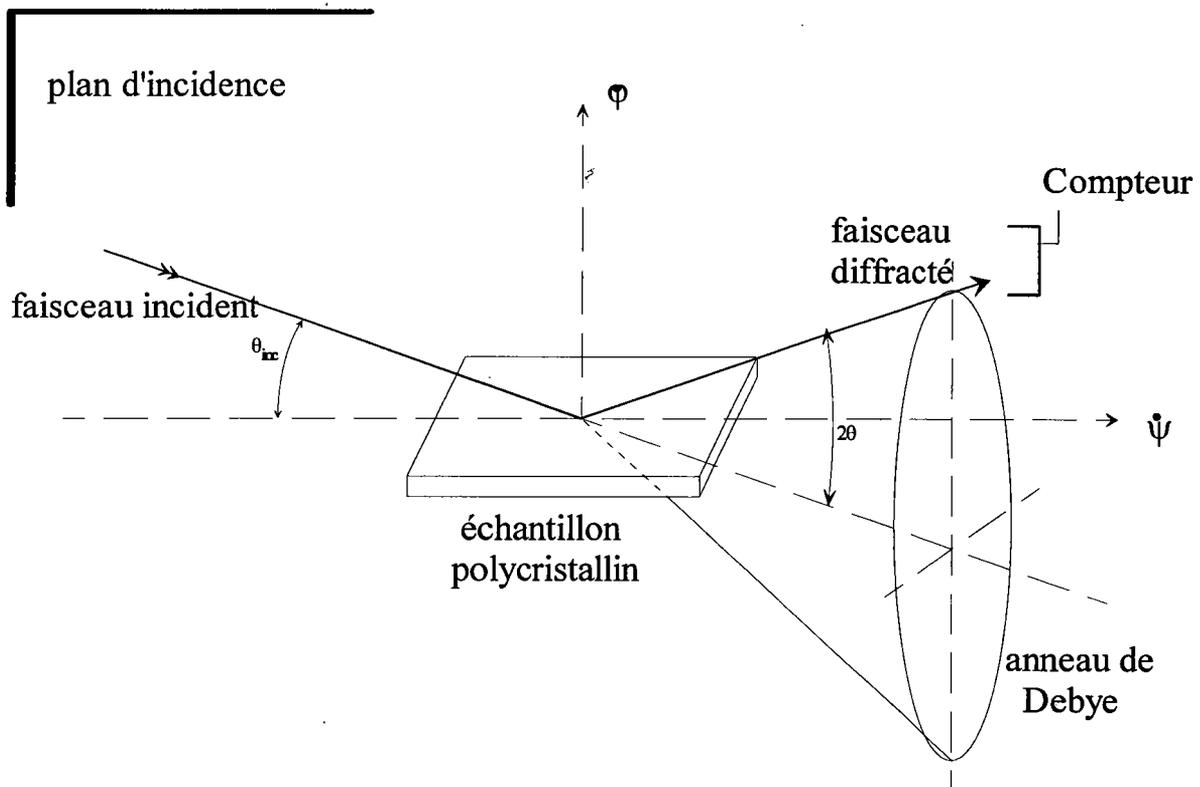


Figure I. 9: principe de la détermination de la figure de pôles par diffraction des rayons X

### I.5.3\ Corrections apportées aux figures de pôles

#### I.5.3.1/ fond continu

Lors de la mesure par rayons X, le signal enregistré est composé du signal provenant du matériau lui-même et d'un signal parasite, le fond continu. Celui-ci a de multiples origines: réflexions parasites, fluorescence du matériau analysé, diffusion des faisceaux incidents et diffractés dans l'air, bruit de fond instrumental... .

La détermination du fond continu est réalisée pour chaque figure de pôles en chaque position  $(\psi, \phi)$  de l'échantillon, en effectuant une mesure de part et d'autre du pic de diffraction de la famille de plans  $\{hkl\}$  visée. Deux zones de bruit de fond indiquent en permanence sa valeur à gauche et à droite du pic

choisi (figure I. 10). Une droite reliant ces deux zones est alors tracée pour définir la valeur du bruit de fond ( $I_{\text{bdf}}$ ) sous le pic. Par soustraction, nous pouvons donc déterminer l'intensité intégrée réelle du faisceau diffracté sous le pic ( $I_{\text{hkl}}$ ).

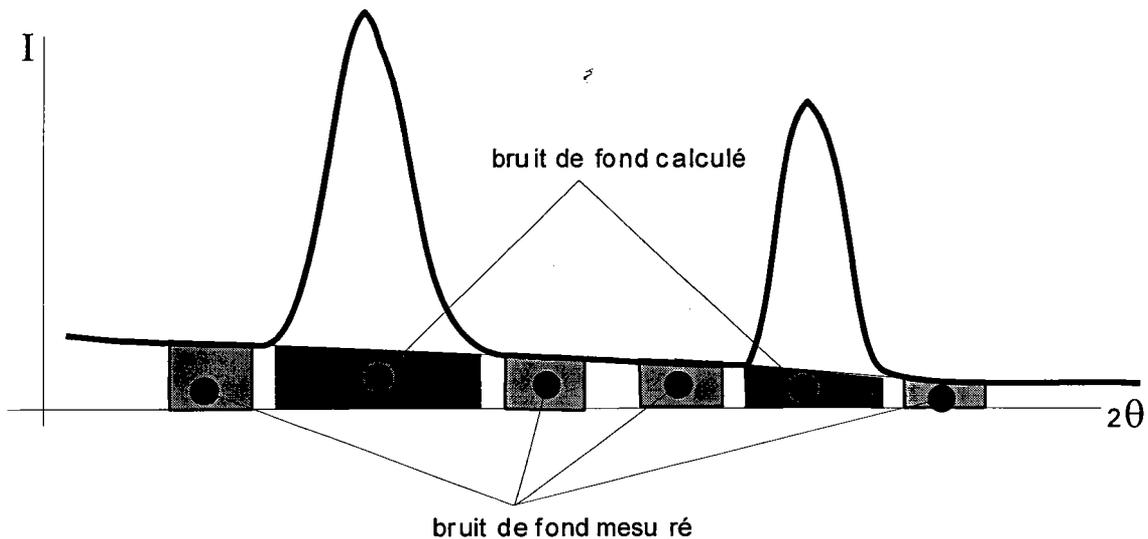


Figure I. 10: méthode expérimentale de correction du bruit de fond.

### I.5.3.2/ La standardisation

Le compteur courbe utilisé pour nos mesures peut être considéré comme un ensemble de plusieurs compteurs situés dans le plan d'incidence. Choisissons deux d'entre eux,  $C_1$  et  $C_2$  recevant deux raies de diffraction situées respectivement aux angles  $2\theta_1$  et  $2\theta_2$  par rapport au prolongement du faisceau incident. Le premier compteur  $C_1$  qui est en position de Bragg Brentano (angle d'incidence = angle de réflexion =  $\theta$ ) détecte les plans  $(h_1, k_1, l_1)$  dont les normales  $[h_1 k_1 l_1]^*$  sont situées sur un cône d'ouverture  $\psi_1$  tangent au plan d'incidence. L'intensité recueillie par le compteur  $C_2$  provient des plans  $(h_2, k_2, l_2)$  qui ne sont pas en position de Bragg Brentano et dont les normales  $[h_2, k_2, l_2]^*$  sont sur un cône d'ouverture  $\psi_2 \neq \psi_1$ , lorsque l'on tourne autour de la normale à l'échantillon OZ (fig. I. 11).

Au cours de la rotation de déclinaison  $\psi$ , l'angle  $\psi_2$  ne fera que croître à partir de sa valeur minimale  $\omega = \theta_1 - \theta_2$  (lorsque  $\psi = 0$ ), ce qui conduit à une zone aveugle de rayon  $\omega$  au centre de la figure de pôles mesurée par le compteur  $C_2$ .

Parmi les figures de pôles enregistrées simultanément, une seule figure est en position de Bragg-Brentano. Pour les figures mesurées en dehors de ces conditions, une correction appelée au laboratoire "standardisation" est donc nécessaire. Cette correction permet de passer de ces figures à des figures corrigées, c'est à dire, identiques à celles qui auraient été obtenues si elles avaient été mesurées en position de Bragg Brentano.

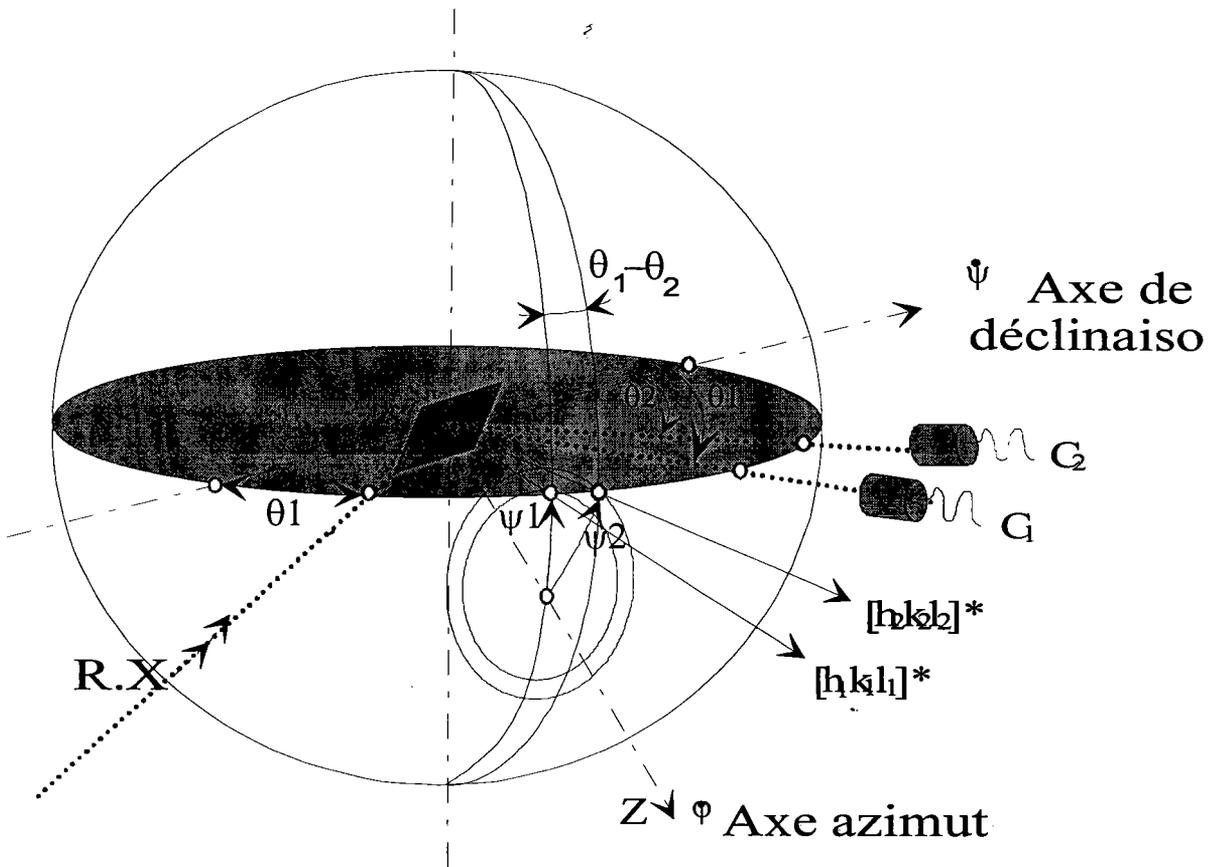


Figure I. 11: Géométrie de diffraction permettant l'obtention des figures de pôles.

**I.5.3.3/ Le volume diffractant**

Pendant la mesure de la figure de pôle, l'échantillon subissant une déclinaison, la zone irradiée devient de plus en plus importante et l'intensité recueillie sera plus élevée car proportionnelle au volume irradié (fig. I. 12).

$$I(\psi, \varphi) = i \int_{V_{\psi\varphi}} e^{-\mu} d\psi\varphi = i.V_{d(\psi\varphi)}$$

où  $V_{d(\psi\varphi)}$  est le volume diffractant.

Pour étudier les propriétés des matériaux, il est essentiel que ce volume soit constant de manière à ce que les mesures d'intensité ne soient pas affectées par cette variation.

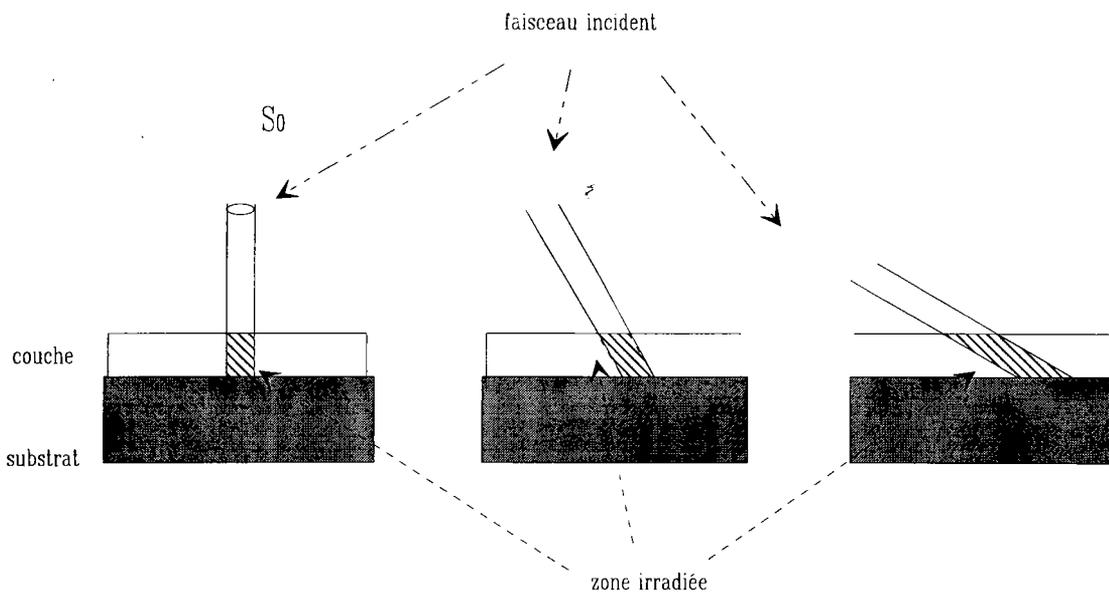


Figure I. 12: effet de la déclinaison sur le volume irradié d'un échantillon.

La correction du volume diffractant est donc nécessaire dans notre cas, car les couches étudiées sont minces et le faisceau n'est pas complètement absorbé par le matériau.

La correction tient compte du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  du matériau mesuré qui est fonction de la longueur d'onde du tube utilisé. Pour un échantillon d'épaisseur  $t$ , l'expression du volume diffractant à la position  $(\psi, \varphi)$  est donnée par la formule:

$$V_{d(\psi, \varphi)} = \frac{S_0}{2\mu} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta \cdot \cos\psi}\right) \right] \quad /13/$$

$S_0$  est la section du faisceau,

$\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire du matériau,

$\theta$  et  $\psi$  définissent la position de l'échantillon.

Ce volume diffractant est variable durant la mesure de la figure de pôles, et croît avec l'angle de déclinaison  $\psi$ .

#### I.5.4\ Analyse quantitative de la texture

Il existe actuellement, à partir des figures de pôles, deux méthodes d'analyse de texture:

- \* une méthode continue ou méthode d'analyse harmonique proposée par H. J. Bunge /14/ en 1965.
- \* une méthode discrète ou méthode vectorielle proposée à l'origine par Williams en 1968 et développée ensuite par D. Ruer /15/ et A. Vadon /16/.

Dans le présent travail nous avons utilisé la méthode vectorielle pour étudier la distribution des orientations des cristallites et la proportion en volume de chaque classe de cristallites ayant la même orientation. Nous avons utilisé les logiciels mis au point par A. Vadon /16/.

*Définition quantitative de la texture:* C'est la fraction volumique du matériau ayant une orientation  $g$  donnée.

Nous pouvons donc écrire:

$$f(g) \cdot dg \therefore \frac{dv(g)}{v}$$

$$\text{avec } \frac{dv(g)}{v} = \frac{\text{Volume de l'échantillon ayant l'orientation } g \pm dg}{\text{Volume de l'échantillon}}$$

Pour définir  $g$ , il nous faut choisir deux repères et une orientation de référence du cristallite.

- le repère macroscopique  $K_E$  lié à l'échantillon est noté  $\vec{DL}$ ,  $\vec{DT}$ ,  $\vec{DN}$  tient compte des symétries de l'échantillon.

- le repère microscopique  $K_C$  lié au cristal. En classe cubique  $m3m$  et en méthode vectorielle, ce repère est oblique. Il est défini par les trois directions:  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[1\bar{1}1]$  et  $[001]$ .

- l'orientation de référence du cristal est, en classe  $m3m$ , telle que les directions microscopiques  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  coïncident respectivement avec  $\vec{DL}$ ,  $\vec{DT}$  et  $\vec{DN}$ . Le repère  $K_C$  est alors en position de référence ( $K_{CR}$ ).

L'orientation  $g$  est la rotation qui fait passer le repère du cristal en position de référence à ce même repère lorsque la cristallite est en orientation quelconque. On peut donc écrire:

$$K_{CR} \xrightarrow{g} K_C$$

Le choix des trois coordonnées de la rotation  $g$  n'est pas unique, la méthode vectorielle utilise le triplet:

$$g = \{ \psi, \lambda, \zeta \}.$$

où  $(\psi, \lambda)$  sont les coordonnées polaires dans le repère cristallographique de l'axe de fibre;

et  $\zeta$  est l'angle de la rotation autour de la normale à l'échantillon qui amène les deux repères en coïncidence.

En raison de la symétrie cubique du cristal, il existe 24 positions équivalentes, déduites les unes des autres par les opérations de symétrie. Donc la représentation des 24 orientations équivalentes d'un cristal cubique peut être réduite à une seule orientation se trouvant dans un triangle standard appelé triangle unitaire.

La méthode vectorielle est une méthode discrète qui définit dans le domaine des axes de fibres et dans le domaine des orientations, des classes d'équivalence.

I.5.4.1/ Domaine des axes de fibres

Il est constitué en classe cubique  $m\bar{3}m$  par l'un des 48 triangles unitaires portés par la sphère des pôles. Ce triangle unitaire est découpé en 28 classes d'équivalence d'axe de fibre d'aire égale. La figure I. 13 montre ce découpage.

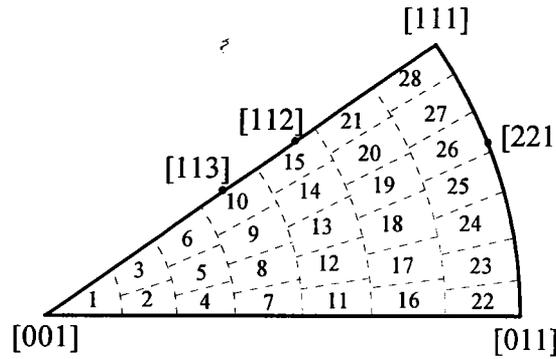


Figure I. 13: partage du triangle cubique  $m\bar{3}m$  en 28 cases d'aire égale.

Une orientation est repérée dans la méthode vectorielle par les angles  $(\psi, \lambda, \zeta)$ . Sur la figure I. 14, nous montrons comment se déplace le triangle unitaire sur la sphère des pôles lorsque l'on passe de l'orientation de référence  $(0, 0, 0)$  à une orientation quelconque  $(\psi, \lambda, \zeta)$ , par le produit des deux rotations de la méthode vectorielle.

$$(0, 0, 0) \xrightarrow{\text{Rot}(\vec{OD}, \lambda)} (\psi, \lambda, 0) \xrightarrow{\text{Rot}(\vec{ON}, \zeta)} (\psi, \lambda, \zeta)$$

La première rotation autour de l'axe  $\vec{OD}$  amène l'axe de fibre à coïncider avec  $\vec{ON}$  (normale à l'échantillon).

La deuxième rotation autour de  $\vec{ON}$ , d'angle  $\zeta$ , amène le cristal dans son orientation finale.

La figure I. 14 montre successivement, le cristal en position de référence et les trois orientations  $(0, 0, 0)$ ,  $(\psi, \lambda, 0)$  et  $(\psi, \lambda, \zeta)$  en projection stéréographique.

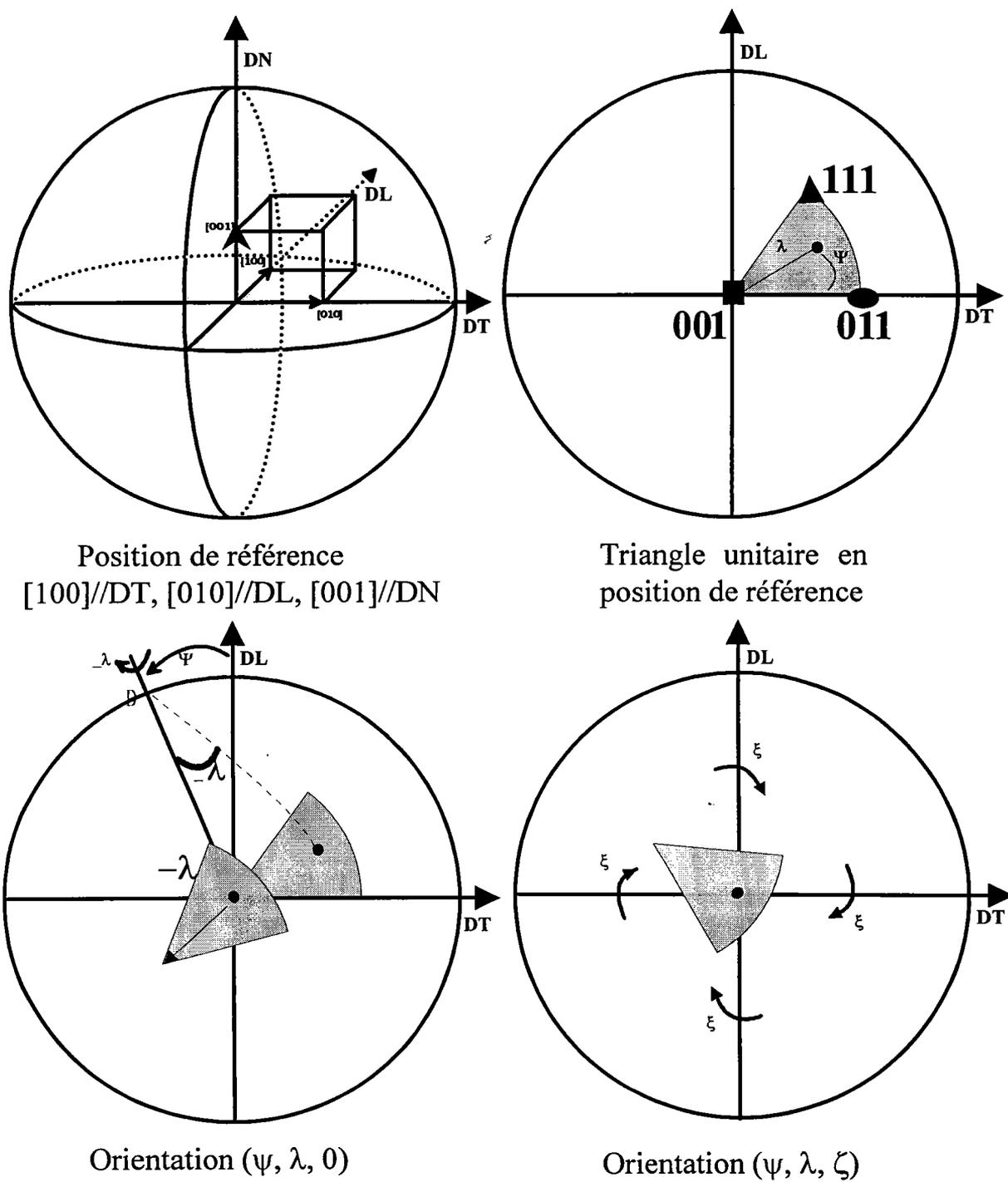


Figure I. 14: les deux rotations permettant de ramener le cristal de la position de référence à la position  $(\psi, \lambda, \zeta)$ .

**I.5.4.2/ Domaine des orientations:**

Il est constitué de deux prismes droits bâtis sur deux triangles unitaires contigus (fig. I. 15). On choisit généralement:

Triangle unitaire 1 (TU1) limité par  $(1\bar{1}1)$ ,  $(001)$  et  $(0\bar{1}1)$ .

Triangle unitaire 2 (TU2) limité par  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(001)$  et  $(0\bar{1}1)$ .

L'axe perpendiculaire aux triangles unitaires en  $(001)$  représente l'axe de la coordonnée  $\zeta$ .

$\zeta$  varie de  $-2\pi$  à  $0$ , pour des axes de fibres situés sur le triangle unitaire 2 et de  $0$  à  $+2\pi$  pour des axes de fibres situés sur le triangle unitaire 1.

Le domaine des orientations est divisé en 2016 ( $28 \cdot 72$ ) classes d'équivalence de volume égal.

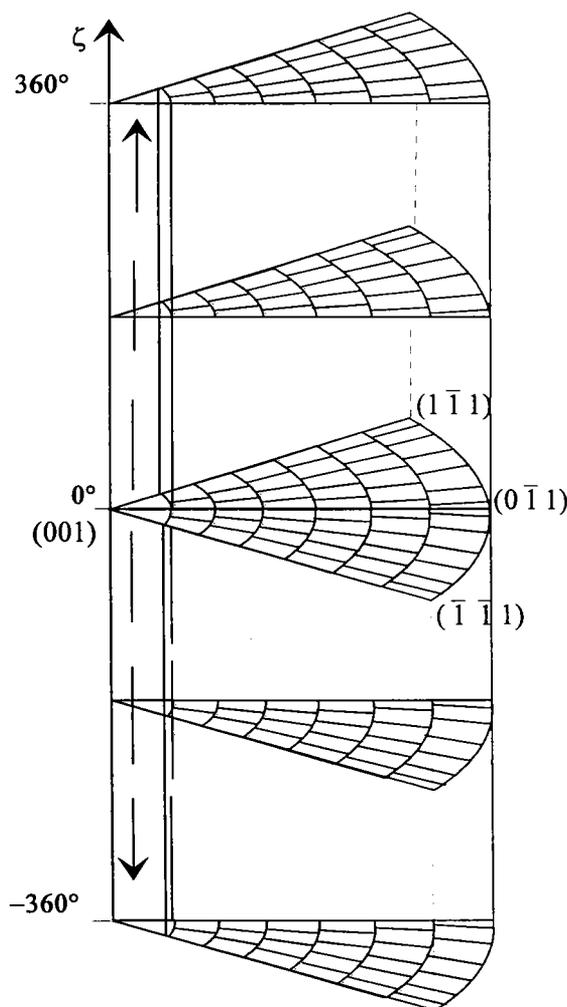


Figure I. 15: découpage de l'espace des orientations en cubique  $m3m$

La discrétisation de l'espace des pôles en P éléments et de l'espace des orientations en N éléments fait apparaître une relation linéaire entre densité de pôles et densité d'orientations dans l'espace des orientations. Cette application linéaire se traduit par la relation matricielle suivante:

$$(X_p) = [\sigma_{pn} \{hkl\}] (Y_n) \quad (A)$$

entre densité de pôles  $X_p$  dans les cases p de pôles, et  $Y_n$  densité d'orientations dans les cases n d'orientations.

Les mesures aux rayons X nous permettent d'obtenir les valeurs  $X_p \{hkl\}$ . La matrice  $\sigma_{pn} \{hkl\}$  est la matrice densité de probabilité correspondant à la distribution uniforme des pôles des plans  $\{hkl\}$  du cristal. Les valeurs  $Y_n$  représentent chacune le volume des cristallites dont les orientations appartiennent à la classe d'orientations  $g(n)$ , ce volume est normé au nombre total de cases d'orientation. La suite des valeurs  $Y_n$  est assimilée à un vecteur de l'espace vectoriel.

#### I.5.4.3/ Vecteur texture

En méthode vectorielle, la distribution des orientations est représentée par un vecteur dont les composantes figurent le poids relatif de chacune des orientations. Pour trouver le vecteur texture Y, il faut inverser la relation (A). La méthode d'inversion utilisée est celle décrite par E. Durand /17/.

Le vecteur texture obtenu est représenté par un spectre avec en abscisse les orientations  $g = \{\psi, \lambda, \zeta\}$ , en ordonnée les fractions volumiques  $f(g)$  correspondantes (figure I. 16). De part et d'autre du point central O, l'axe des abscisses est découpé en segments égaux représentant les cases du triangle TU1 à droite et du triangle TU2 à gauche.

Pour mettre en évidence les symétries macroscopiques de l'échantillon, nous partageons le volume figuratif des composantes de texture en 4 sous-domaines symétriques par rapport aux faces du trièdre macroscopique (voir figure I. 16). Le spectre correspondant à chacun de ces sous-volumes est tracé dans l'un des quadrants délimité par les axes de coordonnées rectangulaires. Chaque graduation sur OX représente le numéro de l'axe de fibre à laquelle appartient l'orientation.

\* 2 composantes symétriques par rapport au plan  $(\vec{DL}, \vec{DN})$  sont représentées par 2 segments d'égale longueur, symétriques par rapport à l'axe  $\vec{DL}$  (figure I.17-a).

\* 2 composantes symétriques par rapport au plan  $(\vec{DT}, \vec{DN})$  sont représentées par 2 segments d'égale longueur, symétriques par rapport à l'axe  $\vec{DT}$  (figure I.17-b).

Figure I. 16: découpage de l'espace des orientations en 4 sous-espaces correspondants chacun à des orientations symétriques par rapport au repère macroscopique.

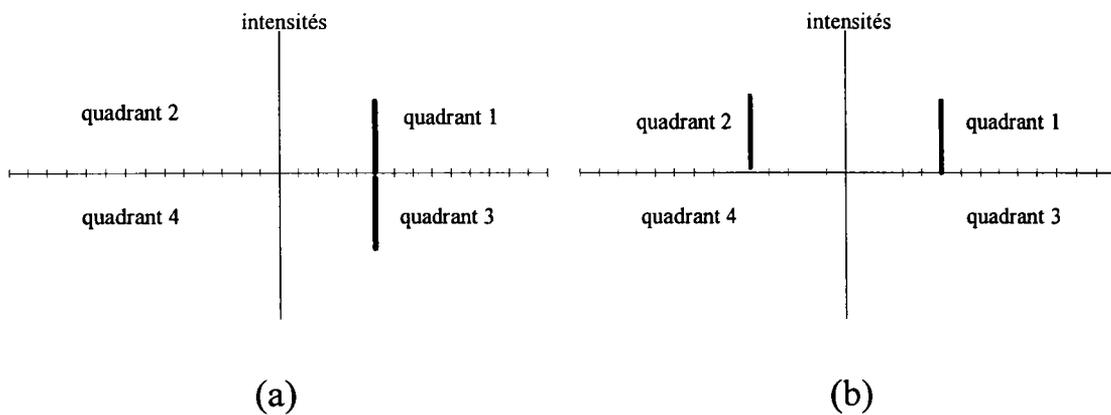
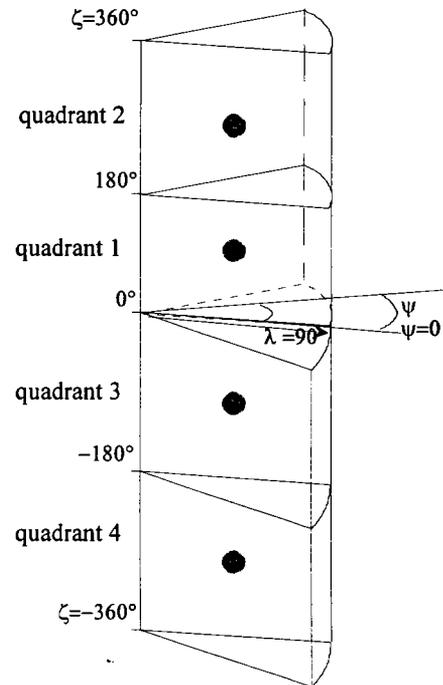


Figure I. 17: (a) 2 composantes symétriques par rapport  $(\vec{DL}, \vec{DN})$   
 (b) 2 composantes symétriques par rapport  $(\vec{DT}, \vec{DN})$

**Références bibliographique du chapitre I**

- /1/: G. Milazzo, Electrochimie, tome 2, (1969).
- /2/: Rapport de la Commission de Nomenclature de C.I.T.C.E., Electrochimica Acta, 5, 28-53, (1961) et 9, 1343-1371, (1964).
- /3/: N. A. Pangarov, On the crystal orientations on electrodeposited metals, Electrochemica Acta. Vol. 9, PP. 721-726, (1964).
- /4/: L. Royer, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 51, 7, (1928).
- /5/: F.C.Frank, J.H. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. A 198, 205-216, (1949).
- /6/: L. Bruck, Ann. Phys. Leipzig, 26, 233, (1936).
- /7/: O.G. Engel, J. Rest. Nat. Bur. St., 50, 249, (1953).
- /8/: E. Bauer, Appl. Surface Sci. 11-12, 479, (1982).
- /9/: Masaharu Kato, Takayuki Kubo et T. Mori, Acta Metall. vol. 36, N°8 pp2071-2081, (1988).
- /10/: J. C. Martin, Contribution à l'étude des relations substrat revêtement dans le cas des tôles d'acier doux électrozinguées, Mémoire pour le titre d'ingénieur CNAM, (1986).
- /11/: D. B. Knorr, Materials Science Forum, Vol. 157-162, PP 1327-1336, (1994).
- /12/: J.J. Heizmann, C. Laruelle, A. Vadon: J. Appl. Crys. 19, 467-472, (1986).
- /13/: L. G. Schulz: J. of Appl. Phys., 20, (1949).
- /14/: H. J. Bunge, Z. Metallkunde, 56, 872, (1965).
- /15/: D. Ruer, Thèse d'état, Institut Universitaire de Technologie de Metz, (1976).
- /16/: A. Vadon, Thèse d'état, Univ. Metz, (1981).
- /17/: E. Durand, Solutions numériques des équations numériques, tome 2, (1961). MASSON

## Chapitre II:

# **DEPOT DE CUIVRE**

### **II.1/ Introduction**

II.1.1/ Caractéristiques physiques du cuivre

II.1.2/ Utilisation

II.1.3/ Types de bains électrolytiques

### **II.2/ Préparation des échantillon**

### **II.3/ Conditions de dépôt.**

II.3.1/ Dispositif expérimental

II.3.2/ Composition du bain.

II.3.3/ Conditions de dépôt

II.3.4/ Calcul de l'épaisseur du dépôt

Mesure par poids

Mesure par diffraction des rayons X

Mesure par fluorescence X

### **II.4/ Etude expérimentale**

II.4.1/ Dépôt de cuivre à différentes densités de courant

II.4.1.1/ Préparation des échantillons

II.4.1.2/ Etude aux rayons X

    Diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$

    Détermination de la grosseur de grain

    Examen microscopique des dépôts

    Texture cristallographique des dépôts

II.4.1.3/ Examen des figures de pôles

II.4.1.4/ Analyse quantitative de la texture

II.4.1.5/ Discussion.

II.4.2/ Dépôt de cuivre à différentes densités de courant

II.4.2-1/ épaisseur croissante

II.4.2-2/ épaisseur décroissante

    Examen microscopique des dépôts

II.4.3/ Correspondance entre les orientations et les formes d'équilibre des cristaux

II.4.4/ Résumé et conclusions

## Chapitre II: DEPOT DE CUIVRE

### II.1\ Introduction

Nous nous sommes intéressés au dépôt électrolytique du cuivre sur le fer. Ce dépôt est très employé en sous couche sur un grand nombre de substrat, non seulement pour la protection qu'il peut apporter, mais aussi pour la liaison qu'il procure entre le dépôt et le substrat. Après avoir indiqué les caractéristiques du cuivre ainsi que les conditions de préparation des échantillons, nous avons étudié l'influence des conditions de l'électrodéposition sur la texture.

#### II.1.1\ Caractéristiques physiques du cuivre

Le cuivre, métal rouge, s'allie facilement avec d'autres métaux pour donner par exemple des laitons, quand il est allié au zinc et des bronzes quand il est allié à l'étain. Il est fréquemment utilisé sous forme d'alliages pour donner des alliages à mémoire de forme par exemple. Ses caractéristiques principales sont:

- \* une maille élémentaire cubique à faces centrées.
- \* un paramètre de la maille de l'ordre de  $3,615\text{Å}$ .
- \* une masse atomique égale à  $63,54\text{g}$ .
- \* une masse volumique égale à  $8,9\text{g/cm}^3$ .
- \* un point de fusion de l'ordre de  $1083^\circ\text{C}$ .
- \* un coefficient d'absorption massique  $\mu/\rho$  égal à  $103\text{ cm}^2/\text{g}$  pour la longueur d'onde  $K\alpha$  du Fer.

Comme le cuivre cristallise dans un système cubique à faces centrées, les plans denses sont les plans du type  $\{111\}$ , de compacité égale à  $0.906$ . Les plans  $(111)$  correspondent à l'assemblage selon lequel un atome assimilé à une sphère est entouré de six atomes tangents (si l'on admet le modèle des sphères rigides pour représenter les plans cristallins). Les directions selon lesquelles les atomes tangents constituent les directions de grande densité atomique, sont du type  $\langle 110 \rangle$  et au nombre de trois par plan  $(111)$ .

Les plans du type  $\{100\}$  contiennent deux directions denses  $\langle 110 \rangle$ . Ce sont des plans d'une assez grande compacité puisqu'elle est égale à  $0.785$ .

Les plans  $\{110\}$  ne contiennent qu'une seule direction dense  $\langle 110 \rangle$ . Ce ne sont pas des plans denses, leur compacité est égale à  $0.555$ .

### II.1.2\ Utilisation

Le revêtement de cuivre est utilisé en précuivrage comme en cuivrage selon l'utilisation souhaitée:

- En précuivrage, il est employé en raison de sa ductilité pour:

- \* les fils d'acier ou il sert de lubrifiant lors du tréfilage et d'interface pour assurer une meilleure adhésion du fil au pneumatique.
- \* l'acier ou il sert de sous couche de nickelage, d'argentage, de cadmiage.
- \* l'aluminium, le magnésium.
- \* les alliages cuivreux.

- En dépôt, il est utilisé:

- \* pour la métallisation des circuits imprimés.
- \* sur les matières plastiques ou il assure la liaison interfaciale métal-résine.
- \* à des fins décoratives.
- \* pour diminuer le frottement.

### II.1.3\ Types de bains électrolytiques

Les dépôts de cuivre sont principalement obtenus à partir de bains électrolytiques. On distingue:

a\ *Bains acides*: à cette catégorie appartiennent:

- les bains au sulfate qui sont les plus courants et donnent des dépôts très brillants et nivelants.
- les bains au fluoborate, qui procurent des vitesses de dépôt élevées, mais possèdent un pouvoir de répartition relativement faible.

b\ *Bains alcalins*: qui comprennent:

- les bains cyanurés, offrant un excellent pouvoir de répartition, mais dont le rendement cathodique est fréquemment inférieur à 100%.
- les bains au pyrophosphate qui ont la particularité d'être moins toxiques et moins corrosifs à l'égard des matériaux organiques que les électrolytes à base de

cyanure. Les bains au pyrophosphate sont réputés pour leur pouvoir de pénétration et la structure très fine et compacte à laquelle ils conduisent.

Nous avons choisi dans le présent travail d'utiliser le bain au pyrophosphate.

## II.2\ Préparation des échantillons

La préparation des échantillons conditionne en partie les propriétés du dépôt. Pour que l'adhérence soit la meilleure possible, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère entre le métal de base et le dépôt et ce pour favoriser au maximum le contact direct entre les atomes des deux réseaux cristallins.

Pour nos dépôts, nous avons utilisé comme anode une plaque de cuivre commercial à 99,9% de pureté. Elle joue le rôle d'anode soluble, et permet, par conséquent de minimiser l'appauvrissement de la solution en ions  $\text{Cu}^{2+}$  et de considérer la concentration du bain comme constante. Nous avons observé que l'anode en cuivre est légèrement attaquée au cours des dépôts.

Nous avons utilisé comme cathode (jouant le rôle de substrat) des plaquettes d'acier de 70\*30\*2mm. Nous leur faisons subir un polissage mécanique. Cette opération s'effectue, sous courant d'eau, à l'aide de disques abrasifs, par des passages successifs, en allant d'un disque d'une granulométrie relativement élevée à un disque de faible granulométrie ( 80- 320, 500.....1200). Le polissage est affiné avec de la pâte diamantée 6 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$  et 1 $\mu\text{m}$ . Après avoir été rincés à l'eau distillée, les échantillons subissent ensuite un polissage électrolytique avec une solution contenant 20% d'acide perchlorique et 8% d'alcool pendant une durée de 15 sec à 50V. Les échantillons sont ensuite décapés avec une solution d'acide chlorhydrique dilué à 10%, et rincés abondamment à l'eau distillée, puis séchés à l'air chaud (50°C).

## II.3\ Conditions de dépôt

### II.3.1\ Dispositif expérimental

Dans une cellule électrochimique thermostatée comportant le bain au pyrophosphate (fig. II.1), l'échantillon de cuivre est placé à l'anode et l'échantillon de fer, qui va subir le dépôt, à la cathode. Ces deux électrodes sont reliées à un générateur de courant "Tacussel" qui nous permet de fixer les

conditions électriques dans lesquelles sont effectuées les dépôts ( l'intensité et le voltage).

Les deux électrodes sont disposées parallèlement de manière à éviter une trop grande concentration des lignes de courant à l'extrémité de la cathode.

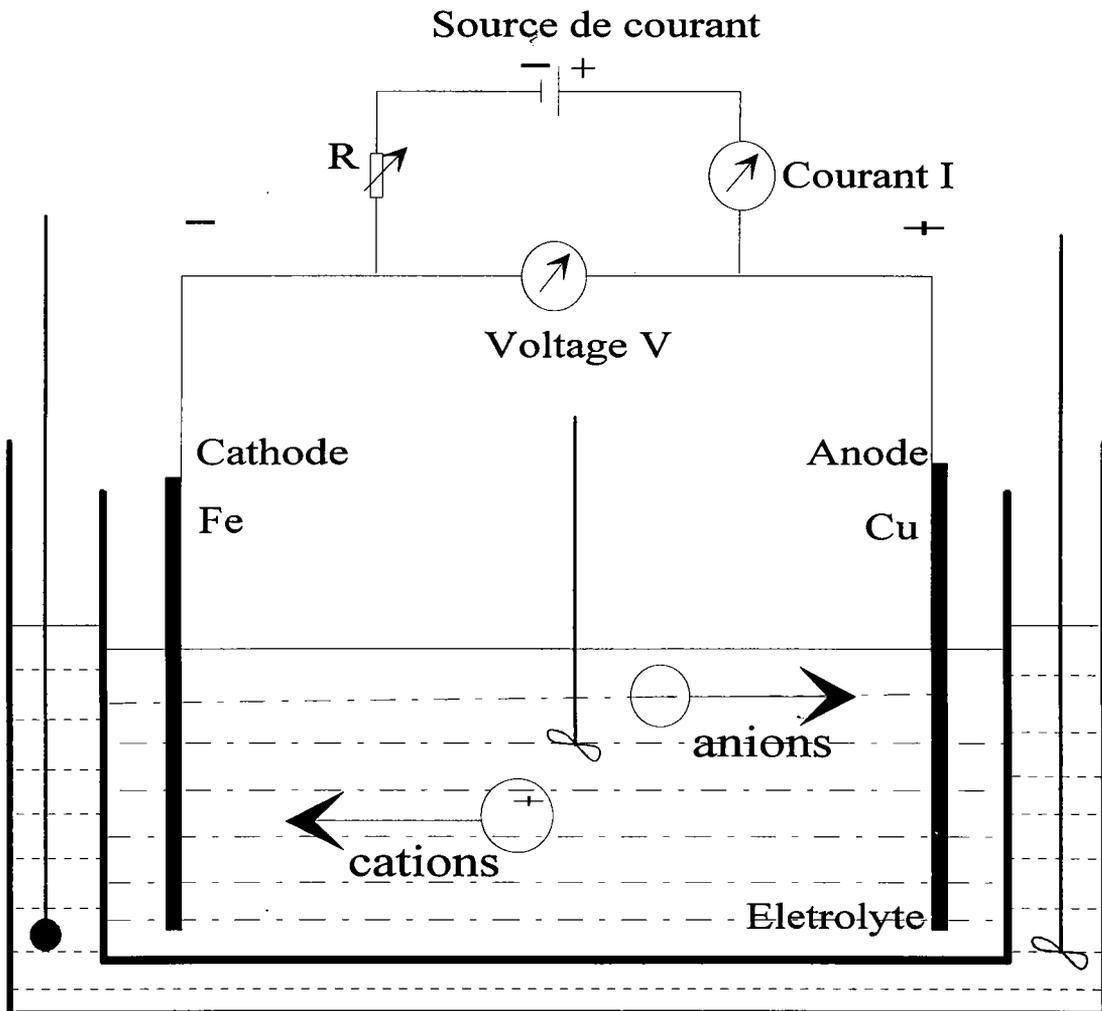


Figure II.1: schéma de la cellule de dépôt

### II.3.2\ Composition du bain

Le bain utilisé à la composition suivante /l/:

- \* Pyrophosphate de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, 5\text{H}_2\text{O}$ ).....110g/l
- \* Pyrophosphate de potassium ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ).....400g/l
- \* Nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ).....10g/l
- \* Ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).....3g/l.

Dans ce type de bain le cuivre est sous sa forme divalente  $\text{Cu}^{++}$ . Le pyrophosphate cuivrique forme des complexes très solubles et conducteurs. Le cuivrage s'effectue alors avec un rendement voisin de 100% et un bon pouvoir de répartition. Le nitrate de potassium permet d'utiliser des densités de courant plus élevées en inhibant la réduction de l'ion hydrogène à haute densité de courant, et l'ammoniaque favorise la dissolution anodique.

Les conditions opératoires de ce dépôt de cuivre sont:

- \* pH = 8,4 ajusté à l'aide de l'hydroxyde de potassium ou de l'acide pyrophosphorique.
- \* Température du bain = 50°C (plus ou moins 1°C).
- \* Agitation mécanique.

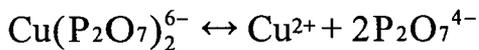
Le pyrophosphate de potassium solubilise le pyrophosphate de cuivre et donne un complexe selon la réaction:



Ce pyrophosphate double est complètement dissocié:



Il s'ionise faiblement pour donner les ions cuivriques:



### II.3.3\ Conditions de dépôt

Pour déterminer la plage de densités de courant dans laquelle le dépôt est satisfaisant, nous avons utilisé une cellule de Hull. De l'examen des dépôts, nous avons fixé la distance entre les deux électrodes à 7cm de manière à pouvoir utiliser une variation importante de la densité de courant. Pour déterminer la masse déposée en fonction du temps de dépôt et de la densité de courant, nous avons utilisé la loi de Faraday

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

où;

- |   |   |   |
|---|---|---|
| m | : | la masse déposée, en g                            |
| I | : | intensité de courant, en A                        |
| t | : | le temps de passage du courant, en s              |
| M | : | la masse atomique, en g                           |
| n | : | degré d'oxydation (2 dans notre cas)              |
| F | : | constante de Faraday (96500 C mol <sup>-1</sup> ) |

L'intensité totale  $I$  est proportionnelle à la densité de courant  $i$  et à la surface du dépôt  $S$ , suivant la relation:

$$I = i.S$$

La masse déposée est égale au produit de la masse volumique du dépôt  $\rho$  par le volume de celui-ci, soit:

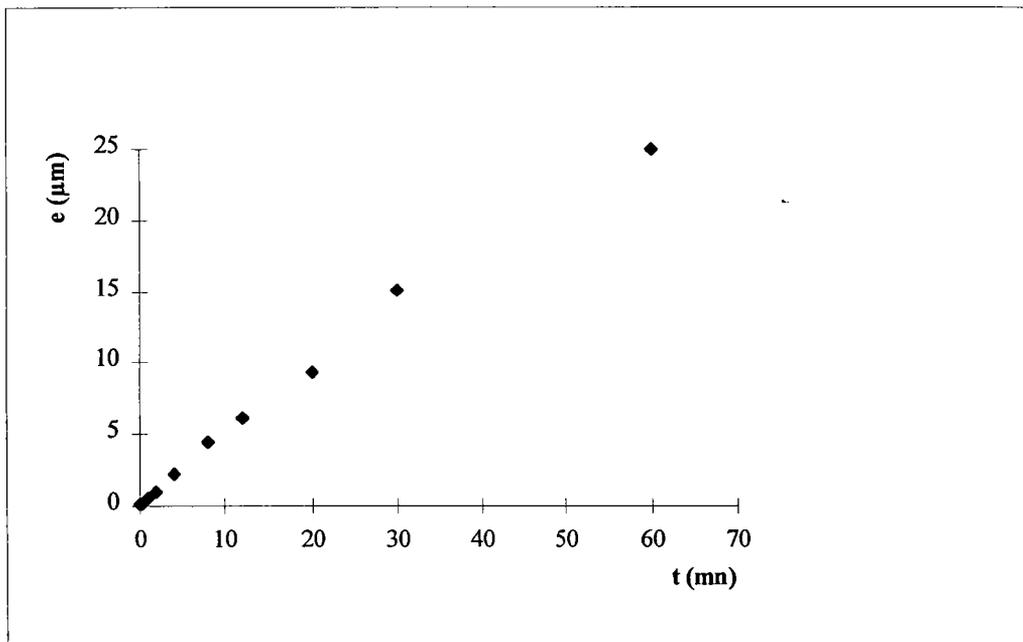
$$m = \rho.V = \rho.S.e$$

où  $e$  est l'épaisseur du dépôt.

L'épaisseur du dépôt est alors donné par la relation:

$$e = \frac{M.i}{n.F.\rho} . Z$$

La figure suivante représente, pour une intensité donnée, la variation de l'épaisseur du dépôt de cuivre en fonction du temps de déposition:



Nous voyons que la masse déposée est bien proportionnelle à la densité de courant et au temps d'électrolyse. Pour d'autres intensités, nous avons des résultats analogues.

La détermination de l'épaisseur du revêtement peut se faire à partir des courbes précédentes mais la précision n'étant pas suffisante, nous avons fait appel à d'autres techniques de mesure.

### II.3.4\ Calcul de l'épaisseur du dépôt

Pour déterminer l'épaisseur de nos dépôts électrolytiques, nous avons utilisé trois techniques différentes:

#### ⇒ *Mesure par pesée*

Cette technique est basée sur une double pesée, c'est à dire la pesée du support avant et après dépôt. La différence  $\Delta M$  résultant correspond à la masse de cuivre déposée. Connaissant la longueur et la largeur du dépôt ainsi que la masse volumique du cuivre, nous pouvons en déduire la valeur moyenne de l'épaisseur en appliquant la relation:

$$\Delta M = \rho.S.e \quad \text{soit} \quad e = \Delta M/\rho.S$$

$\Delta M$  étant la variation de masse en g,  $\rho$  la masse volumique du revêtement en g/cm<sup>3</sup>, S la surface de métal revêtu en cm<sup>2</sup> et e l'épaisseur en cm.

Pour nos conditions expérimentales, nous avons supposé que la surface réelle du substrat est égale à sa surface apparente, ce qui nécessite une faible rugosité de la pièce ( la pièce étant préalablement polie , on peut considérer que l'erreur provenant de l'estimation de la surface est négligeable). L'erreur la plus importante provient des effets de bords. En effet, une forte concentration des lignes de courant aux bords du substrat fait que le dépôt est plus important sur ceux-ci. De ce fait l'erreur estimée sur le calcul de l'épaisseur est de l'ordre de quelques pour-cent.

#### ⇒ *Mesure par diffraction des rayons X*

La mesure de l'épaisseur des revêtements par diffraction des rayons X est fondée sur l'analyse de l'intensité diffractée par le revêtement et/ou le substrat.

On distingue deux techniques de mesure de l'épaisseur par diffraction des rayons X:

##### - mesure de l'épaisseur par les rayons X diffractés par le revêtement

Dans cette méthode, l'intensité diffractée est nulle pour un échantillon sans dépôt. Pour un échantillon ayant un dépôt d'épaisseur infinie, l'intensité aura sa valeur maximale. Pour un échantillon avec un dépôt ayant une épaisseur

donnée, l'intensité du rayonnement X émis aura une valeur intermédiaire. L'intensité du rayonnement X diffracté est fonction de l'épaisseur du revêtement.

**Calcul de l'épaisseur du revêtement**

Echantillon isotrope:

Supposons un dépôt isotrope d'épaisseur  $e$  (Fig. II. 2):

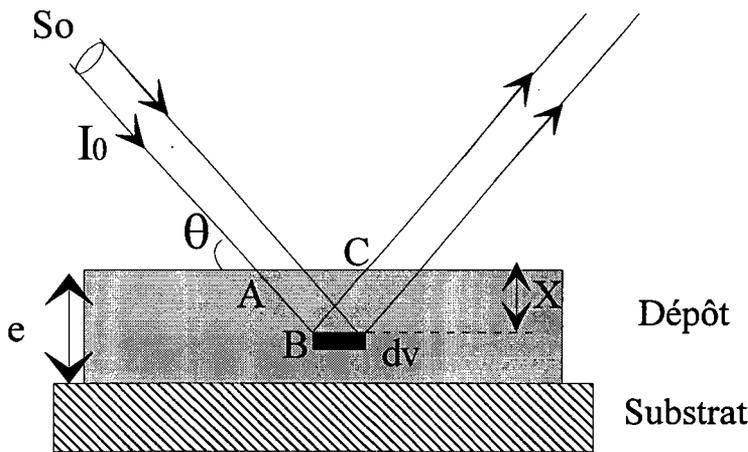


Figure II. 2 : schéma de la diffraction des rayons X par un revêtement

L'intensité  $dI$  diffractée par un élément de volume  $dV$  est donnée par la relation:

$$dI = i \cdot dV = i \cdot S \cdot dx$$

où  $i$  est l'intensité diffractée par un volume unitaire situé en surface (pas d'absorption) et  $S$  la surface irradiée du matériau ( $S = S_0 / \sin\theta$ ).

Pour un élément de volume  $dV$  situé à la profondeur  $x$ , les faisceaux incidents et diffractés sont partiellement absorbés. Le trajet parcouru pour atteindre  $dV$  et pour ressortir de l'échantillon est:

$$x' = AB + BC = 2x/\sin\theta$$

L'intensité diffractée par ce volume  $dV$  sera égale à :

$$dI = i \frac{S_0}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{2\mu x}{\sin\theta}\right) dx$$

L'intensité totale diffractée par la couche d'épaisseur  $e$  est donnée par la relation (1):

$$I_e = i \frac{S_0}{\sin\theta} \int_0^e \exp\left(-\frac{2\mu \cdot x}{\sin\theta}\right) dx = i \frac{S_0}{2\mu} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu \cdot e}{\sin\theta}\right)\right] = K \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu \cdot e}{\sin\theta}\right)\right] \quad (1)$$

La constante  $K$ , inconnue, peut s'éliminer en utilisant un échantillon étalon d'épaisseur bien connue:

$$I_e = I_{\text{étalon}} \left[ \frac{1 - \exp(-\mu \cdot e / \sin\theta)}{1 - \exp(-\mu A / \sin\theta)} \right]$$

où  $A$  est l'épaisseur de l'échantillon étalon

### Echantillon texturé:

Dans ce cas, l'intensité totale diffractée par la couche d'épaisseur  $e$  devient :

$$I_e = K \cdot P(\varphi, \psi) \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu \cdot e}{\sin\theta}\right)\right]$$

où  $P(\varphi, \psi)$  est un facteur d'orientation.

$P(\varphi, \psi) = 1$  si l'échantillon est isotrope

$P(\varphi, \psi) \neq 1$  si l'échantillon est texturé

Comme précédemment, à l'aide d'un étalon, nous pouvons déduire l'épaisseur à la condition absolument nécessaire que l'échantillon à mesurer et l'étalon aient la même texture.

Nous verrons par la suite que la texture évolue en fonction des conditions d'électrodéposition, nous ne pouvons donc employer cette méthode de mesure.

- mesure de l'épaisseur par absorption des rayons X

Dans cette méthode, nous avons mesuré l'absorption par le revêtement des rayons X monochromatiques diffractés par le métal de base (fig. II. 3). L'intensité est à son maximum pour un échantillon à métal de base nu et décroît au fur et à mesure que l'épaisseur de revêtement augmente, ceci s'explique par l'atténuation des rayons à leur passage à travers le revêtement.

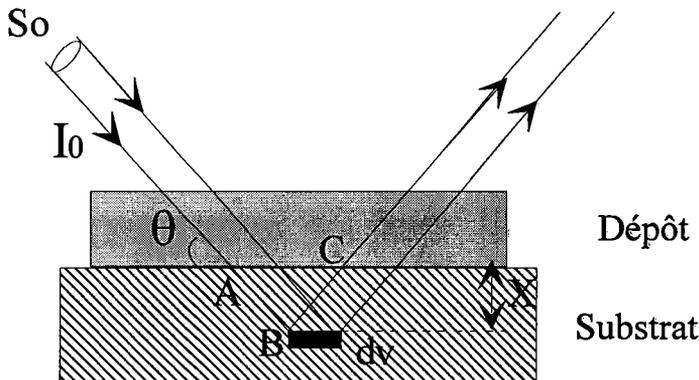


Figure II. 3: schéma de la diffraction des rayons X par le substrat.

Pour le rayonnement X, le substrat peut être considéré comme une couche d'épaisseur infinie. L'intensité diffractée par le substrat seul déduit de la relation (1) pour  $e = \infty$  s'écrit:

- lorsque le substrat est isotrope : 
$$I_{Fe} = \frac{i' \cdot S_0}{2\mu_{Fe}}$$
- pour un échantillon texturé, l'intensité est: 
$$I_{Fe} = P(\varphi, \psi) \frac{i' \cdot S_0}{2\mu_{Fe}} \quad (2)$$

Lorsqu'une couche de cuivre d'épaisseur  $e$  est déposée sur le substrat, il y a absorption des rayons incidents et diffractés par celle-ci. L'intensité diffractée par le substrat devient:

$$I_{Cu/Fe} = P(\varphi, \psi) \frac{i' \cdot S_0}{2\mu_{Fe}} \exp\left(-\frac{2 \cdot \mu_{cu} \cdot e}{\sin \theta_{Fe}}\right) \quad (3)$$

A partir des relations (2) et (3) nous pouvons déduire l'épaisseur  $e$  à condition:

- que nous utilisions les mêmes conditions de mesure avant et après dépôt,

- que le substrat ait rigoureusement la même orientation lors des mesures avant et après dépôt (même  $P(\varphi, \psi)$ ).

Dans ce cas, nous pouvons écrire: 
$$I_{cu} / I_{fe} = I_{fe} \cdot \exp\left(-\frac{2 \mu_{cu}}{\sin \theta_{Fe}} e\right)$$

et en déduire l'épaisseur du dépôt: 
$$e = \frac{\sin \theta_{Fe}}{2 \mu_{cu}} \ln \frac{I_{fe}}{I_{cu} / I_{fe}}$$

L'erreur sur les mesures effectuées par rayons X est de l'ordre de 2 à 5%.

### ⇒ Mesure par fluorescence X

Dans ce cas, on mesure le rapport des intensités des rayons X fluorescents émis par le revêtement et par le métal de base.

Le principe de mesure par fluorescence X est le suivant /2/:

Un tube à rayons X émet un faisceau qui vient irradier la surface du dépôt, le traverse et pénètre dans le matériau de base. Des rayons X fluorescents sont alors émis par le dépôt et par le substrat.

L'intensité des rayons X provenant du revêtement augmente de façon exponentielle avec l'épaisseur de celui-ci. Les rayons X provenant du matériau de base sont de plus en plus absorbés lorsque l'épaisseur du dépôt s'accroît et leur intensité décroît.

Lorsque l'épaisseur du dépôt est faible ( $< 3 \mu\text{m}$ ), le rapport des intensités de fluorescence X,  $\frac{I_{cu}}{I_{fe}}$  est directement proportionnel à l'épaisseur de la couche de cuivre /3/ (Fig. II. 4)

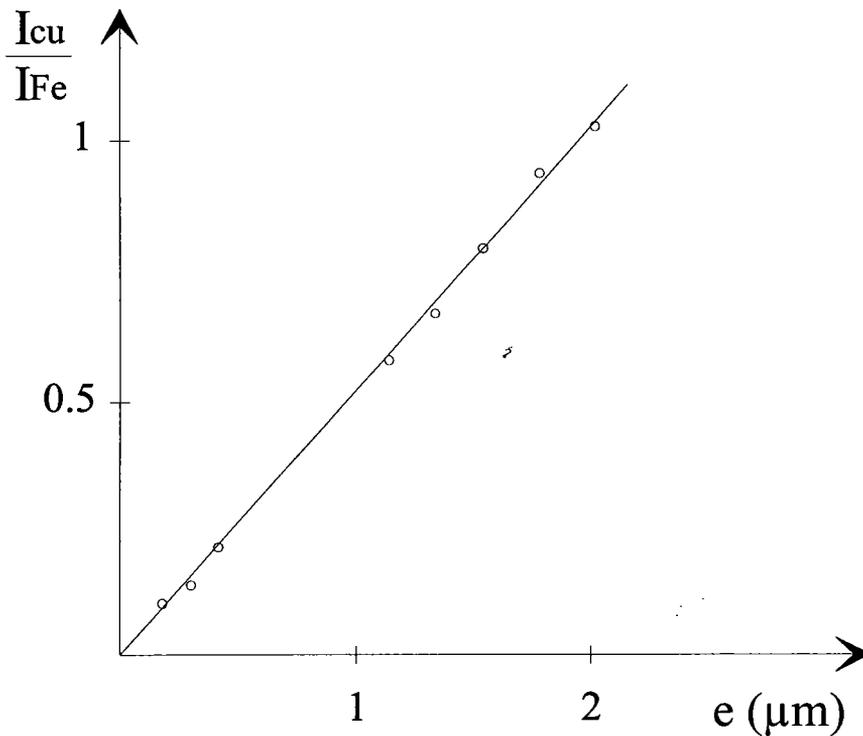


Figure II. 4: Variation du rapport  $\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{Fe}}}$  en fonction de l'épaisseur des dépôts (SODETAL)

L'erreur sur l'épaisseur est de l'ordre de 2%.

La mesure de l'épaisseur des revêtements par fluorescence X a été effectué à SODETAL.

Toutes ces méthodes nous donne la même valeur de l'épaisseur à 5% près. Nous utiliserons par la suite la mesure de l'épaisseur par pesée qui est la plus rapide et la plus commode.

*Remarque:* Dans toutes ces méthodes nous avons fait l'hypothèse que l'échantillon est massif ( $\rho = 8.9\text{g/cm}^3$ ), il n'est pas exclu qu'aux erreurs dues à la mesure s'ajoute une erreur systématique provenant d'une éventuelle porosité du revêtement ( $\rho \neq 8.9\text{g/cm}^3$ ). Cependant, cette erreur est la même, dans le cas de faibles épaisseurs, pour les trois méthodes que nous avons utilisées.

## II.4\ Etude expérimentale

### II.4.1\ Dépôt de cuivre à différentes densités de courant

#### II.4.1-1/ Préparation des échantillons

Dans le but d'étudier l'influence de la densité de courant sur les orientations cristallographiques des revêtements, nous avons effectué les dépôts en nous efforçant de maintenir les autres paramètres à des valeurs constantes.

Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le tableau II.1 :

échantillon	t (mn)	ddc(A/dm <sup>2</sup> )	P (g)	e (μm)
1	8	1	0.0207	1.6
2	4	2	0.0165	1.34
3	2.66	3	0.0167	1.35
4	2	4	0.0179	1.45
5	1.6	5	0.0181	1.47
6	1.33	6	0.0145	1.18
7	1.14	7	0.0158	1.34

Tableau II.1: conditions de l'électrodéposition du cuivre en fonction de la ddc.

Nous pouvons remarquer que pour une épaisseur moyenne constante du dépôt ( $\bar{e} = 1.39\mu\text{m}$ ), plus la densité de courant est importante, plus la durée du dépôt est faible, ce qui est conforme à la loi de Faraday.

#### II.4.1-2/ Etude aux rayons X

##### Diffractogrammes $\theta$ - $2\theta$

Nous avons effectué des diffractogrammes sur les échantillons revêtus. Un des diffractogrammes est représenté sur la figure II. 5.

La comparaison des distances réticulaires correspondant aux différents pics avec les valeurs données par les fiches J.C.P.D.S (Joint Committee on

Powder Diffraction Standards) du cuivre montre uniquement l'existence des raies (111), (200), (220) et (311) Tableau II. 2:

Plan	d (hkl) en Å	$2\theta_{Fe}$	I/I <sub>0</sub> (JCDPS)	I $\varphi\psi$
(111)	2.088	55.279	100	100
(200)	1.808	64.790	46	49
(220)	1.278	98.565	20	33
(311)	1.09	125.411	17	65

Tableau II. 2: principaux plans de diffraction du cuivre.

Les intensités mesurées I $\varphi\psi$  ne correspondent pas à celles d'un échantillon isotrope. Les dépôts doivent donc présenter des orientations préférentielles.

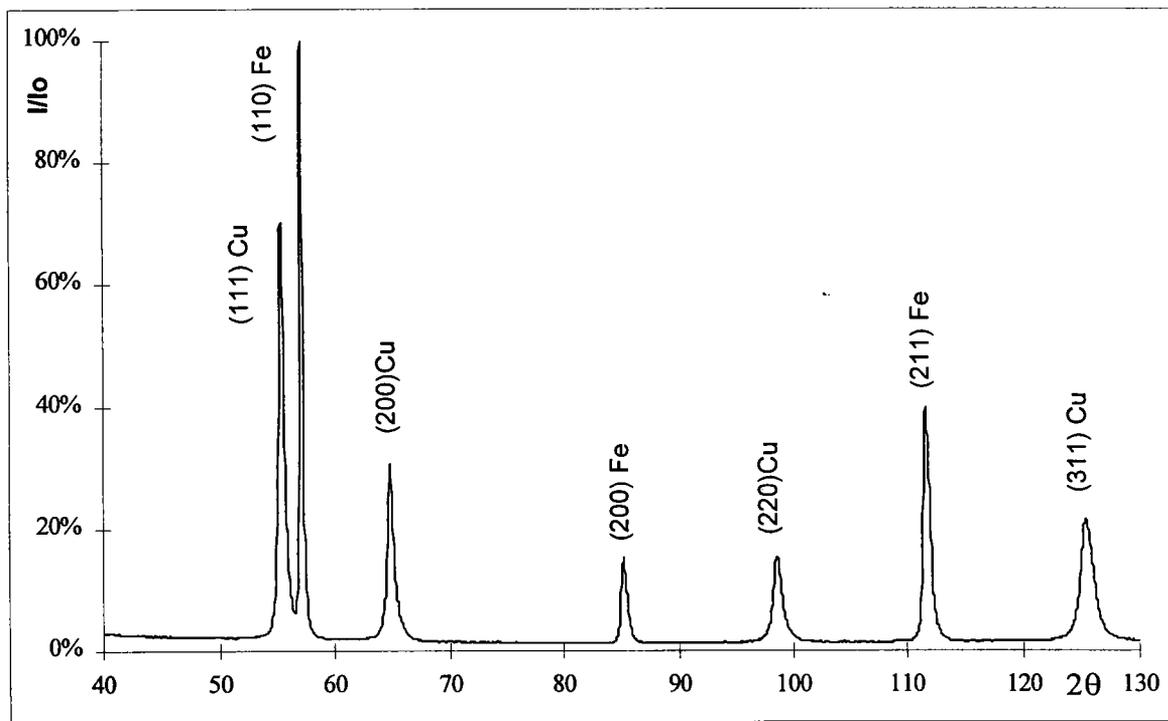


Figure II. 5: diffractogramme de l'échantillon N°1.

### Détermination de la taille du grain

La taille moyenne du domaine de diffraction (assimilable à la taille des grains) est liée à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction hkl par la relation:

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos\theta} \quad \text{relation de Laue-Scherrer /4/}$$

où  $t$  est l'épaisseur du cristallite,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2}$  l'élargissement angulaire. En mesurant la largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction (200), on détermine  $\varepsilon_m$  dont l'élargissement correspond à deux causes: l'ouverture instrumentale  $\varepsilon_0$  du faisceau et l'élargissement angulaire  $\varepsilon$  due à la taille des cristallites.

Pour déterminer  $\varepsilon_0$ , nous avons mesuré la largeur angulaire de la raie (024) dans les mêmes conditions expérimentales d'un échantillon d'hématite monocristallin qui diffracte au voisinage de la raie (200) du cuivre.

La dimension apparente des domaines de diffraction cohérente pour les dépôts effectués à différentes densités de courant est donnée dans le tableau suivant.

ddc (A/dm <sup>2</sup> )	1	2	3	4	5	6	7
$\varepsilon$	0.57	0.41	0.64	0.27	0.24	0.59	0.35
$t$ (Å)	115.2	160.2	102.6	243.2	273.6	111.3	187.6

Variations de l'élargissement angulaire et de la taille apparente en fonction de la ddc

En moyenne, la taille apparente des domaines de diffraction cohérente est de 170 Å et semble indépendante de la densité de courant.

### **Examen microscopique des dépôts**

Nous avons utilisé pour l'observation structurale des échantillons le microscope électronique à balayage de l'université de Nancy, (microscope HITACHI S 2500) travaillant avec une large gamme de tension et de grossissement. Son utilisation est particulièrement adaptée à nos expériences car elle permet l'observation directe et non destructive de nos dépôts.

D'une façon générale, les dépôts de cuivre obtenus se caractérisent par une bonne répartition de celui-ci. L'examen des échantillons préparés à différentes densités de courant montre la présence de grains fins, ainsi que la présence de cristallites. L'examen au microscope de l'échantillon N°2 par

exemple (grossissement 20000) donne l'image de la figure II. 6. Cette figure présente des petits grains de l'ordre de 200 Å ainsi que la présence de cristallites qui peuvent atteindre 2000 Å. Cet examen microscopique ne nous permet pas de détecter d'orientations préférentielles dans les dépôts bien qu'il en existe comme nous le verrons par la suite.

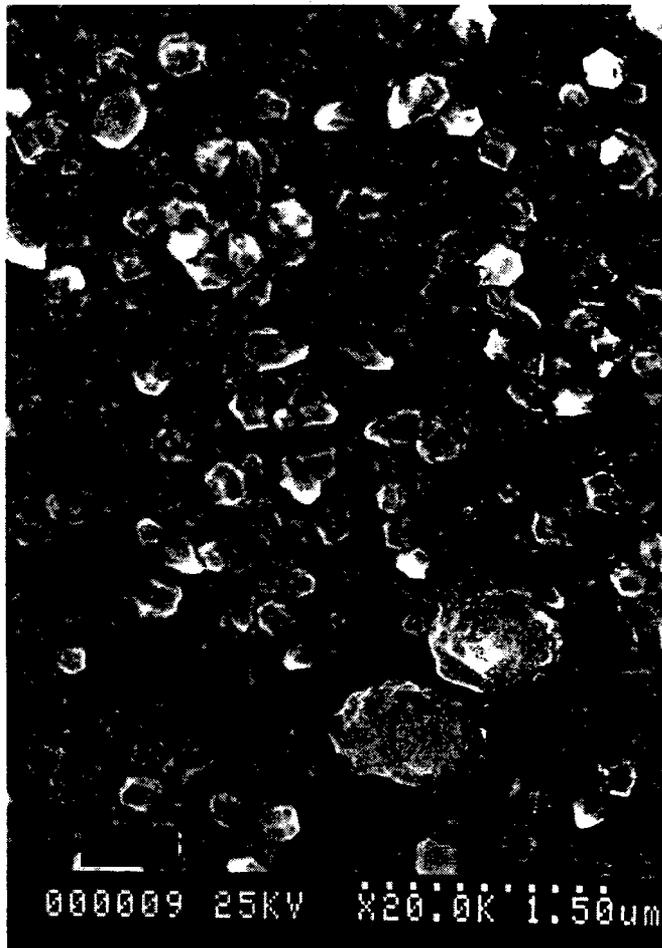


Figure II. 6: micrographie de l'échantillon N°2 ( $ddc = 2A/dm^2$ )

### **Texture cristallographique des dépôts**

Afin de déterminer l'orientation des couches de revêtement de cuivre déposées à différentes densités de courant, nous avons enregistré les figures de pôles des trois plans (111), (200) et (220) dont les pouvoirs diffractants sont les plus élevés. Le plan (200) est mesuré en Bragg-Brentano et les plans (111) et (220) sont mesurés hors la géométrie de Bragg-Brentano. Toutes les figures de pôles sont effectuées dans les conditions géométriques suivantes:

- \* les pas de mesures sont de  $2.5^\circ$  en déclinaison et de  $5^\circ$  en azimut,
- \* le temps de comptage est de 5 secondes,
- \* même angle d'incidence  $2\theta_{(200)} = 64.79^\circ$  relatif au plan (200) du cuivre,
- \* même ouverture du faisceau de rayons X:  $H = L = 1\text{mm}$ .

Toutes les figures de pôles présentées (111), (200) et (220) sont corrigées du bruit de fond, de l'épaisseur, standardisées (pour les figures hors Bragg-Brentano) et normalisées.

#### **II.4.1-3/ Examen des figures de pôles**

Nous présentons l'analyse de 3 de nos échantillons qui sont caractéristiques des dépôts obtenus.

D'une manière générale, toutes les figures de pôles présentent une symétrie circulaire autour de la normale à l'échantillon, ce qui est caractéristique d'axes de fibres perpendiculaires à la surface du support.

Pour nous permettre d'analyser plus facilement les figures de pôles, nous présentons la fibre [100] (fig. II. 10-a) et la fibre [111] (fig. II. 10-b) pour lesquelles sont représentés les normales aux 3 plans visés (200), (111) et (220).

Ainsi, lorsqu'un dépôt possède les fibres précédentes, nous devons trouver sur la FDP (111) un pic central et une couronne à  $71^\circ$  correspondant au plan (111) appartenant à la fibre [111], et une couronne à  $54^\circ$  correspondant au plan (111) de la fibre [100]. Sur la FDP (220), on devrait voir apparaître 2 couronnes, l'une à  $35^\circ$  correspondant à la fibre [111], l'autre à  $45^\circ$  correspondant à la fibre [100] (fig. II. 14).

**Echantillon N°2 ( $e = 1.6 \mu\text{m}$ ,  $ddc = 2 \text{ A/dm}^2$ )****a/ Figure II. 7**

Sur la figure de pôles (200) du cuivre, nous pouvons voir un pic central. Le dépôt présente donc une texture de fibre d'axe [100] perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cette figure présente également deux couronnes, l'une à  $15^\circ$  qui provient de la fibre d'axe [115], l'autre à  $54^\circ$  correspondant à la fibre d'axe [111].

**b/ Figure II. 8**

Sur la figure de pôles (111) du cuivre, nous remarquons un pic central et deux couronnes l'une à  $35^\circ$  et l'autre à  $60^\circ$ . Le pic central nous montre que cette couche de cuivre présente une texture de fibre d'axe [111] perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La couronne à  $35^\circ$  correspond à la fibre d'axe [110]. La couronne à  $60^\circ$  proviendrait de la superposition de 3 orientations: la fibre [111] donne une couronne à  $71^\circ$ , la fibre [100] donne une couronne à  $54^\circ$  et la fibre [115] donnerait deux couronnes à  $56$  et  $70^\circ$ .

**c/ Figure II. 9**

Sur la figure de pôles (220) du cuivre, nous observons une couronne à  $35^\circ$  du centre correspondant à la fibre [111] et une autre à  $60^\circ$  qui provient de la fibre [110].

Toutes ces figures sont cohérentes entre elles. Nous avons quatre orientations majeures qui sont les fibres [111], [100], [110] et [115].

**Echantillon N°4 ( $e = 1.45\mu\text{m}$ ,  $ddc = 4\text{A/dm}^2$ )****a/ Figure II. 11**

Sur la figure de pôles (200) du cuivre, nous observons un pic central et une couronne à  $54^\circ$  du centre qui provient de la fibre [111]. Cet échantillon présente donc deux orientations d'axes de fibre [100] et [111] perpendiculaires à la surface de l'échantillon.

**b/ Figure II. 12**

Sur la figure de pôles (111) du cuivre, nous remarquons la présence d'un pic central très intense et une couronne à  $60^\circ$ . Le pic central indique que cette couche de cuivre présente une texture de fibre d'axe [111] perpendiculaire à la surface de l'échantillon (cette fibre a été observée sur la fdp (200)). La couronne à  $60^\circ$  correspond à la superposition de deux fibres d'axes [111] et [100].

c/ Figure II. 13

Sur la figure de pôles (220) du cuivre, nous pouvons voir une couronne à  $35^\circ$  qui provient de la fibre [111]. Nous avons donc pour cet échantillon deux orientations majeures qui sont les fibres [111] et [100].

*Echantillon N°6 ( $e = 1.18\mu\text{m}$ ,  $ddc = 6A/\text{dm}^2$ )*

a/ Figure II. 15

Sur la figure de pôles (200) du cuivre, nous observons une couronne à  $54^\circ$  du centre qui provient de la fibre [111]. Cet échantillon présente donc un axe de fibre [111] parallèle à la surface de l'échantillon, cette orientation est confirmée par la figure de pôle (111).

b/ Figure II. 16

Sur la figure de pôles (111) de cet échantillon, nous remarquons la présence d'un pic central très intense et une couronne à  $70^\circ$  qui provient de la fibre [111].

c/ Figure II. 17

Sur la figure de pôles (220) du cuivre, nous pouvons voir une couronne à  $35^\circ$  qui correspond à la fibre [111].

L'analyse des figures de pôles des autres échantillons nous montre la présence des mêmes axes de fibres, par contre l'emplacement des couronnes n'est pas le même pour les différents échantillons, ceci est dû aux proportions relatives de ces différentes fibres.

Pour évaluer les variations relatives de ces différentes orientations, nous avons effectué sur tous ces échantillons une analyse quantitative de la texture en utilisant la méthode vectorielle. Nous avons tracé sur la figure II. 18, les figures de pôles inverses représentant la normale de l'échantillon dans le repère cristallin.

Les figures de pôles inverses de la figure II. 19, montrent l'évolution de la texture d'une deuxième série de dépôt effectuée dans les mêmes conditions.

Pour ces deux séries, la normale à l'échantillon qui est aussi l'axe de fibre est toujours située dans le plan limité par [001], [111] et dans le plan limité par [111] et [110] du triangle standard représentant le cristallite, (fig. II. 20). Ces deux plans sont du type (110).

FDP (111), (200) et (220) de l'échantillon de cuivre N°2 ( $e=1.6 \mu\text{m}$ ,  $ddc=2\text{\AA}/\text{dm}^2$ )

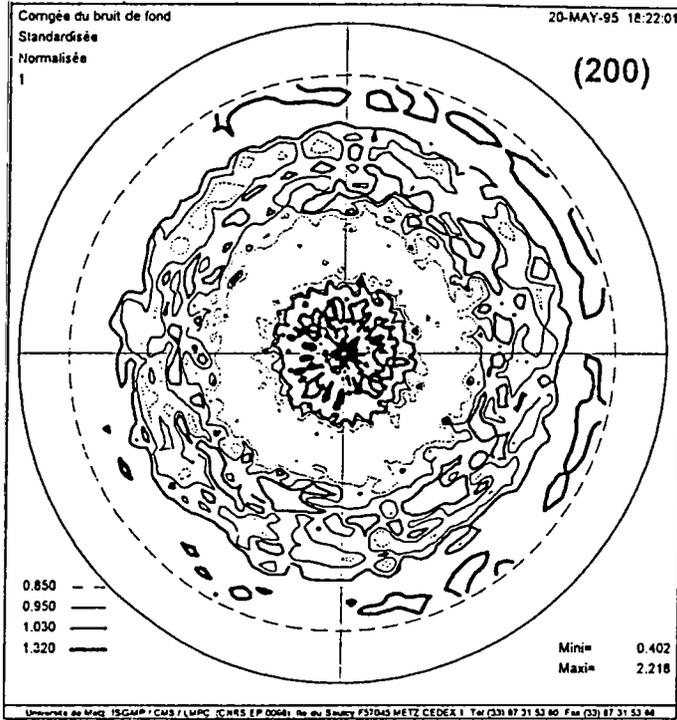


Figure II. 7

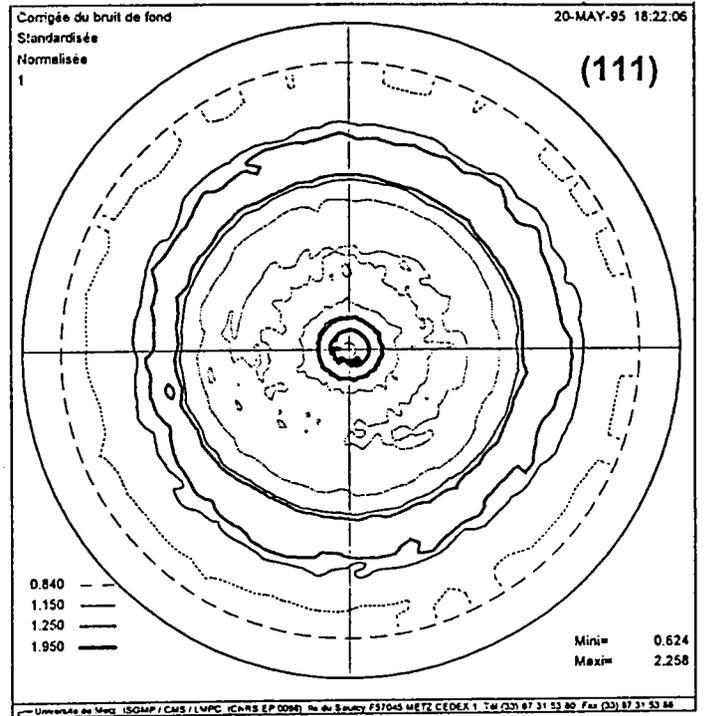


Figure II. 8

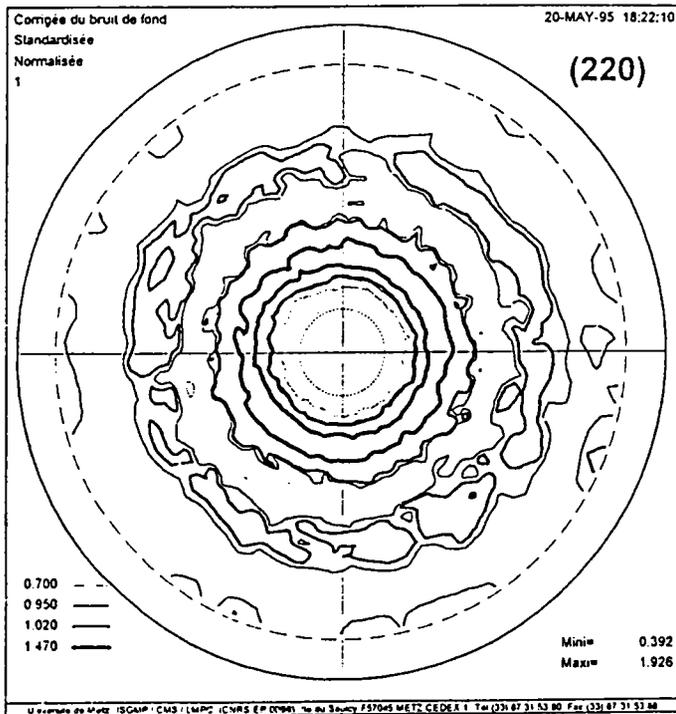


Figure II. 9

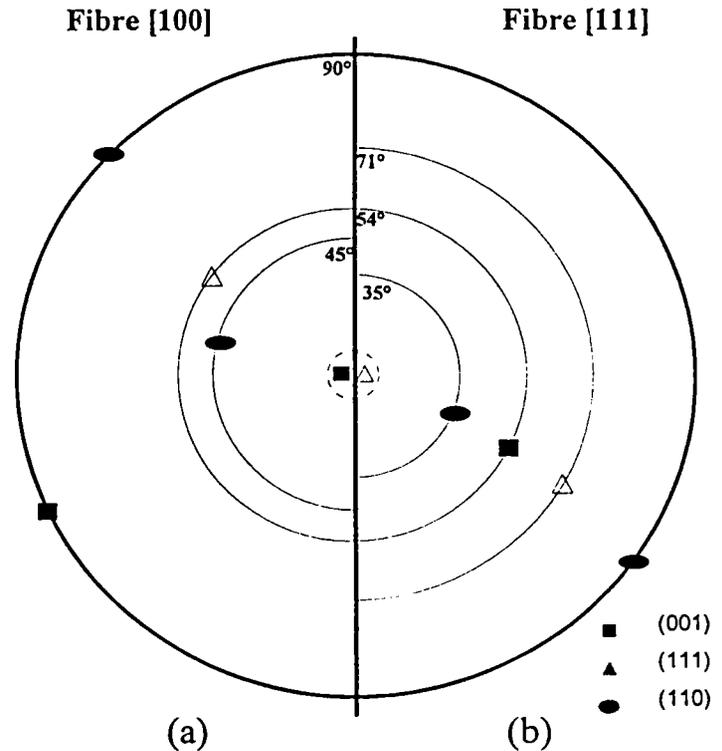


Figure II. 10

FDP (111), (200) et (220) de l'échantillon de cuivre N°4 ( $e=1.45\mu\text{m}$ ,  $ddc=4\text{A}/\text{dm}^2$ )

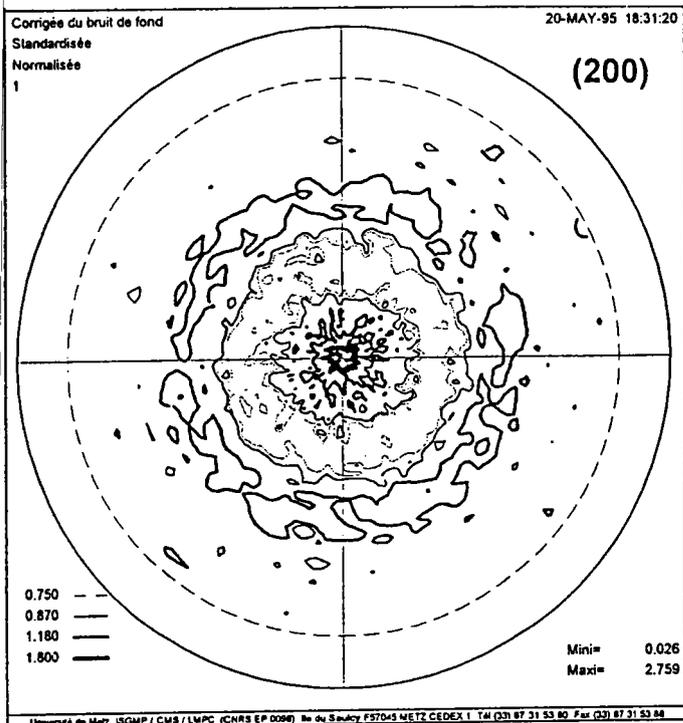


Figure II. 11

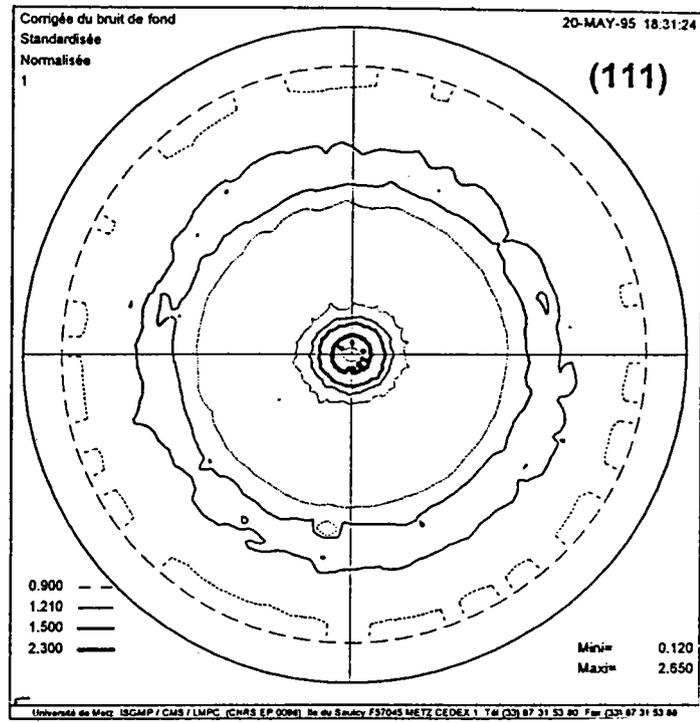


Figure II. 12

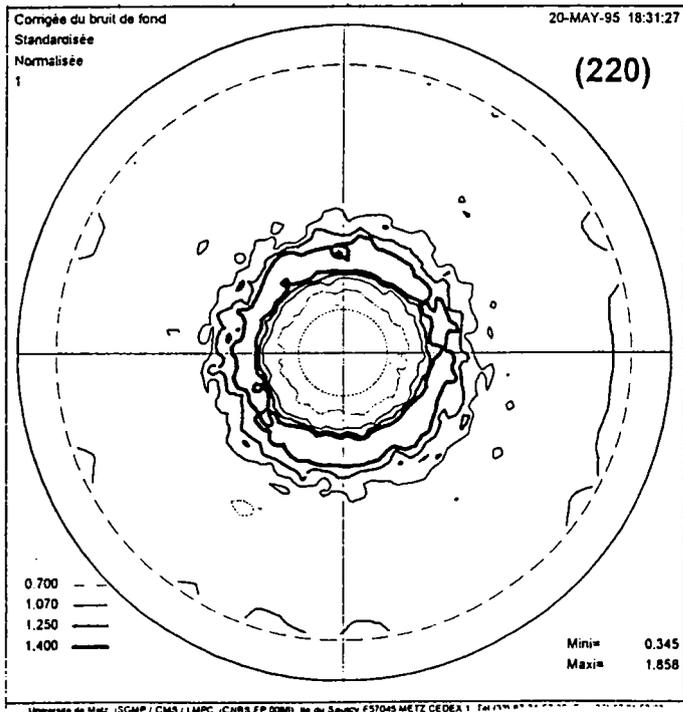


Figure II. 13

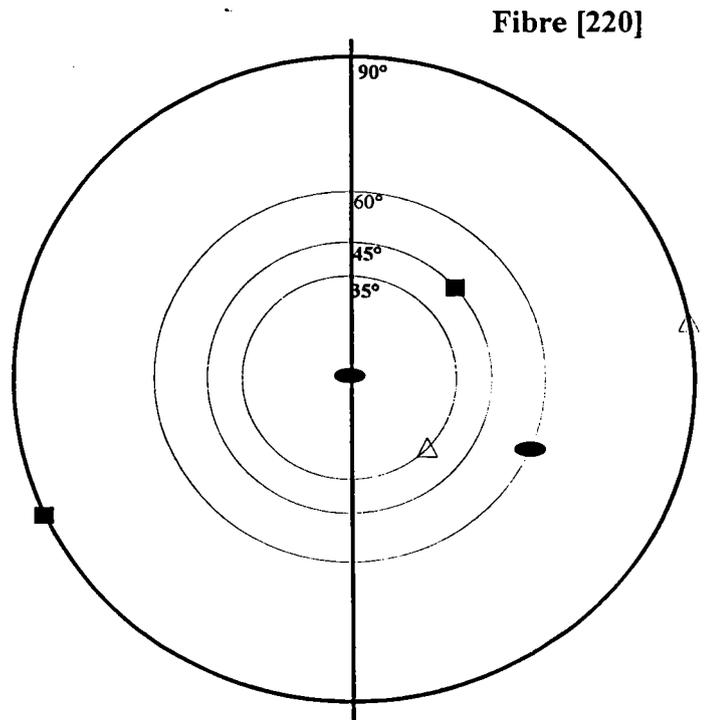


Figure II. 14

FDP (111), (200) et (220) de l'échantillon de cuivre N°6 ( $e=1.18\mu\text{m}$ ,  $ddc=6A/\text{dm}^2$ )

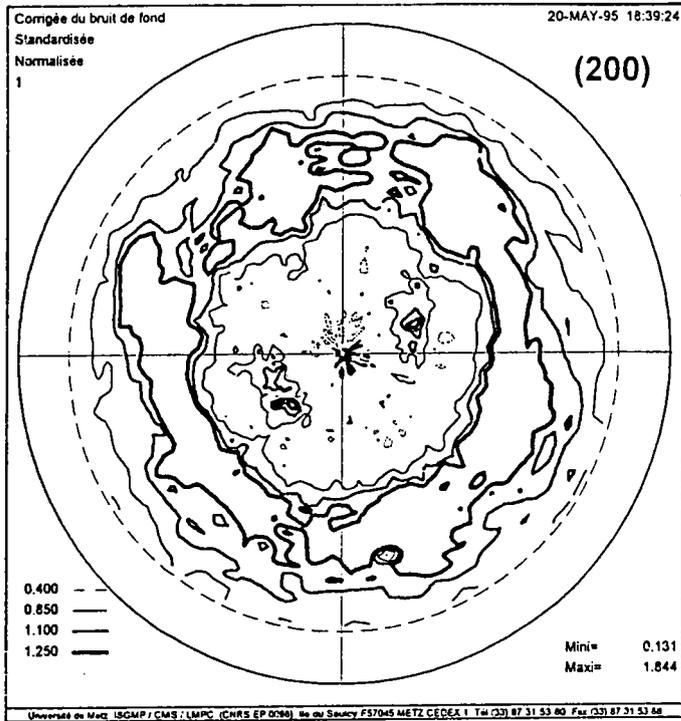


Figure II. 15

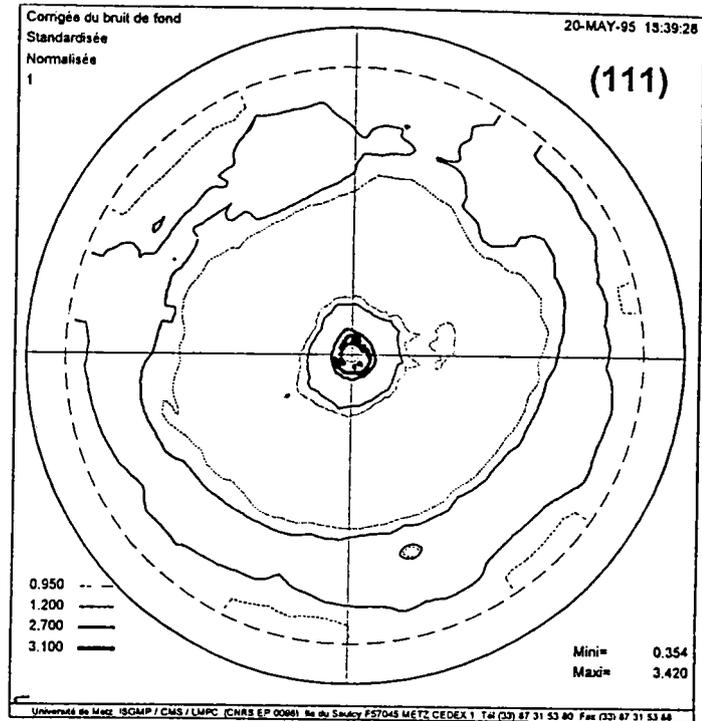


Figure II. 16

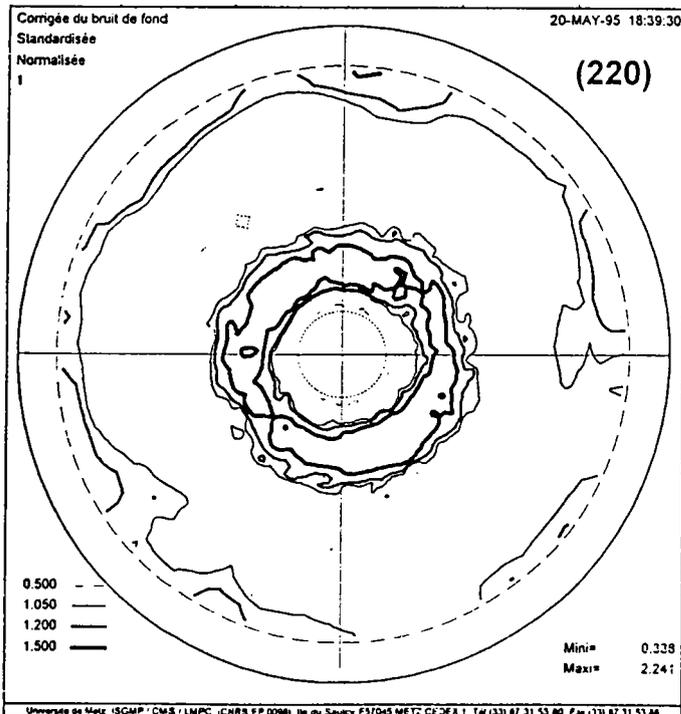


Figure II. 17

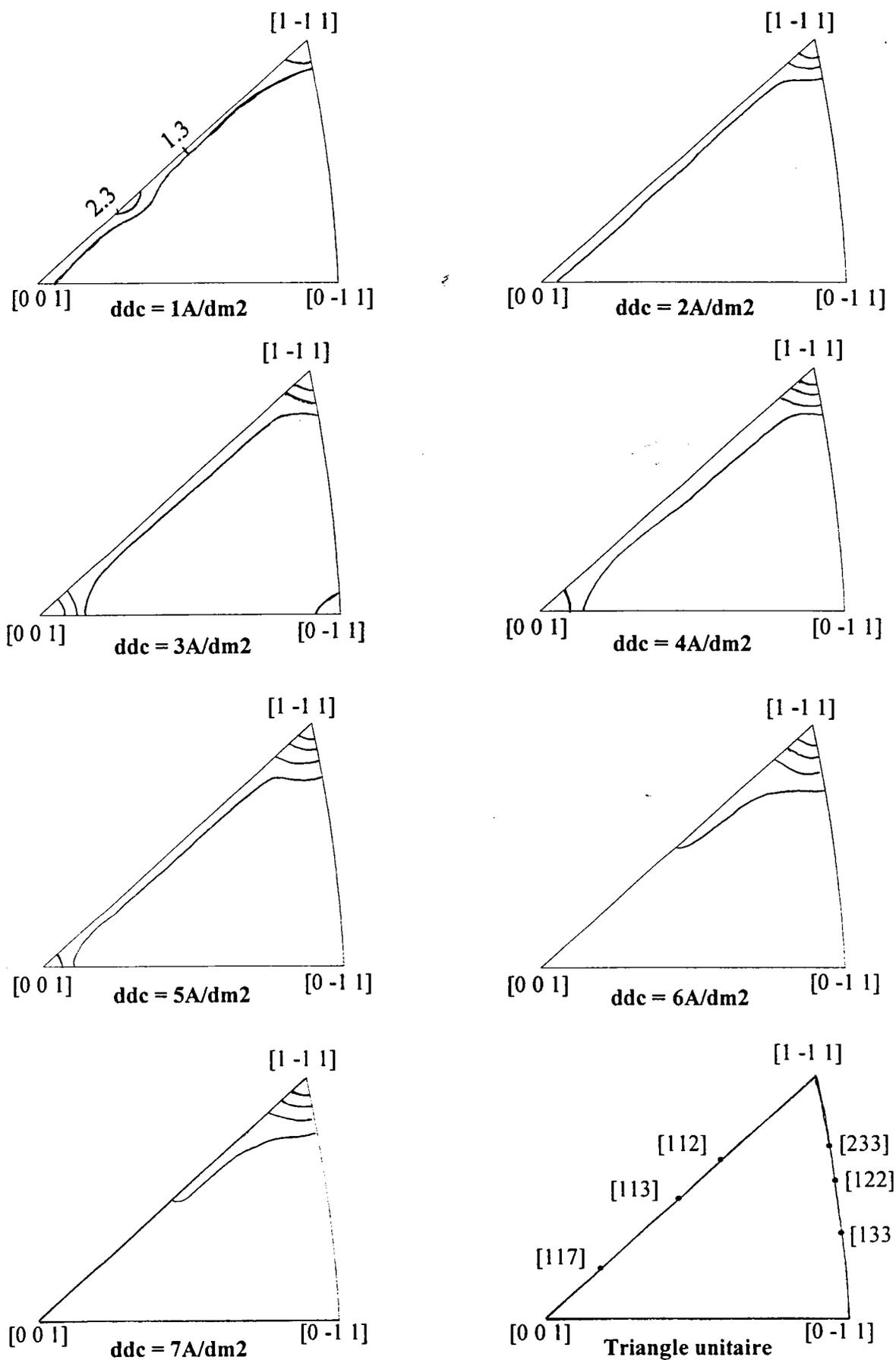


Figure II. 18: Figures de pôles inverses des dépôts effectués à différentes  $ddc$

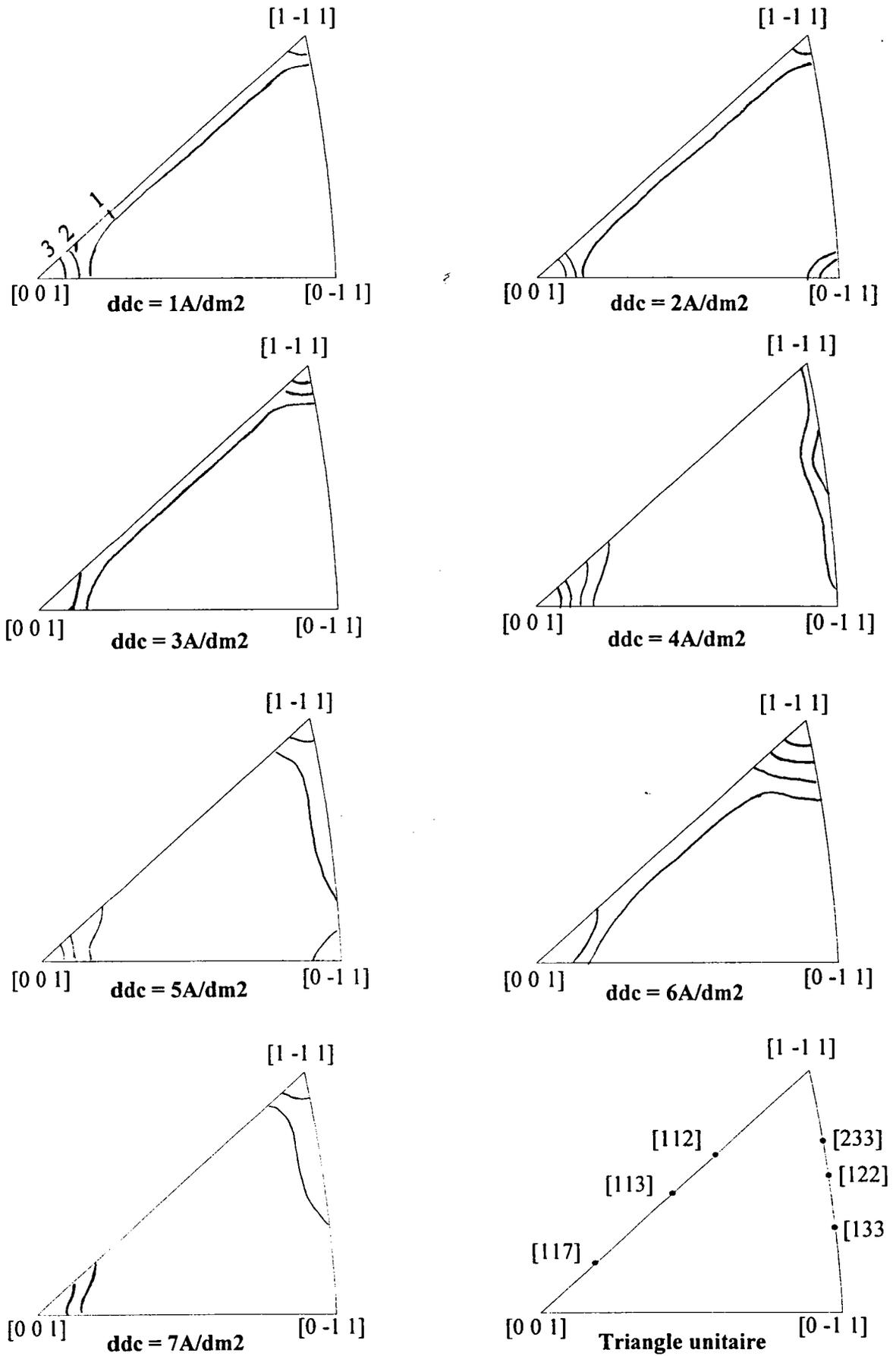


Figure II. 19: Figures de pôles inverses de la 2<sup>ème</sup> série de dépôt en fonction de la  $ddc$

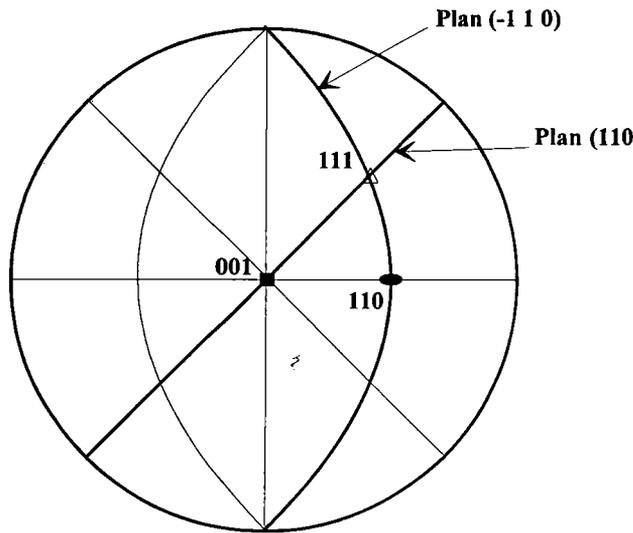


Figure II. 20: projection standard (001) montrant les plans (110) qui délimitent le triangle unitaire

Nous pouvons déduire de la répartition des axes de fibres dans le cristal que l'axe de fibre:

1/ appartient toujours à un plan de type (110), (fig. II. 21), et qu'il doit avoir les indices suivant  $[u \bar{u} w]$ .

2/ est perpendiculaire à une rangée [110].

En d'autres termes:

1/ lors du dépôt, le plan (110) des cristallites est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

2/ une rangée [110] est dans le plan de la surface de l'échantillon, (fig. II. 22).

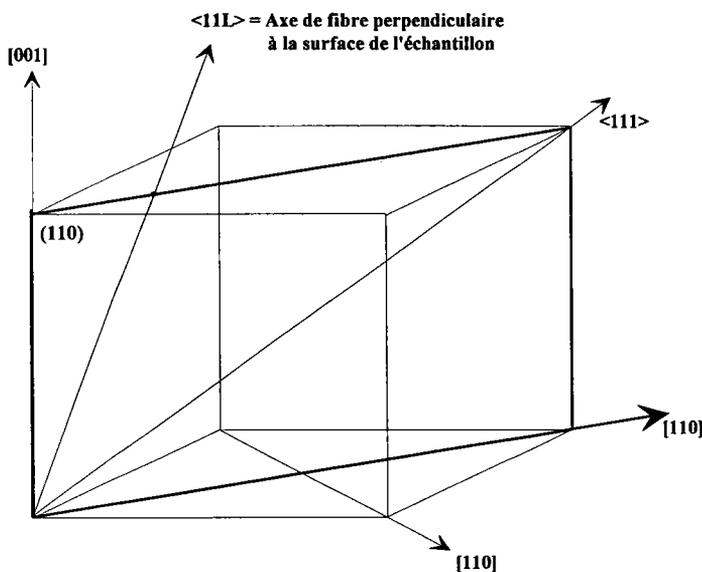


Figure II. 21: position des axes de fibres  $[11L]$  par rapport au plan (110)

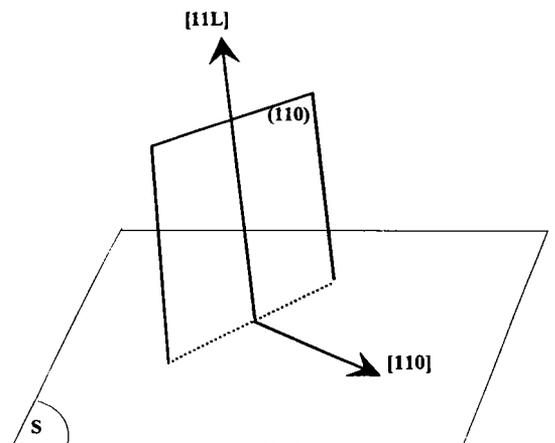


Figure II. 22: position relative des plans (110) par rapport à la surface

#### II.4.1-4/ Analyse quantitative de la texture

Sur le vecteur texture axiale, nous avons relevé les fractions volumiques d'axes de fibre dans chaque case du triangle normées au nombre de cases d'axes de fibre (28). Pour un échantillon isotrope, toutes les cases ont une densité d'axe de fibre égale à l'unité. La fraction volumique d'une case correspondant à un échantillon isotrope est donc de  $1/28 = 3.57 \%$ , la fraction volumique de 3 cases serait donc  $3*3.57 = 10.7 \%$ .

Pour nous ramener à des axes de fibres de directions cristallographiques simples, nous avons regroupé les cases voisines de ces directions. Pour l'orientation d'axe de fibre [001], nous avons considéré les cases N°1, 2 et 3. Pour l'orientation [111], nous avons utilisé les cases N°21, 27 et 28. Pour l'orientation [110], nous avons pris les cases N°16, 22 et 23.

Les résultats sont présentés sur le tableau II.3.

échantillon	ddc(A/dm <sup>2</sup> )	FV (001)	FV (111)	FV (110)	% orienté
1	1	13.646	14	11.914	39.56
2	2	14.767	17.164	10.096	40.74
3	3	14.407	19.775	10.882	45.06
4	4	14.942	20.753	8.185	43.88
5	5	12.532	22.046	9.146	43.29
6	6	7.339	26.507	5.296	39.14
7	7	3.078	24.421	5.257	32.75

Tableau II.3: fractions volumiques d'axe de fibre et pourcentage des cristallites orientés.

En moyenne, il y a 40% des cristallites qui sont orientés selon [111], [100] ou [110], le reste est orienté d'une manière aléatoire.

En traçant la courbe de fractions volumiques des axes de fibre [111], [100] et [110] en fonction de la densité de courant (figure II. 23), on s'aperçoit que:

- à faible densité de courant, le dépôt est isotrope
- au fur et à mesure que la densité de courant augmente, le dépôt s'oriente suivant le plan (111).

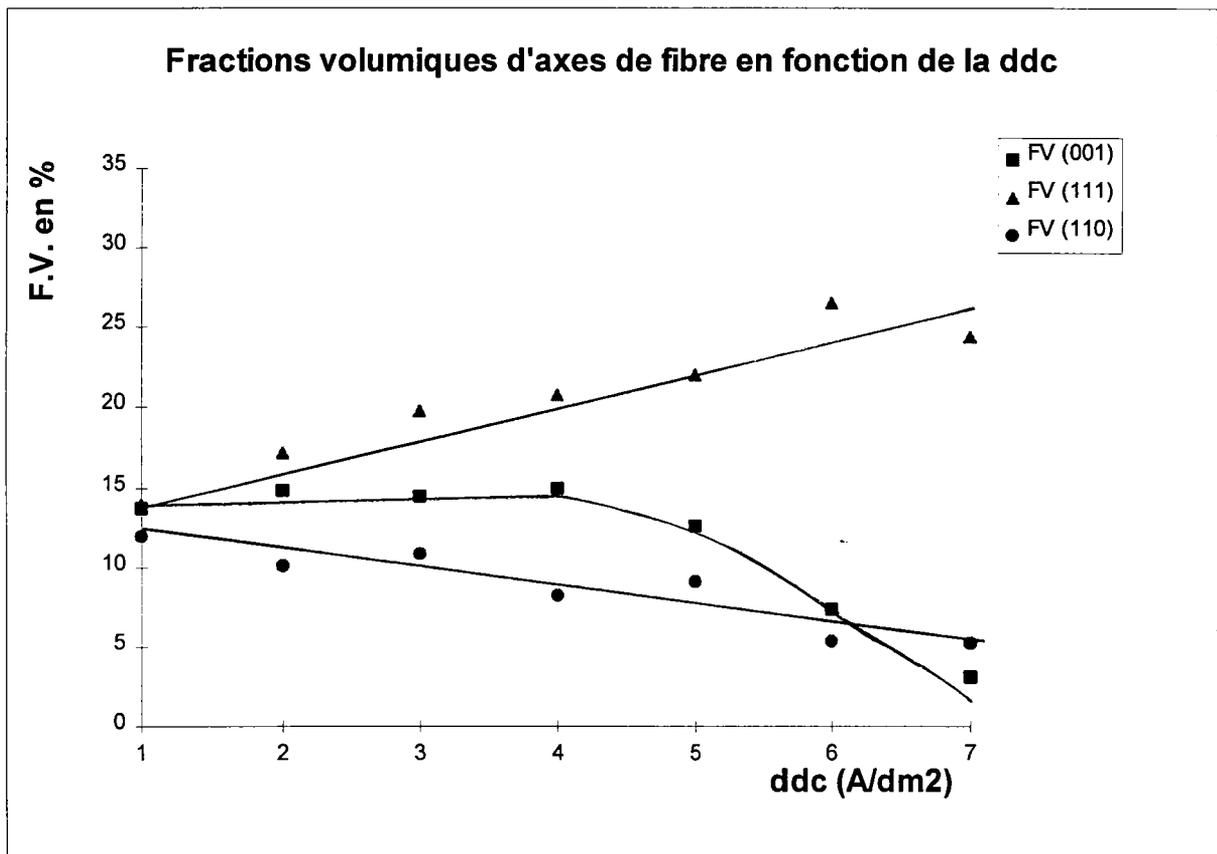


Figure II. 23: fractions volumiques d'axes de fibre en fonction de la densité de courant

Si on trace le pourcentage des cristallites orientés selon (111) et (100), figure II. 24, on s'aperçoit que celui-ci est constant (aux erreurs de mesure près) au voisinage de 32%. Nous pouvons donc en déduire qu'une forte densité de courant favorise l'orientation [111] au détriment de [100] et [110].

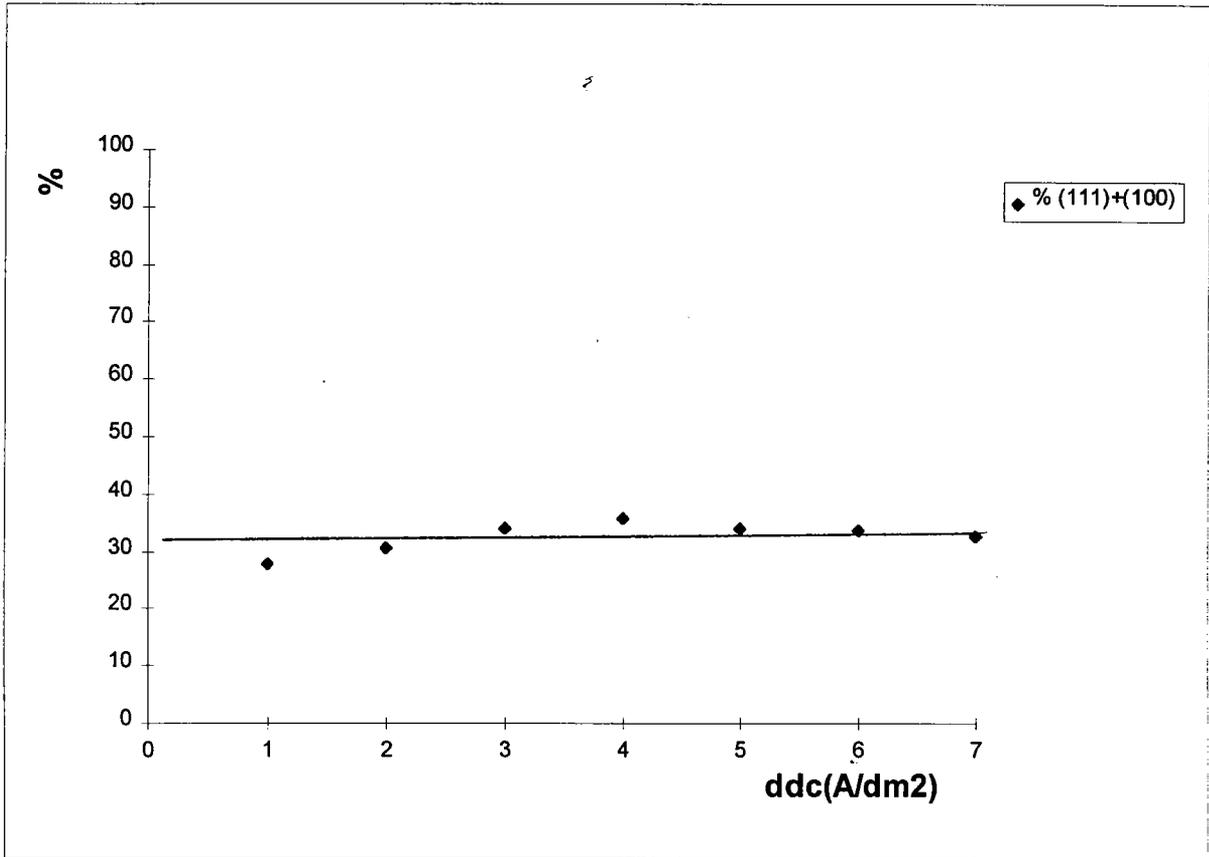


Figure II. 24: pourcentage des cristallites orientés selon (111) et (100) en fonction de la ddc

## II.4.2\ dépôt de cuivre en fonction de l'épaisseur

## II.4.2-1/ épaisseur croissante

Pour étudier la variation de la texture en fonction de l'épaisseur du revêtement, nous avons effectué les dépôts à densité de courant constante ( $\sim 3.25 \text{ A/dm}^2$ ). Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau II.4.

échantillon	t (mn)	ddc <sub>c</sub> (A/dm <sup>2</sup> )	P (g)	e (μm)
1	0.083	3.4	$1.10^{-3}$	0.083
2	0.25	3.5	$2.10^{-3}$	0.168
3	0.5	3.5	$4.10^{-3}$	0.33
4	1	3.4	$7,5.10^{-3}$	0.585
5	2	3.1	0.0138	1.02
6	4	3.2	0.0314	2.28
7	8	3.1	0.062	4.47
8	12	3.1	0.0763	6.1
9	20	3.1	0.1336	9.4
10	30	3.0	0.2337	15.1
11	60	3.2	0.3498	25

Tableau II. 4: conditions de dépôt du cuivre en fonction de l'épaisseur

**Examen des figures**

Pour caractériser l'évolution de la texture, nous présentons les figures de pôles correspondant à 3 épaisseurs de dépôt.

***Echantillon N°1 ( $e = 0.083 \mu\text{m}$ ,  $ddc = 3.4 \text{ A/dm}^2$ ): faible épaisseur***

Sur les figures II. 25 et II. 26, nous présentons les figures de pôles des plans (111) et (200) du dépôt à  $0.083 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Dans ce cas, il est impossible de distinguer une ou plusieurs orientations préférentielles. Le dépôt paraît isotrope. Cependant, les intensités diffractées étant très faibles, (fig. II. 27), il est possible que le dépôt soit légèrement orienté. Cette isotropie apparente est observée jusqu'à une épaisseur  $0.33 \mu\text{m}$ . A partir de  $0.58 \mu\text{m}$  de cuivre déposé, les orientations préférentielles deviennent décelables.

**Echantillon N°8 ( $e = 6.1\mu\text{m}$ ,  $ddc = 3.1A/\text{dm}^2$ ): épaisseur moyenne****a/ Figure II. 28**

Sur la figure (111) de cet échantillon, nous remarquons un pic central intense et une couronne à  $67^\circ$  du centre. Le dépôt présente donc une texture de fibre d'axe [111] perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Pour que cette orientation soit unique, il faudrait que la couronne soit située à  $71^\circ$  du centre, ce qui n'est pas le cas, nous pouvons supposer qu'il existe d'autres orientations.

**b/ Figure II. 29**

La figure de pôle (200) montre une première couronne intense à  $55^\circ$  qui provient de la fibre [111] et une deuxième couronne à  $12^\circ$  du centre correspondant à une fibre d'axe [117] perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cet échantillon présente donc deux axes de fibres [111] et [117] perpendiculaires à la surface de l'échantillon. L'orientation la plus intense est la fibre [111].

**Echantillon N°11 ( $e = 25\mu\text{m}$ ,  $ddc = 3.2A/\text{dm}^2$ ): forte épaisseur****a/ Figure II. 30**

Sur la figure (111) de cet échantillon, nous remarquons un pic très intense au centre de la figure et une couronne à  $65^\circ$  du centre. Le dépôt présente donc une texture de fibre d'axe [111] perpendiculaire à la surface de l'échantillon. la couronne à  $65^\circ$  proviendrait d'une autre orientation.

**b/ Figure II. 31**

La figure de pôle (200) nous confirme la fibre [111] par une couronne à  $54^\circ$  du centre. On remarque par ailleurs une très faible couronne à  $12^\circ$  correspondant à la fibre [117].

**c/ Figure II. 32**

Cette figure présente la figure de pôles (220) qui montre l'existence d'une couronne à  $35^\circ$  correspondant à la fibre [111].

Après avoir effectué des figures de pôles sur les différents échantillons, nous avons fait une analyse quantitative du vecteur texture. Celle-ci nous a permis de connaître les fractions volumiques des axes de fibre [001], [111] et [110] en présence (tableau II. 5) et de tracer les figures de pôles inverses présentées sur la figure II. 33.

Comme précédemment, on remarque que les axes de fibres appartiennent au plan (110).

Dépôt de cuivre à 0.08µm d'épaisseur

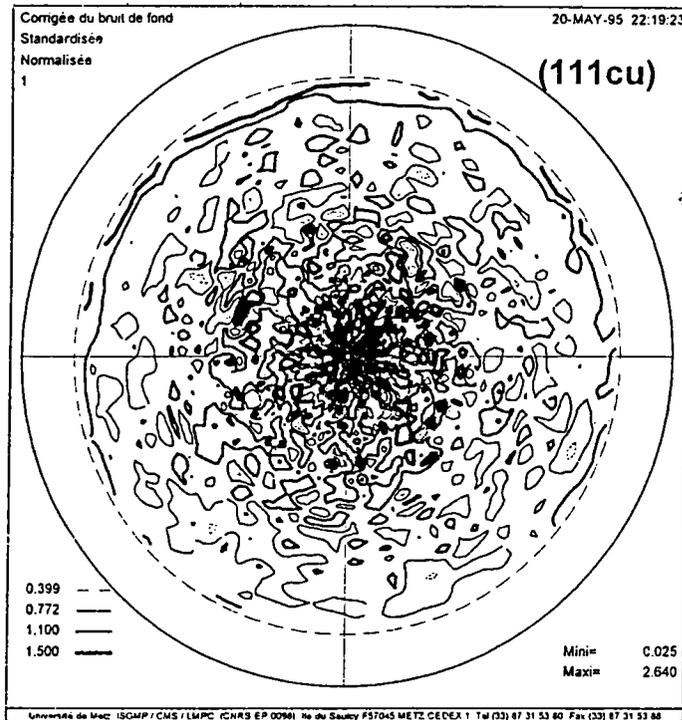


Figure II. 25: FDP (111)

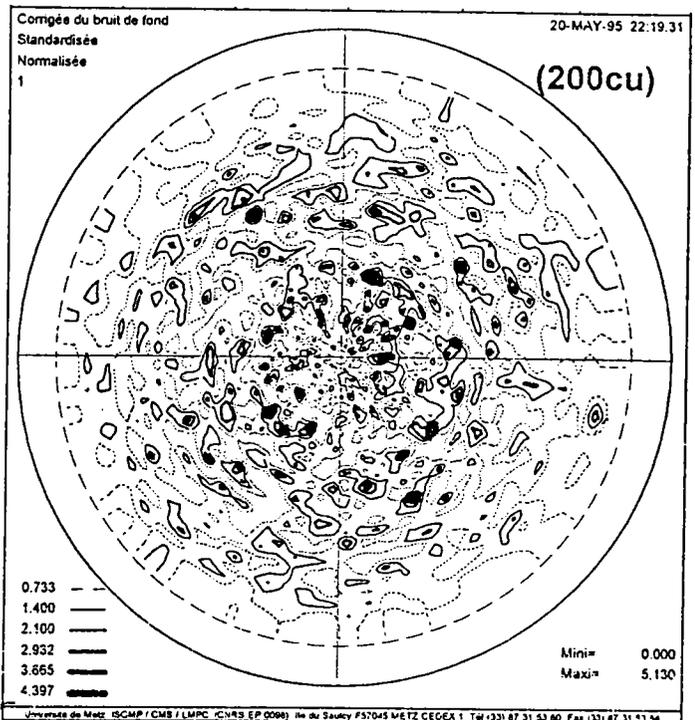


Figure II. 26: FDP (200)

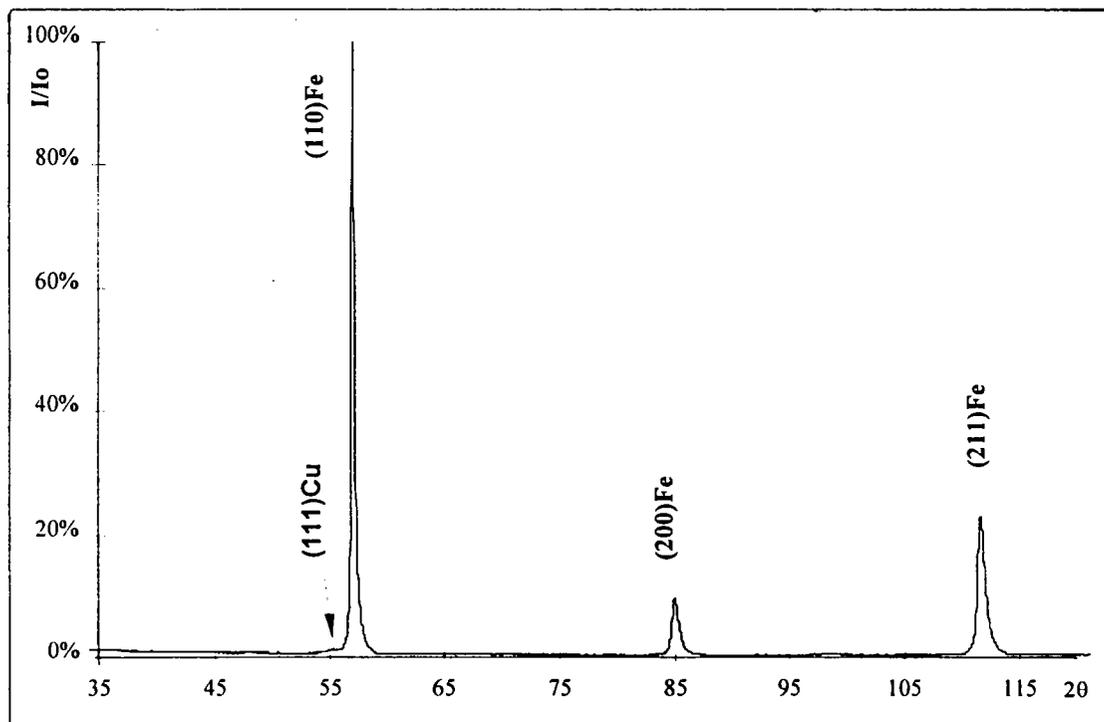


Figure II. 27: diffractogramme

Dépôt de cuivre à 6.1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur

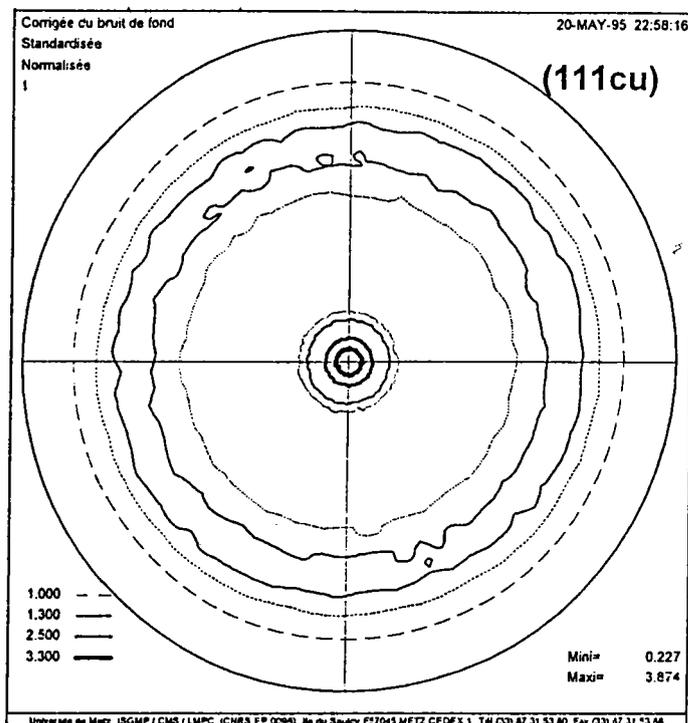


Figure II. 28: FDP (111)

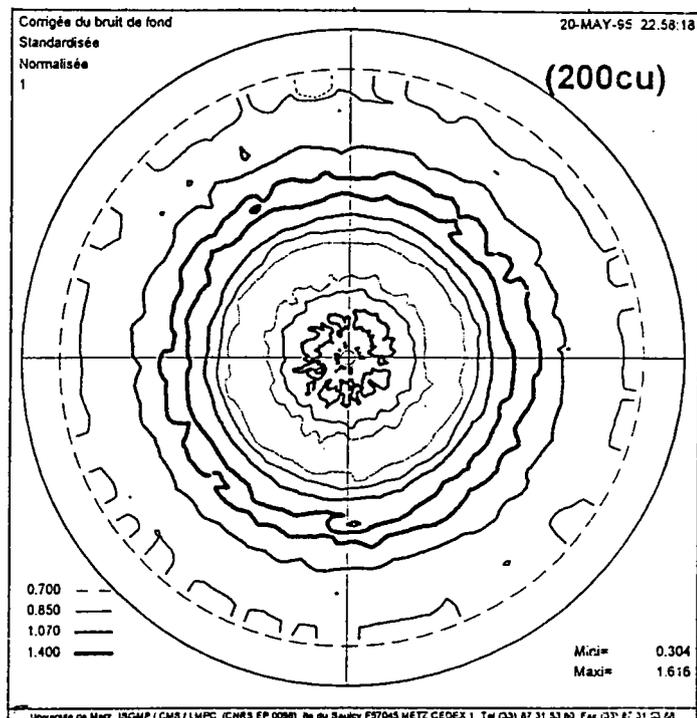


Figure II. 29: FDP (200)

Dépôt de cuivre à 25µm d'épaisseur

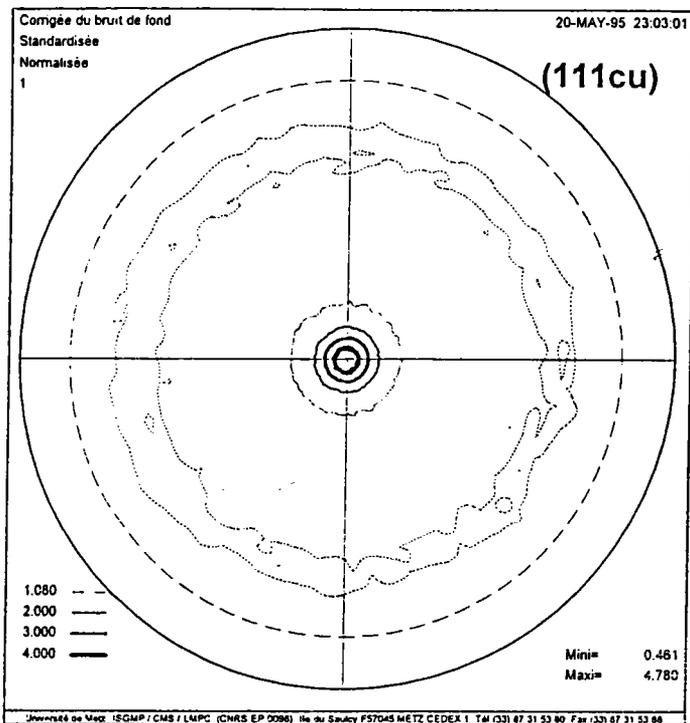


Figure II. 30: FDP (111)

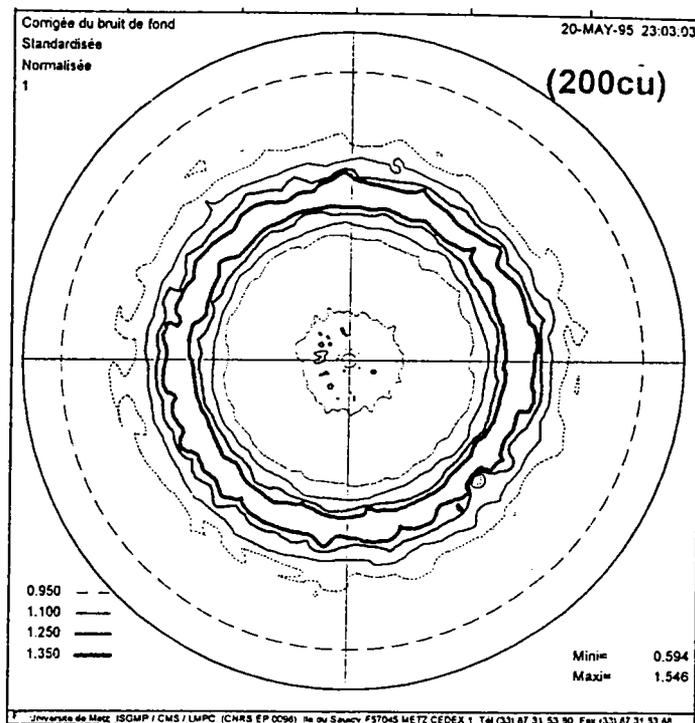


Figure II. 31: FDP (200)

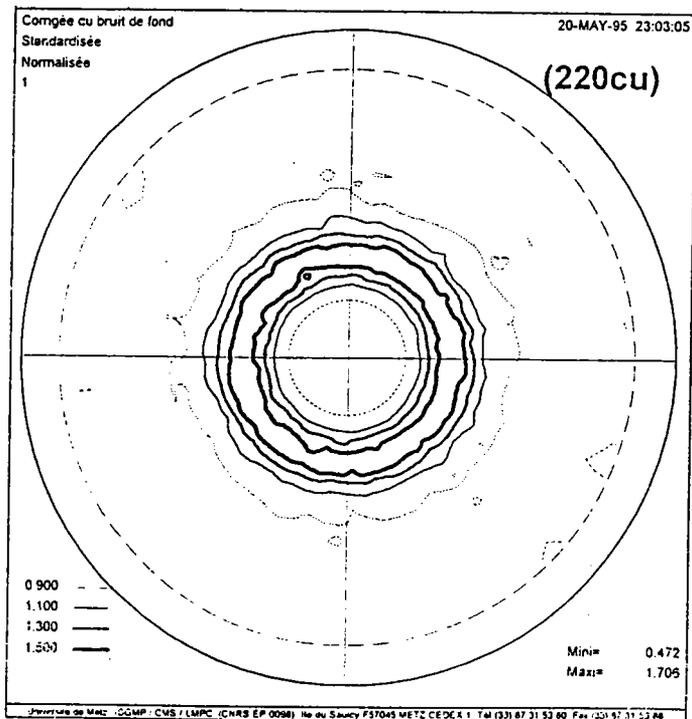


Figure II. 32: FDP (220)

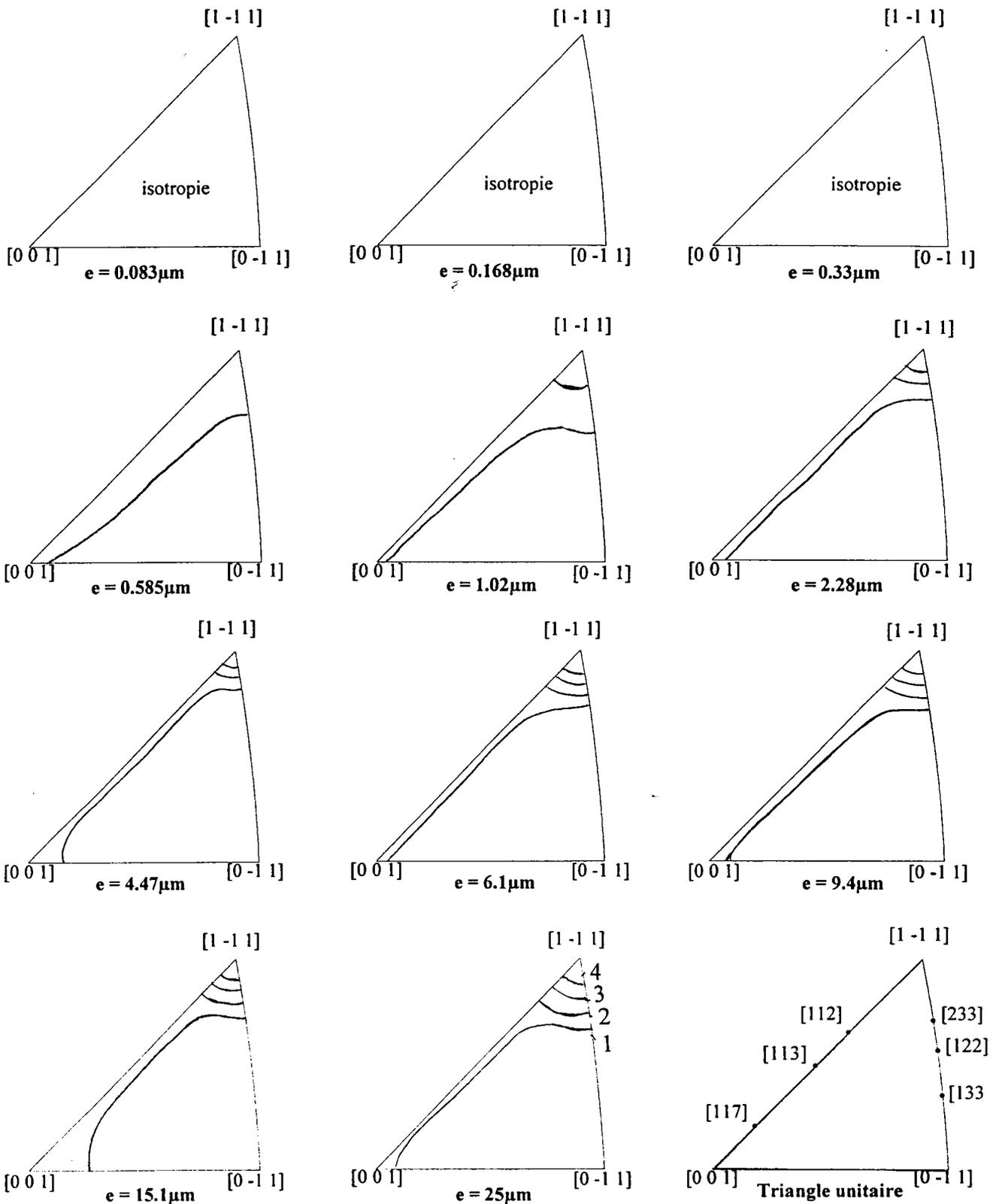


Figure II. 33: figures de pôles inverses des dépôts effectués à différentes épaisseurs

Sur la figure II. 34 a et b, nous avons présenté le vecteur texture correspondant aux échantillons N°1 ( $e = 0.083\mu\text{m}$ ) et N° 11 ( $e = 25\mu\text{m}$ ).

Dans le cas de l'échantillon N° 1, il est impossible de distinguer une ou plusieurs orientations préférentielles, le spectre est quasi uniforme, il est impossible de caractériser cette texture, le dépôt est donc isotrope.

Par contre, dans le cas de l'échantillon N° 11, on constate la présence d'orientations préférentielles prononcées qui caractérisent parfaitement la texture de fibre d'axe  $[111]$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

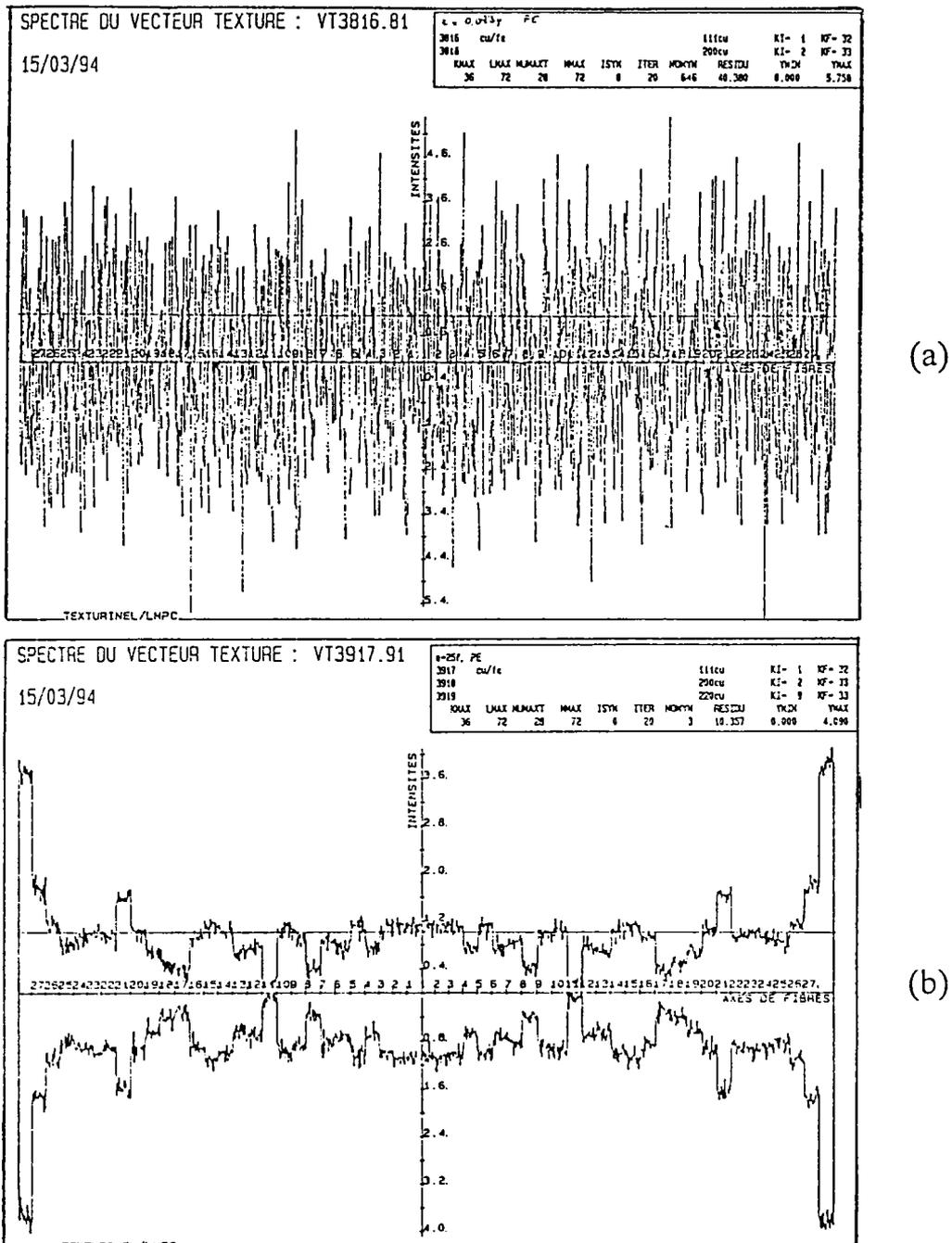


Figure II. 34: vecteur texture des échantillons à: (a) 0.083µm, (b) 25µm d'épaisseur.

échantillon	e ( $\mu\text{m}$ )	FV (001)	FV (111)	FV (110)	%(001)+(111)
1	0.083	10.26	12.175	12.3	22.435
2	0.168	9.382	12.525	11.742	21.907
3	0.33	10.171	12.971	11.235	23.142
4	0.585	10.514	15.382	9.567	25.892
5	1.02	10.171	16.425	10.05	26.596
6	2.28	13.646	17.785	6.967	31.431
7	4.47	14.221	20.539	5.814	34.76
8	6.1	12.421	27.142	5.335	39.563
9	9.4	11.978	24.775	7.039	36.753
10	15.1	19.064	20.664	6.239	39.728
11	25	11.175	26.871	6.425	38.046

Tableau II. 5: fractions volumique d'axes de fibres des différents échantillons

Si on trace la courbe de fractions volumiques des axes de fibre [111], [100] et [110] en fonction de l'épaisseur (figure II. 35), on s'aperçoit que:

- à faible épaisseur le dépôt est isotrope
- lorsque l'épaisseur augmente, le dépôt s'oriente de sorte que l'axe de fibre [111] soit perpendiculaire à la surface.

Notons que pour un échantillon de  $15\mu\text{m}$  d'épaisseur, la fibre [001] est aussi importante que la fibre [111]. Nous avons déjà remarqué lors des dépôts à épaisseur constante (fig. II. 18 et fig. II. 19) qu'il semble exister une compétition entre la fibre [100] et la fibre [111] qui détermine la texture finale du dépôt.

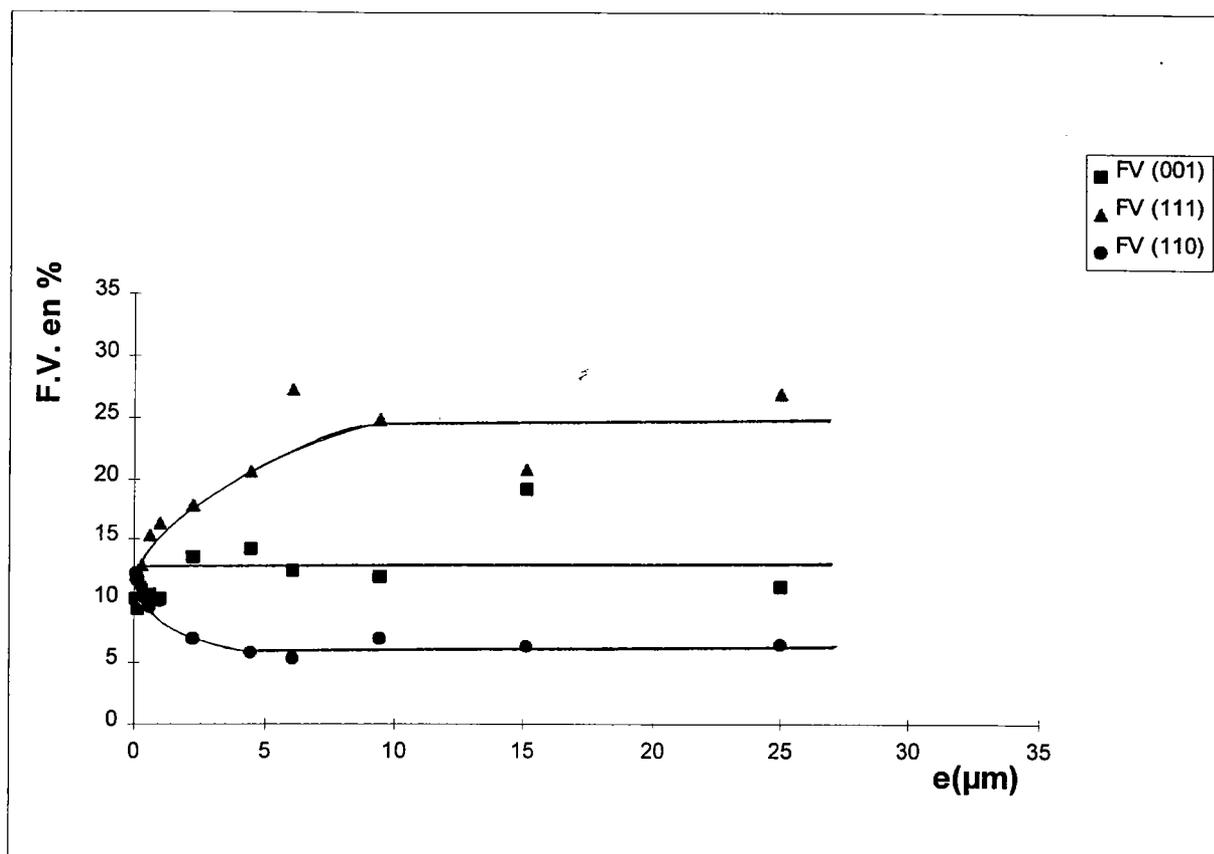


Figure II. 35: fractions volumiques d'axes de fibre en fonction de l'épaisseur

La courbe donnant le pourcentage des cristallites orientés selon (111) et (100), figure II. 36, nous conduit à la conclusion suivante: à densité de courant constante, le pourcentage des cristallites orientés suivant [111] et [100] augmente avec l'épaisseur. Néanmoins, nous pouvons remarquer qu'à partir d'une quinzaine de microns, le taux de cristallites orientés [111] et/ou [100] n'augmente plus, et que 39% des cristallites ont cette orientation. Au delà de 15 μm, la texture n'évolue plus.

Ceci a été également observé sur la courbe correspondant à la dissolution de la couche de cuivre (fig. II. 39).

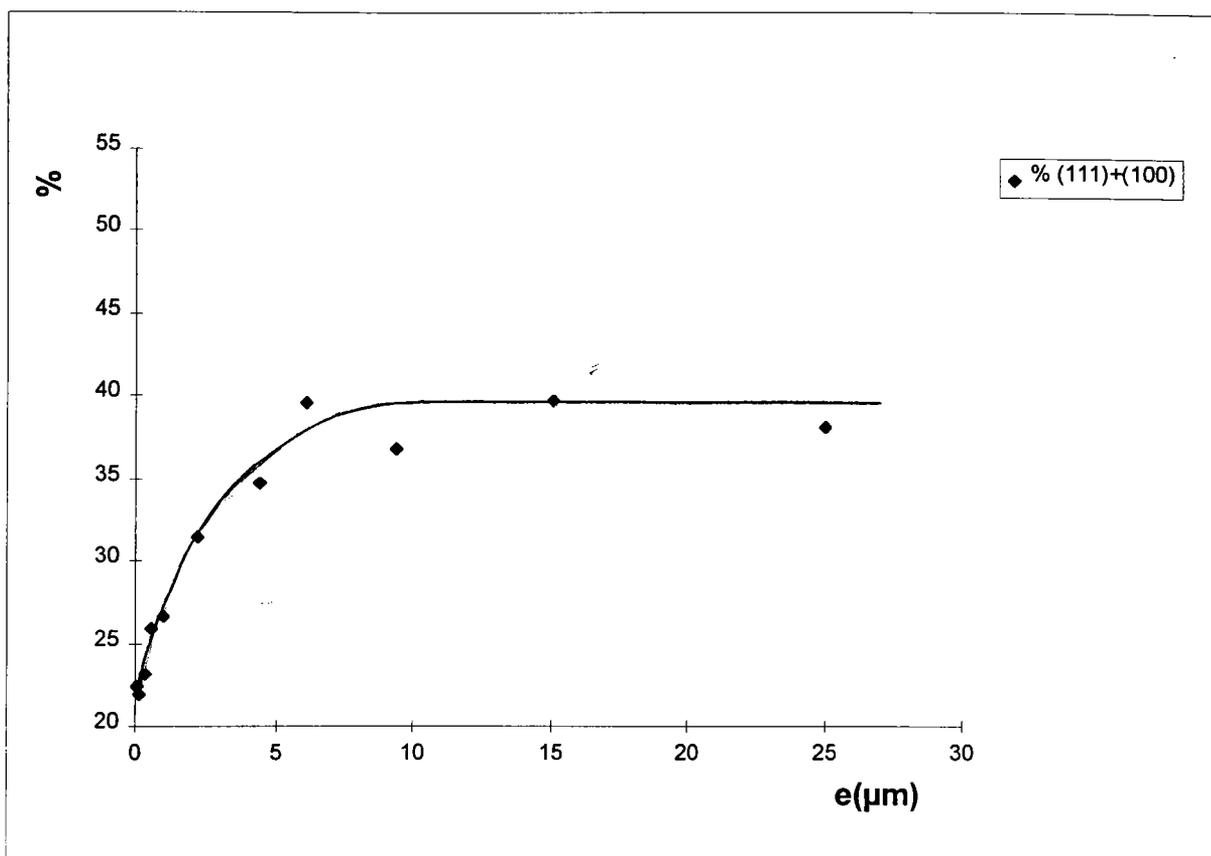


Figure II. 36: % des cristallites orientés selon [111] et [100] en fonction de l'épaisseur

Pour les très faibles épaisseurs ( $e < 1\mu\text{m}$ ), la couche de cuivre est isotrope (6 cases sur 28 ont été prises en considération pour déterminer les fractions volumiques, soit 22%).

Pour les épaisseurs inférieures à  $10\mu\text{m}$ , nous analysons toute la couche de cuivre, c'est à dire que nous avons une valeur moyenne des orientations entre la couche contiguë au métal (isotrope) et la couche superficielle ayant 39% des cristallites orientés.

On peut se demander si la couche de cuivre déposée n'est pas constituée de deux couches: l'une isotrope et l'autre orientée (39%) pour laquelle nous avons un dépôt de cuivre sur cuivre. La moyenne de la texture de ces couches donnant la valeur des fractions volumiques observées.

Pour ces faibles épaisseurs ( $e < 10\mu\text{m}$ ), nous pouvons négliger en première approximation l'absorption des rayons X.

Si  $x$  est la fraction d'épaisseur de la couche isotrope et  $(1-x)$  la fraction d'épaisseur de la couche orientée, nous pouvons écrire:

$$0.22 x + 0.39 (1 - x) = F = \text{fraction volumique observée}$$

Le tableau II. 6 présente les valeurs de la fraction d'épaisseur ( $x$ ) ainsi que l'épaisseur ( $e$ ) de la couche isotrope pour différentes épaisseurs de dépôt.

e du dépôt	1 $\mu\text{m}$	2.28 $\mu\text{m}$	4.47 $\mu\text{m}$	9.4 $\mu\text{m}$
x	0.76	0.44	0.24	0.13
e iso	0.76	1.01	1.1	1.2

Tableau II. 6

Au regard des résultats, nous pouvons supposer que la couche est isotrope jusqu'à 0.7, voire 1 $\mu\text{m}$  et qu'au delà de cette épaisseur le cuivre s'oriente. Cette orientation [111] et/ou [100] n'évolue pas au cours de la croissance du dépôt.

#### II.4.2-2/ épaisseur décroissante

Comme il semble exister une compétition entre les axes de fibres [111] et [100] dans la croissance des dépôts de cuivre, nous avons déposé une couche de forte épaisseur (28.7 $\mu$ ), puis nous avons enlevé des couches superficielles pour l'amincir afin d'étudier la texture en profondeur à partir de la surface du dépôt. Ceci devrait nous permettre de savoir si cette compétition a lieu pendant toute la durée du dépôt, ou si la formation privilégiée d'une de ces deux fibres se produit au début de celui-ci.

Les conditions expérimentales sont données dans le tableau II. 7.

échantillon	t (mn)	ddc (A/dm <sup>2</sup> )	P (g)	e (μm)
<b>I</b>	<b>60</b>	<b>3.2</b>	<b>0.4417</b>	<b>28.7</b>
<b>1</b>	<b>50</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0872</b>	<b>22.04</b>
<b>2</b>	<b>45</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0462</b>	<b>18.51</b>
<b>3</b>	<b>40</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0455</b>	<b>15.3</b>
<b>4</b>	<b>35</b>	<b>3.2</b>	<b>0.045</b>	<b>11.6</b>
<b>5</b>	<b>32</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0298</b>	<b>9.32</b>
<b>6</b>	<b>29</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0245</b>	<b>7.45</b>
<b>7</b>	<b>26</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0277</b>	<b>5.34</b>
<b>8</b>	<b>23</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0305</b>	<b>3.01</b>
<b>9</b>	<b>22</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0095</b>	<b>2.29</b>
<b>10</b>	<b>21</b>	<b>3.2</b>	<b>0.0105</b>	<b>1.49</b>

Tableau II. 7: conditions de dissolution d'une couche de 28.7μ

Pour étudier l'évolution de la texture, nous avons effectué des figures de pôles sur chaque échantillon.

La méthode vectorielle nous a permis de faire une étude quantitative et de calculer les fractions volumiques des axes de fibres en présence. Les résultats sont donnés sur le tableau II. 8.

Les figures de pôles inverses de la figure II. 37, montrent l'évolution de la texture en profondeur d'une couche à 28.7μm d'épaisseur.

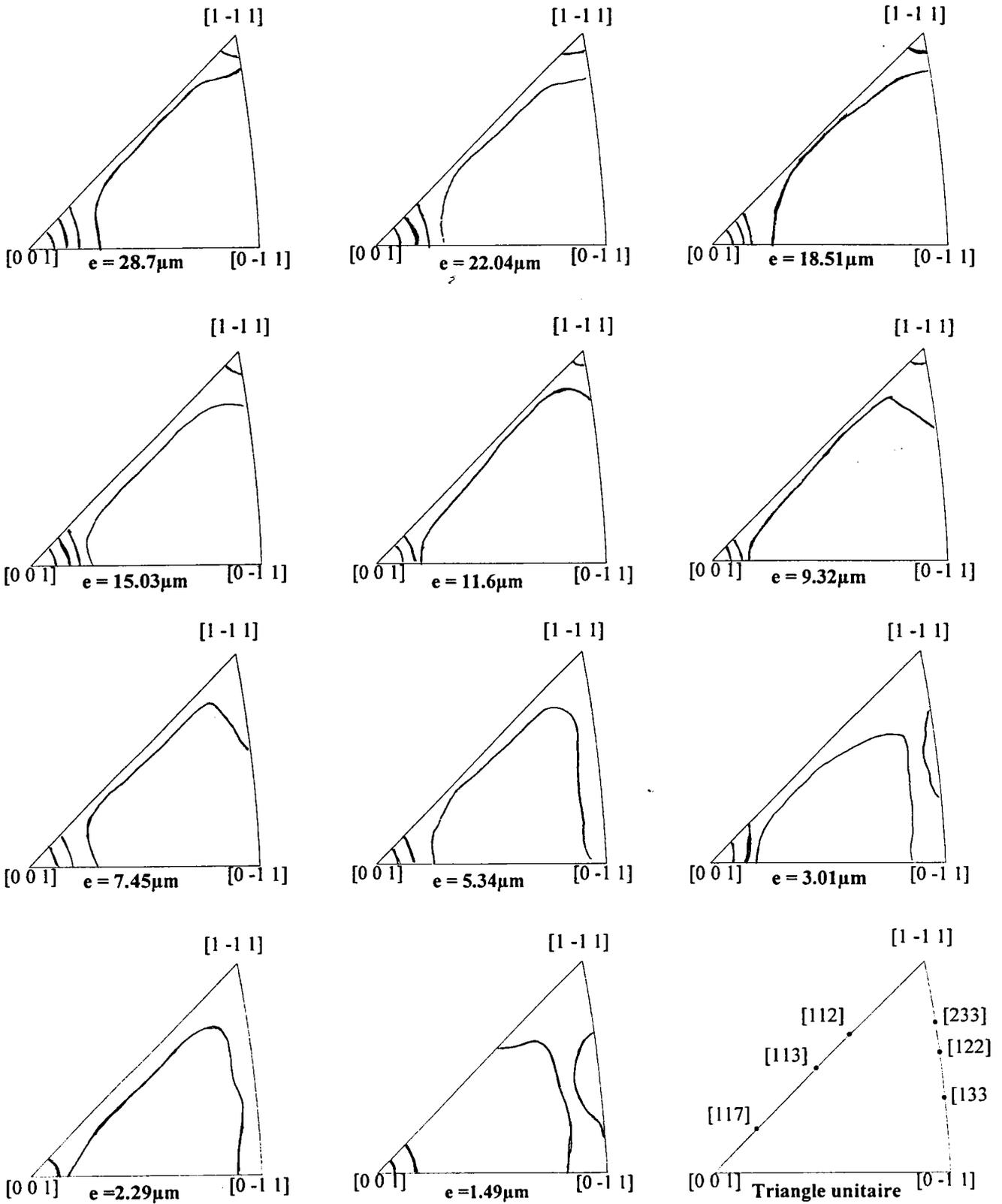


Figure II. 37: figures de pôles inverses d'un même échantillon après dissolution

échantillon	e ( $\mu\text{m}$ )	FV (001)	FV (111)	FV (110)	%(100)+(111)
1	28.7	34.107	13.16	3.332	47.267
2	22.04	34.392	13.214	3.557	47.606
3	15.3	33.953	13.11	4.01	47.063
4	11.6	32.164	13.003	4.592	45.167
5	9.32	27.478	12.457	5.175	39.935
6	7.45	25.135	12.496	6.025	37.631
7	5.34	21.442	12.589	7.625	34.031
8	3.01	18.242	12.76	9.932	31.002
9	2.29	15.546	12.896	11.914	28.442
10	1.49	14.589	12.857	12.942	27.446

Tableau II. 8: fractions volumiques d'axes de fibres

Sur la figure II. 38, nous avons reporté les fractions volumiques de chacune des orientations en fonction de l'épaisseur du dépôt. On observe un comportement similaire à celui que nous avons observé lors de la croissance du dépôt mais l'axe de fibre [111] est remplacé par [100].

Il semble donc, d'après la figure II. 38, que la compétition entre les fibres [111] et [100] se produit au début du dépôt, une fois que cette orientation est développée, elle reste constante au cours de la croissance du dépôt.

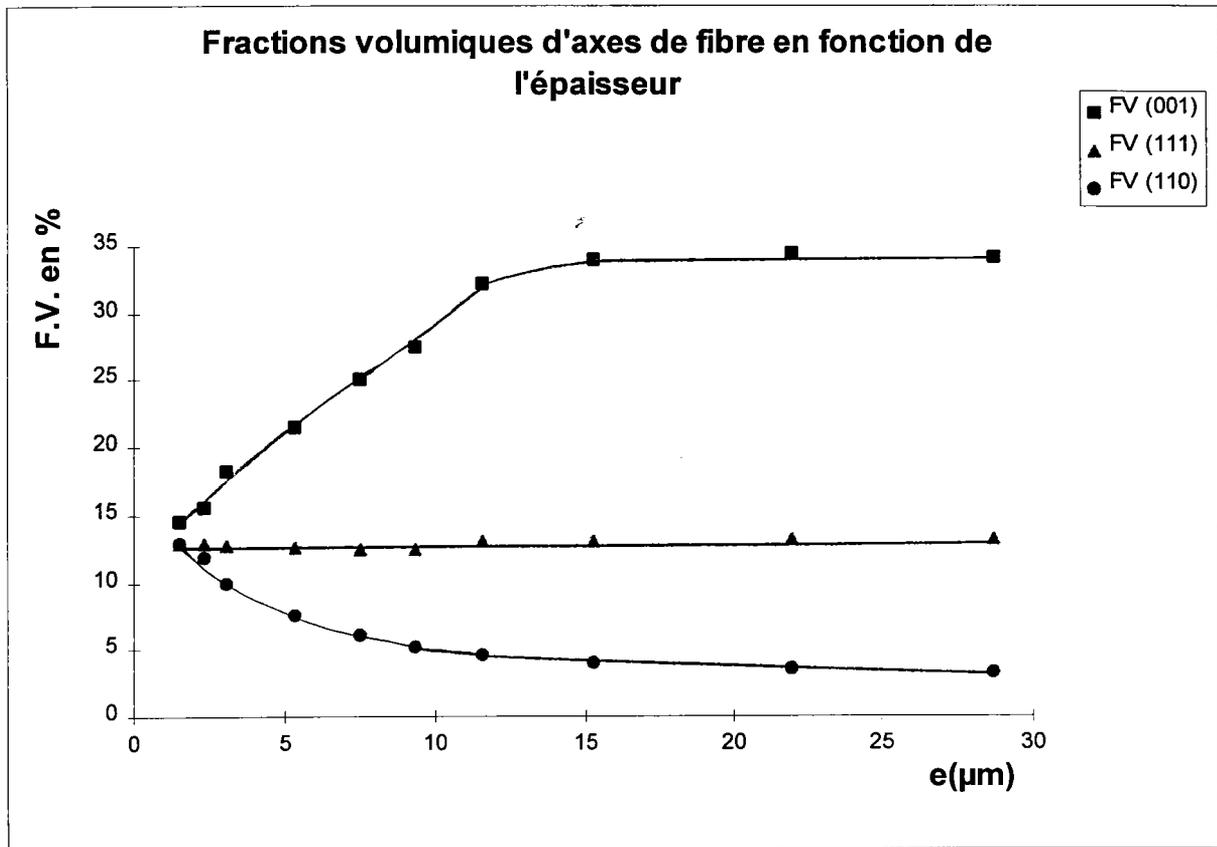


Figure II. 38: fractions volumiques d'axes de fibres en fonction de l'épaisseur

La courbe donnant le pourcentage des cristallites orientés selon [111] et [100] est donnée sur la figure II. 39.

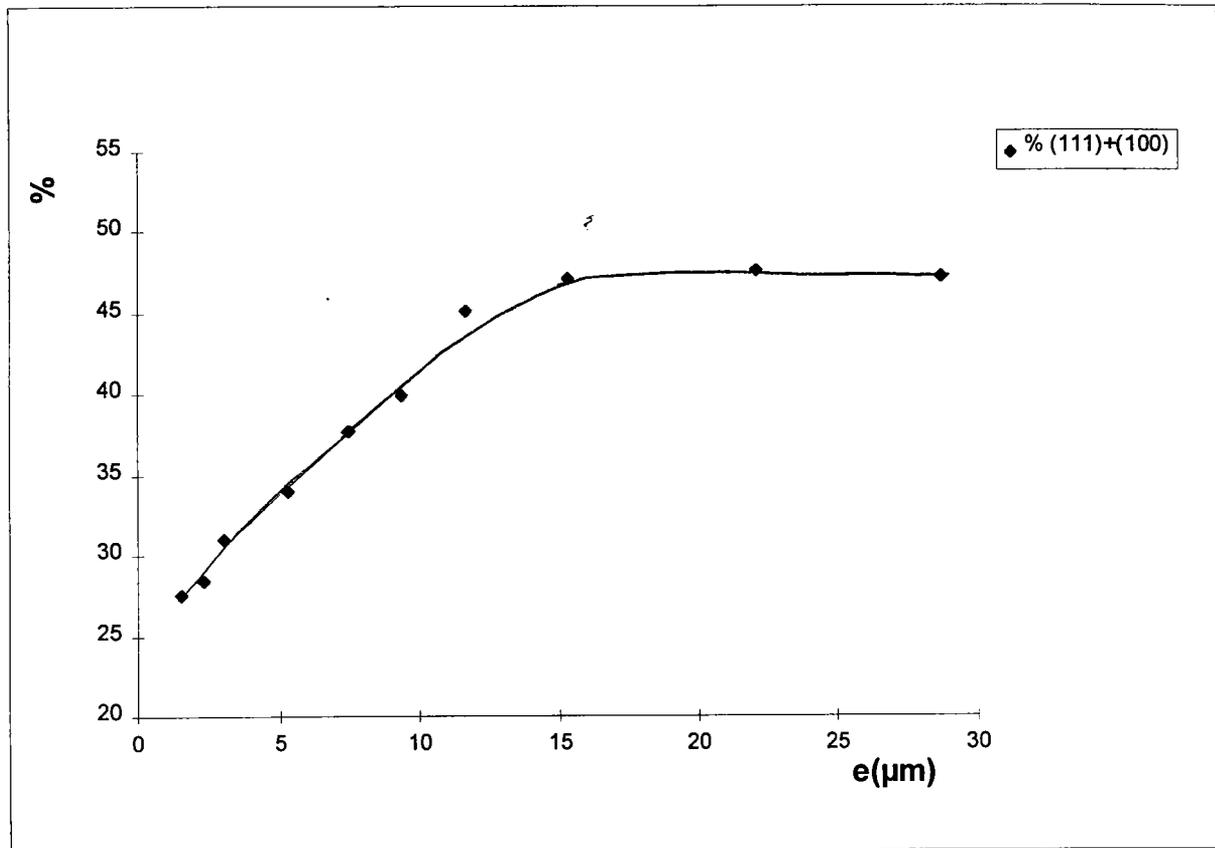


Figure II. 39: pourcentage des cristallites orientés selon [111] et [100] en fonction de l'épaisseur

Quand l'épaisseur du dépôt augmente, l'orientation (100) + (111) augmente pour atteindre 50% environ de l'ensemble des orientations.

### **Examen microscopique des dépôts**

L'examen au microscope électronique à balayage des échantillons ayant des épaisseurs différentes permet de vérifier que les revêtements à faible épaisseur ne présentent que des grains fins de l'ordre de  $200\text{Å}$  comme le montre l'image de la figure II. 40 correspondant à l'échantillon N°1 ( $e = 0.08\mu\text{m}$ ) (grossissement 40000). Il n'a pas été possible d'observer d'orientations préférentielles des grains.

Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente (à partir de  $0.33\mu\text{m}$ ), des petits cristaux apparaissent (fig. II.41), le diamètre de ces cristaux est de l'ordre de  $2000\text{Å}$  et sont sans doute l'amorce des orientations préférentielles qui apparaissent quand l'épaisseur augmente.

A grande épaisseur, l'échantillon N° 11 ( $e = 25\mu\text{m}$ ), figure II. 42 a et b (grossissement 1000) présente un aspect très différent à la surface, le dépôt apparaît sous forme de grosses particules qui peuvent aller de  $10$  jusqu'à  $30\mu\text{m}$  d'épaisseur. On note également la présence de grains fins et de petits cristaux sur ces particules.

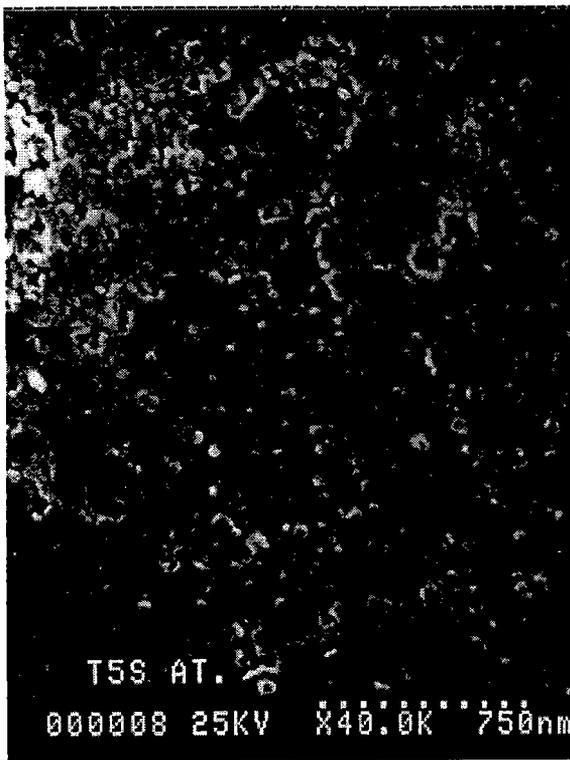


Figure II.40:  
échantillon à 0.08 $\mu$ m d'épaisseur

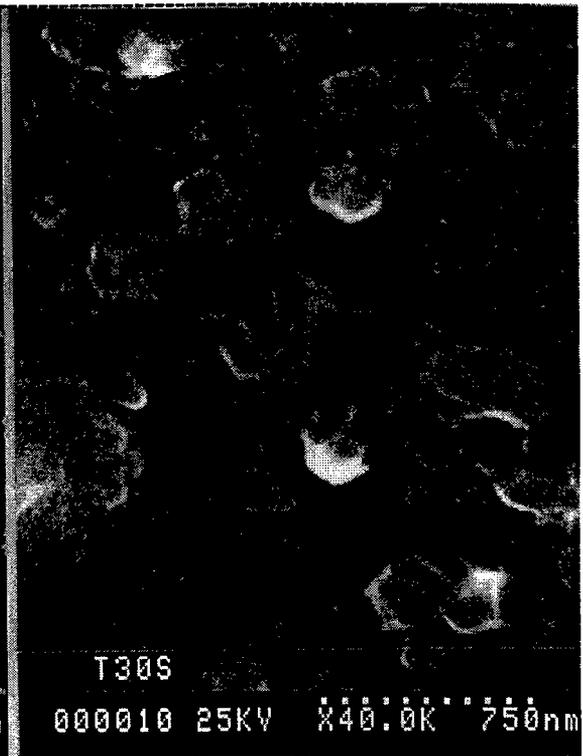
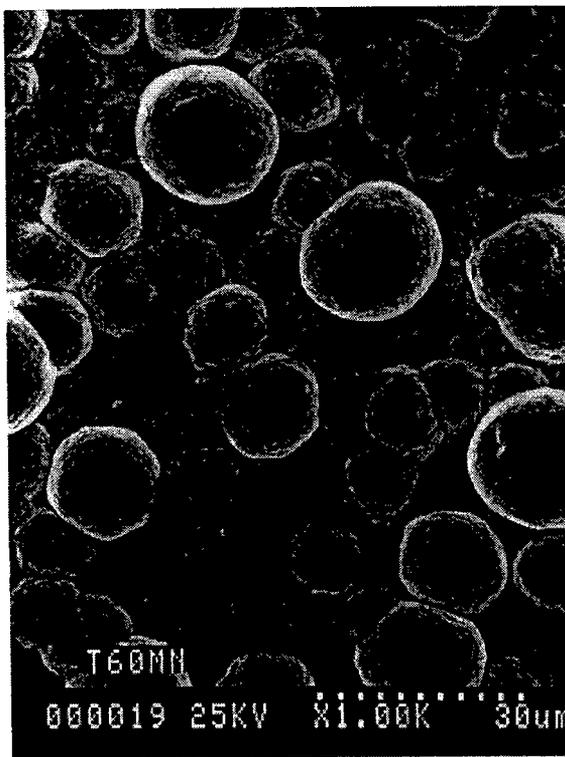
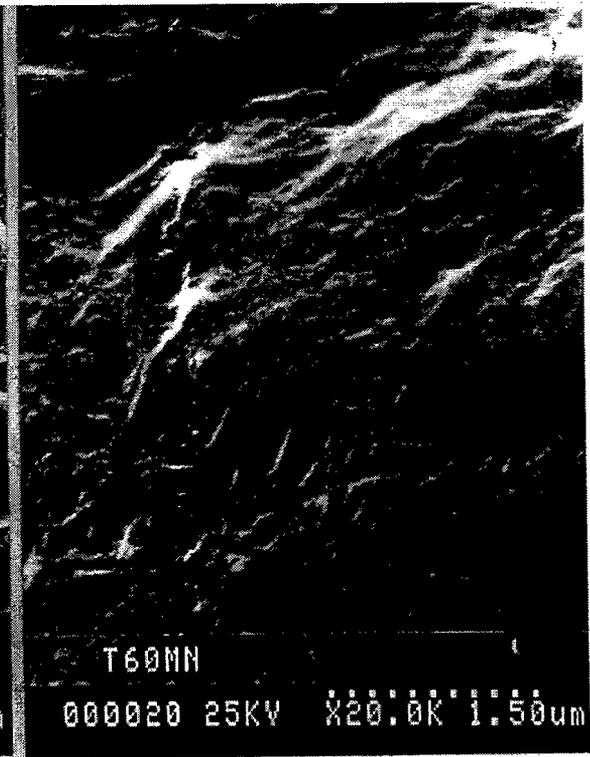


Figure II.41:  
échantillon à 0.33 $\mu$ m d'épaisseur



(a)



(b)

Figure II.42: échantillon à 25 $\mu$ m d'épaisseur (a)grossissement\*1000, (b)\*20000

### II.4.3/ Correspondance entre les orientations et les formes d'équilibre des cristaux

Dès 1962, Hartman propose une théorie basée sur les liaisons entre atomes pour déterminer les facettes d'un cristal en cours de croissance. Nous détaillons cette théorie que nous avons appliquée au tellure de bismuth dans le chapitre IV.

Hartman /5/ a déjà traité le problème de la croissance de l'argent qui cristallise comme le cuivre dans le système C.F.C. Il a été montré que dans le cas des métaux C.F.C., les faces d'équilibre du cristal (faces F) sont les plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . Sur la figure II. 41, on voit effectivement que les facettes des cristallites sont des plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  (octaèdre  $\{111\}$  et troncature  $\{001\}$ ).

Avant d'atteindre cette forme d'équilibre, le cristallite avait une forme différente limitée par des facettes supplémentaires du type S. Hartman a montré que ces faces sont de type  $\{hhl\}$  avec  $h \neq 0$  et  $l \neq h$ .

Les différentes orientations que nous avons observées sont des fibres d'axe  $[uuv]$ , figure II. 22, perpendiculaires à la surface du substrat. Nous pouvons remarquer une parfaite correspondance entre les indices des faces S qui apparaissent en début de croissance et les indices des axes de fibres des différentes orientations.

Notons qu'au cours de la croissance les faces S disparaissent au profit des faces F  $\{111\}$  et/ou  $\{100\}$  tout comme les axes de fibres  $\langle uuv \rangle$  se sont transformés en axes  $\langle 111 \rangle$  et/ou  $\langle 100 \rangle$ .

Il semblerait que les couches de croissance définies par Hartman jouent un rôle prépondérant dans l'orientation du dépôt.

### II.4.4/ Résumé et conclusions

A partir des principales observations que nous avons effectuées sur les différents dépôts de cuivre, nous présentons un mécanisme de croissance de ceux-ci.

1/ Au début, le dépôt est isotrope. Il est constitué d'un ensemble de grains ou îlots de l'ordre de 200 Å de diamètre, les atomes déposés diffusent et s'assemblent pour former ces îlots, (fig. II. 40).

2/ Puis, des orientations préférentielles apparaissent dès que le cuivre se dépose sur lui même. A ce stade, il apparaît des petits cristaux de l'ordre de 2000 Å (fig. II. 41) ayant un de leurs plans {110} perpendiculaire à la surface. Ceci conduit à un ensemble d'orientations d'axe de fibre  $\langle u\bar{u}w \rangle$  perpendiculaire à la surface. Ces petits cristaux proviendraient des grains qui présentent initialement ce type d'orientations

3/ Enfin, les cristaux orientés  $\langle u\bar{u}w \rangle$  croissent lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Pendant cette croissance, il y a formation de petits grains , (fig. II. 42-b), soit sur la partie isotrope du dépôt soit sur les cristaux (1ère partie du mécanisme).

4/ Parmi toutes les cristallites  $\langle u\bar{u}w \rangle$ , les cristallites  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  grossiront au détriment des autres. En effet, l'examen de toutes les figures de pôles inverses nous montre qu'au cours de la croissance deux orientations principales peuvent subsister:

- l'orientation de fibre  $\langle 111 \rangle$  proviendrait principalement des orientations de type  $\langle u\bar{u}w \rangle$  tel que  $w > u$  (plan entre (001) et (111) du triangle standard). Dans ce cas, cette orientation croit avec la densité de courant.
- l'orientation  $\langle 001 \rangle$  proviendrait principalement des orientations de type  $\langle u\bar{u}w \rangle$  tel que  $w < u$  (plan entre (110) et (111) du triangle standard).

Dès le début de la croissance, ces deux orientations sont en compétition, néanmoins, la répartition des orientations  $\langle u\bar{u}w \rangle$  dans le triangle standard permet de prévoir laquelle de ces orientations subsistera au cours de la croissance, comme cela peut être vu sur la figure II. 29 et II. 30.

Sur la figure II. 18 correspondant au début de la croissance ( $e = 1.3\mu\text{m}$ ), l'orientation  $\langle 111 \rangle$  se développera si l'on prolonge la durée du dépôt. Par contre, sur la figure II. 19, les échantillons obtenus avec une ddc de 4 et 5A/dm<sup>2</sup>, développerons l'orientation  $\langle 001 \rangle$  si l'on dépose davantage.

Toutes ces observations sont indépendantes des conditions expérimentales que nous avons fait varier. En effet, en effectuant des dépôts en modifiant l'état de surface ( avec ou sans polissage électrolytique), les conditions d'agitation, nous obtenons des résultats analogues. A partir d'un substrat vierge, il semble impossible de prévoir l'orientation finale du dépôt ( $\langle 111 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$ ). Celle-ci peut être connue uniquement si l'on détermine l'orientation des "amorces" de cristallisation.

On peut alors se demander, quel est le paramètre capable de favoriser l'un des côtés du triangle standard par rapport à l'autre ?

Si l'on parvient à maîtriser ce paramètre, il serait alors possible de définir les conditions d'obtention d'une orientation plutôt que l'autre.

Ces deux orientations que nous avons observées sont conformes à d'autres observations basées sur la compacité des plans déposés /6/; le plan le plus dense se déposant parallèlement à la surface. Dans ce cas les probabilités d'orientations s'établiront de la façon suivante  $(111) > (100) > (110)$ , cette probabilité devant s'inverser à faible densité de courant /5/, ce que nous n'avons pas mis en évidence lors de l'étude de la variation de la densité de courant. Par contre, nos observations sont en désaccord avec les travaux de Pangarov /7/ pour qui les plans (110) devraient être parallèles à la surface.

## Références bibliographique du chapitre II

- /1/: Y. Badé, Cuivrage, techniques de l'ingénieur, M1605.  
/2/: J. P. Eberhart, méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin éditeurs, 379-391, (1976).  
/3/: J. L. Ponchon, P. Bourrain, A. Palsky: Colloque R.X, Montpellier (1981).  
/4/: N. F. M. Henry, H. Lipson, W. A. Wooster: the interpretation of X-Ray diffraction photographs, ch. 16, 212-217, (1964).  
/5/: P. Hartman, Crystal growth, Elsevier, PP. 376, (1973).  
/6/: D. B. Knorr, Materials Science Forum, Vol. 157-162, PP. 1327-1336, (1994).  
/7/: N. A. Pangarov, On the crystal orientations on electrodeposited metals, Electrochemica Acta. Vil. 9, PP. 721-726, (1964).

## Chapitre III:

# **DEPOT DE TELLURE DE BISMUTH**

### **III.1\ Introduction**

### **III.2\ Caractéristiques du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

### **III.3\ Conditions de dépôt**

III.3.1\ Dispositif expérimental

III.3.2\ Conditions de dépôt

### **III.4\ Etude expérimentale**

III.4.1\ Etude aux Rayons X

a- variations de la texture avec l'épaisseur

b- variations de la texture avec la nature du support

c- variations de la texture avec la densité de courant

d- variation de la texture avec la concentration de l'électrolyte

III.4.2\ Stoechiométrie dans les dépôts  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

III.4.3\ Aspect micrographique des dépôts

### **III.5\ Résumé et Conclusion**

Références bibliographiques du chapitre III

## **CHAPITRE III: DEPOT DE TELLURE DE BISMUTH**

Après avoir étudié la texture des dépôts de cuivre, métal cristallisant dans le réseau cubique, nous avons envisagé de faire une étude similaire avec un composé appartenant au réseau rhomboédrique. Notre choix s'est porté sur le tellure de bismuth, car ses propriétés sont influencées par sa texture.

Les dépôts ont été effectués au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (L.E.M.).

### **III.1\ Introduction**

Le tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) est un alliage binaire très connu pour ses propriétés thermoélectriques à température ambiante. Ce composé semi-conducteur a fait l'objet de nombreuses recherches et donné lieu à une littérature abondante depuis 1950 /1. 2/.

Le tellure de bismuth a des propriétés anisotropiques dues à un rapport paramétrique  $c/a$  très important, ainsi la conductivité est maximale dans le plan (001). Le tellure de bismuth est utilisé comme générateur pour la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, et comme réfrigérateur pour le mécanisme inverse.

Le rendement thermoélectrique du tellure de bismuth dépend de l'orientation cristallographique des grains et de l'homogénéité du dépôt. Toute dispersion de l'orientation cristallographique des grains fait chuter le rendement thermoélectrique. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à étudier la texture de ce matériau en fonction de différents paramètres de dépôt.

### **III.2\ Caractéristiques du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

Le diagramme de phases du système Bi-Te est représenté sur la figure III. 1. Il existe un composé défini  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  contenant 60% de tellure. Les écarts à la stoechiométrie peuvent être importants sans changer la structure du composé.

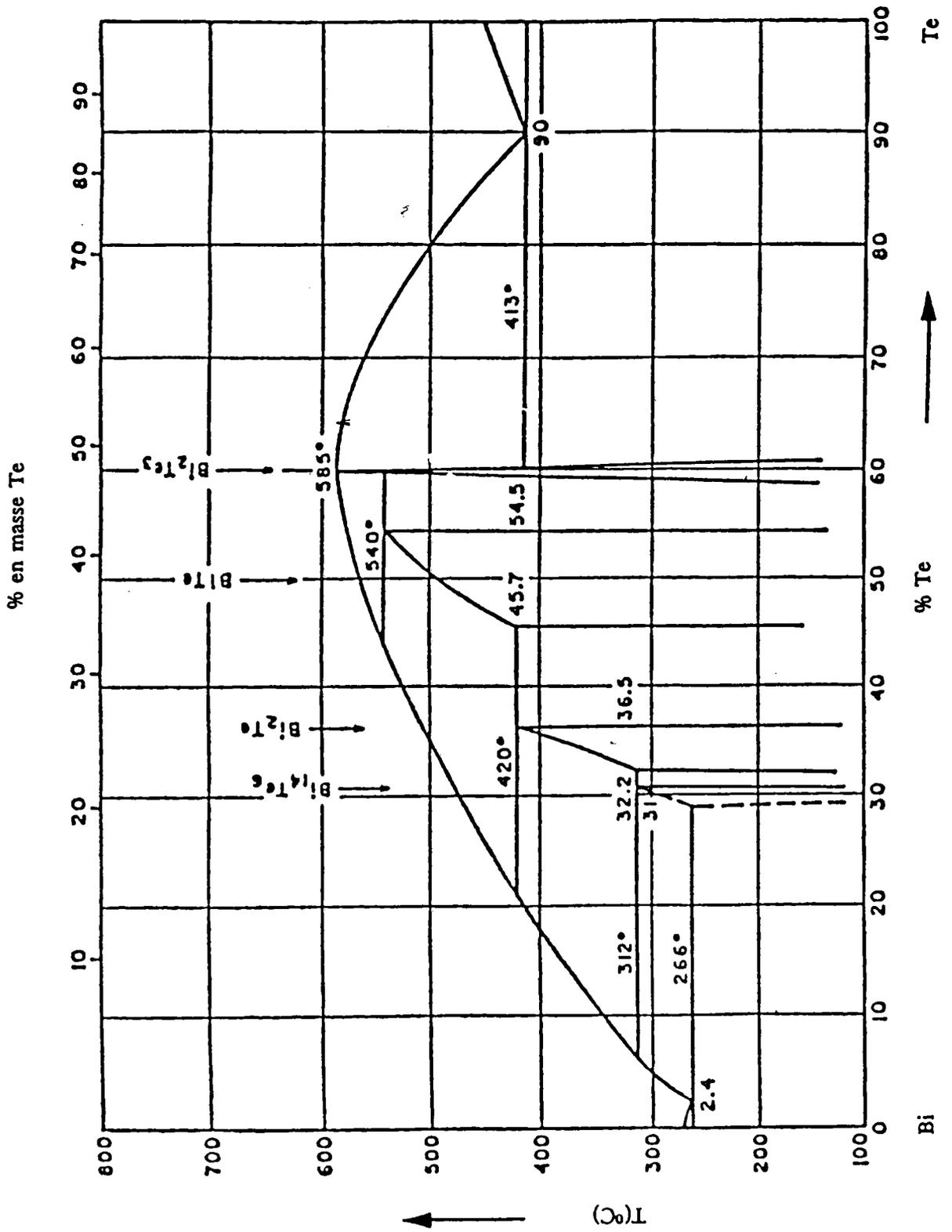


Figure III.1: diagramme de phase du système Te-Bi

Le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possède une structure rhomboédrique simple correspondant au groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , avec un motif complet par maille. Cependant, il est souvent plus commode de considérer la maille hexagonale de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  où la structure place les atomes en couches complexes avec une espèce d'atomes par couche.

La maille hexagonale ( $a=b=4.3835\text{Å}$ ,  $c=30.36\text{Å}$ ) comporte trois quintèts, chaque quintèt est composé de cinq plans alternés dont les séquences sont:



Les quintèts sont reliés entre eux par des liaisons du type  $\text{Te}^{(2)}\text{-Te}^{(2)}$  considérées comme des liaisons Van der Waals.

Les types de liaison entre les couches sont représentés sur la figure III.2.

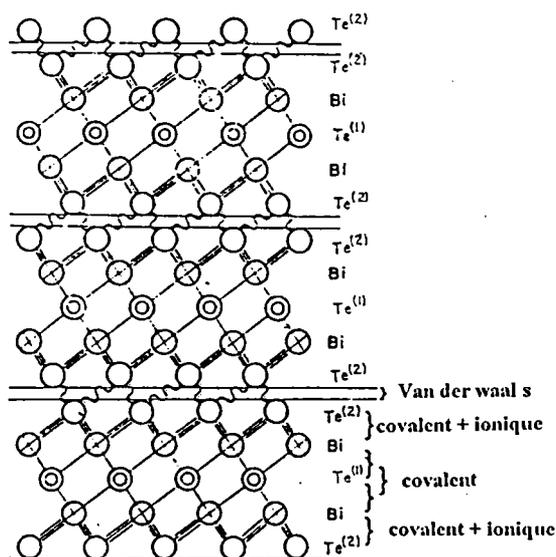


Figure III.2: schéma des liaisons dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (d'après /3/).

Les caractéristiques cristallographiques de la maille seront développées dans le chapitre V.

La masse volumique du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est  $\rho = 7.858\text{g/cm}^3$ .

Le coefficient d'absorption massique  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est calculé à partir de ceux du bismuth et du tellure. Connaissant leur masse atomique respectif ( $\text{Bi} = 208.98$ ,  $\text{Te} = 127.60$ ), nous pouvons écrire:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = \frac{2m_{\text{Bi}}}{2m_{\text{Bi}} + 3m_{\text{Te}}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Bi}} + \frac{3m_{\text{Te}}}{2m_{\text{Bi}} + 3m_{\text{Te}}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Te}}$$

Le produit étant observé aux rayons X soit avec une anticathode de Cobalt soit avec une anticathode de Fer, nous avons calculé le rapport  $(\mu/\rho)$  pour chacune d'elles. Les valeurs ainsi déterminées sont:

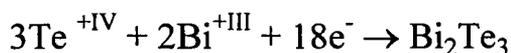
Pour le Cobalt:  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 375.16 \text{ cm}^2 / \text{g}$

Pour le Fer:  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 450.85 \text{ cm}^2 / \text{g}$

### III.3\ Conditions de dépôt

#### III.3.1\ Dispositif expérimental

Les composés de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sont élaborés essentiellement par des techniques en voie sèche (Bridgman, travelling Heater Method /4/, Pulvérisation cathodique /5/...). Ces modes de préparation sont difficilement applicables à la production économique d'éléments de grande surface, contrairement à une préparation par synthèse électrochimique. C'est pourquoi le laboratoire L.E.M. s'est attaché à étudier la possibilité d'un tel mode de synthèse. Ainsi, P. Magri /6/ a démontré qu'un procédé d'électrodéposition permet l'élaboration directe de film de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . D'une manière globale, elle peut être représentée comme étant l'électroréduction de l'ion  $\text{Te}^{+\text{IV}}$  en présence de bismuth selon la réaction électrochimique générale:



L'analyse détaillée du procédé a été réalisée, par voltampérométrie, sur électrode de platine dans un montage classique à trois électrodes. La contre électrode est en platine et l'électrode de référence est l'électrode au calomel à chlorure de potassium saturé. Les électrolytes, préparés en milieu aqueux, sont

constitués d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (1M), d'ion telluryle  $\text{HTeO}_2^+$  ( $5 \cdot 10^{-2}$  M) et de l'ion bismuth  $\text{Bi}^{3+}$  ( $3.33 \cdot 10^{-2}$ ).

Dans ces conditions, le voltampérogramme (fig. III.3) donne, pour l'exploration cathodique, un seul signal bien défini à -50 mv avec formation d'un dépôt. Par inversion du balayage en potentiel, la redissolution anodique du produit électrodéposé se manifeste par un pic unique à +400 mv ne correspondant pas à la réoxydation du bismuth ou du tellure élémentaire, mais vraisemblablement à un composé constitué de tellure et du bismuth.

Les réactions chimiques correspondant sont pour:

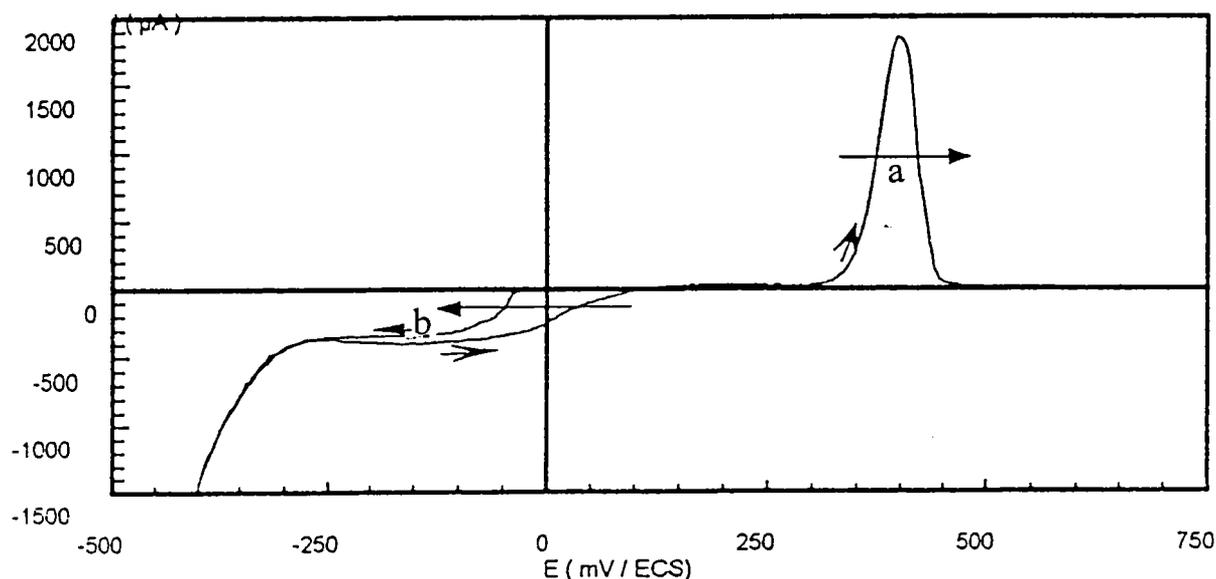
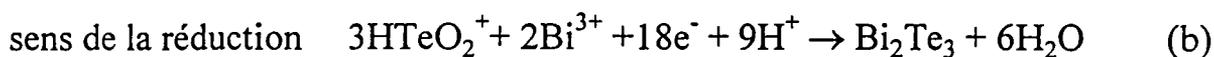
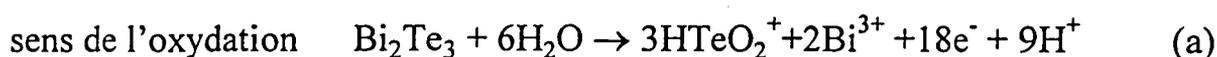
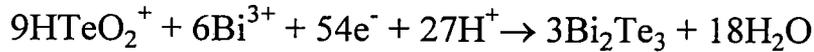


Figure III.3: voltampérogramme pour une vitesse d'exploration en potentiel de 60 mv/mn et une vitesse de rotation de l'électrode de 625 trs/mn.

Les contrôles radiocristallographiques d'échantillons décollés de leur support de platine et broyés font état d'un produit unique, parfaitement cristallisé, dont le spectre de raies correspond au produit  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . D'autre part, l'analyse chimique par microsonde (CAMECA SX 50) montre que le film formé est un alliage de Bismuth et de Tellure de composition  $\text{Bi}_{1.92}\text{Te}_{3.08}$ , proche du composé de référence  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ces caractérisations démontrent que

l'électrodéposition directe d'alliage dans la structure  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est réalisé selon la réaction:



Pour étudier les propriétés de cet électrolyte, des opérations d'électrodéposition, conduites à température constante de  $20^\circ\text{C}$ , ont été effectuées en cellule de HULL. L'analyse des électrodes de ce type de cellule a montré que, pour des dépôts réalisés sur inox, la valeur maximale de la densité de courant est de  $1 \text{ A/dm}^2$ . Pour des valeurs supérieures, le dépôt est un produit pulvérulent et non adhérent (dépôt brûlé). La qualité optimale (dépôts réguliers et d'aspect métallique prononcé), est obtenue quand la densité de courant est comprise dans une plage de  $0.225$  à  $0.9 \text{ A/dm}^2$ . Cette plage est également satisfaisante pour des dépôts réalisés sur des supports en aluminium ou en carbone vitreux.

La densité de courant ayant été déterminée, des synthèses de films de composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ont été réalisées dans des cellules d'électrodéposition conçues et réalisées au L.E.M. et dont le schéma est représenté figure III.4.

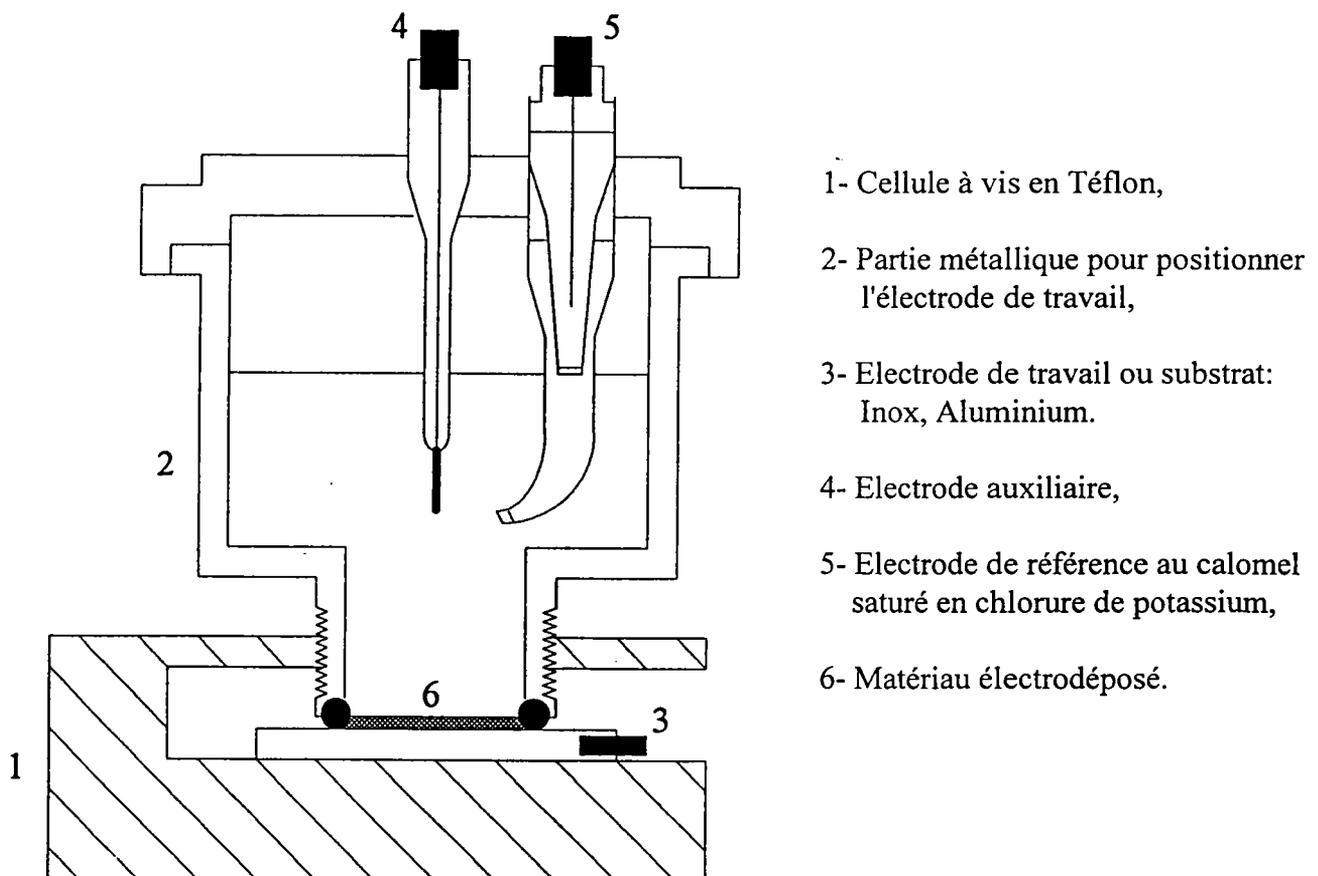


Figure III.4: cellule électrochimique expérimentale

L'intérêt de cette cellule est de pouvoir récupérer facilement les électrodes supports sur lesquelles a été réalisé le dépôt. La surface en contact avec l'électrolyte est fixée par le diamètre de la cellule. Deux types de cellules ont été testés:

- l'une de surface active égale à  $2.216 \text{ cm}^2$ ,
- l'autre de surface active égale à  $0.58 \text{ cm}^2$ .

La contre électrode, disque ou fil, de platine est positionnée au centre de la cellule et donc de l'électrode support de manière à limiter les effets de dissymétries dans les lignes de champ.

### III.3.2\ Conditions de dépôt

Les dépôts ont été effectués à un  $\text{pH} = 0$  (pour des raisons de stabilité et de solubilité du bismuth), et à température ambiante.

Dans ces conditions expérimentales (montage, température et concentration), les rendements faradiques déterminés à partir de la prise de masse de l'électrode rapportée à la masse théorique calculée, d'après la loi de Faraday, sont proches de 100%.

## III.4- Etude expérimentale

### III.4.1\ Etude aux rayons X

La connaissance des orientations préférentielles dans les composés  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est importante compte tenu de son caractère anisotrope (les meilleures performances pour la conversion thermoélectrique et une grande conductivité sont obtenues dans les plans (001)). C'est pourquoi, nous avons effectué une étude de diffraction X en réflexion sur les dépôts de tellurure de bismuth et étudié l'influence des conditions électrochimiques sur la texture des dépôts.

#### a- Variations de la texture avec l'épaisseur

Pour étudier l'influence de l'épaisseur sur les orientations cristallographiques du tellurure de bismuth, des dépôts ont été réalisés sur un substrat en inox soigneusement préparé. Le support est poli à l'aide de papiers abrasifs très fins. Les substrats subissent enfin un décapage à l'acide chlorhydrique dilué et sont rincés à l'eau distillée.

Les dépôts ont été effectués sur un support en inox avec une densité de courant de  $0.45\text{A}/\text{dm}^2$  et des temps de déposition différents:

<b>N° de l'échantillon</b>	1	3	5	50
<b>temps de dépôt</b>	1mn54'	6mn20'	31mn40'	60mn
<b>épaisseur du dépôt</b>	$0.3\mu\text{m}$	$1\mu\text{m}$	$5.3\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$

Tableau III.1: épaisseur des dépôts de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à différents temps de dépôt.

Sur les échantillons déposés à différentes épaisseurs, des mesures de diffractogrammes ont été effectuées. L'analyse de ces diffractogrammes montre que les raies de diffraction des plans du substrat apparaissent lorsque l'épaisseur du dépôt est faible ( $e < 5\mu\text{m}$ ), (fig. III. 5). Par contre ces raies disparaissent lorsque l'épaisseur augmente pour ne laisser que celles correspondant au tellurure de bismuth (fig. III.6).

Nous présentons sur les figures III.5 et III.6, les diffractogrammes correspondant aux échantillons de 1 et  $20\mu\text{m}$  d'épaisseurs.

Les plans de diffraction du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , de l'inox et de l'aluminium sont donnés respectivement dans les tableaux III.2, 3 et 4 (d'après les fiches J.C.P.D.S.). Les valeurs des angles de diffraction sont données pour un tube à anticathode de Fer.

Nous remarquons que les raies (00.15) et (20.5) du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sont respectivement confondues avec les raies (11.1) et (20.0) de l'inox.

Nous avons choisi de mesurer les figures de pôles sur les plans (11.0), (01.5) et (10.10), car leurs raies de diffraction ont des intensités relativement élevées et se trouvent éloignées des plans de diffraction du substrat. Les plans (01.5) et (10.10) étant mesurés en dehors de la géométrie de Bragg, il apparaît au centre de ces figures une zone aveugle.

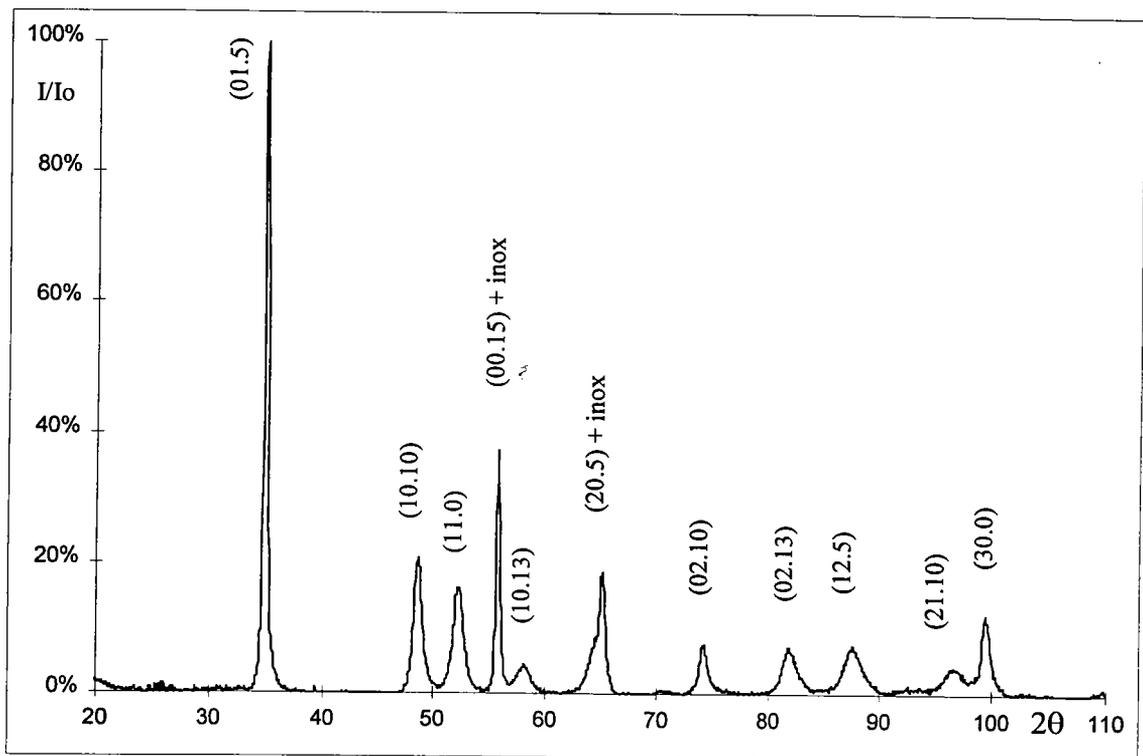


Figure III.5: diffractogramme correspondant à l'échantillon N° 3 ( $e = 1 \mu\text{m}$ )

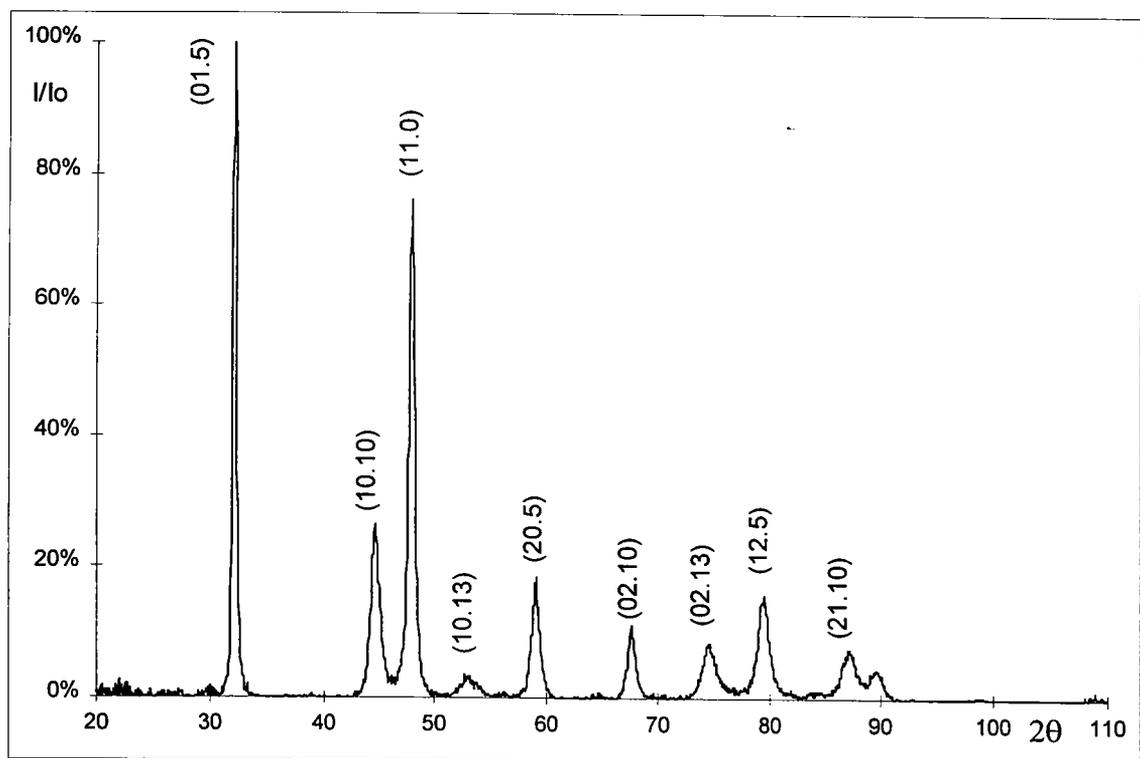


Figure III.6: diffractogramme correspondant à l'échantillon N° 50 ( $e = 20 \mu\text{m}$ )

<b>d (hkl)</b> Å	<b>intensité relative</b> %	<b>plan (hk.l)</b>	<b>2 thêta</b> degré
10.16	4	00.3	10.942
5.078	8	00.6	21.993
3.767	4	10.1	29.801
3.222	100	01.5	34.991
2.689	2	01.8	42.228
2.376	25	10.10	48.118
2.238	4	01.11	51.293
2.192	25	11.0	52.45
2.142	2	11.3	53.771
2.031	6	00.15	56.97
2.013	4	11.6	57.527
1.995	2	10.13	58.095
1.812	8	20.5	64.629
1.702	2	10.16	69.378
1.611	6	02.10	73.921
1.49	8	11.15	81.097
1.4756	2	02.13	82.058
1.414	4	01.20	86.477
1.397	6	12.5	87.795

Tableau III.2: principaux plans de diffraction du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

<b>d (hkl)</b> Å	<b>intensité relative</b> %	<b>2 thêta</b> <b>degré</b>	<b>plan (hk.l)</b>
2.08	100	55.51	111
1.80	80	65.113	200
1.27	50	99.407	220
1.083	80	126.864	311
1.037	50	138.16	222

Tableau III.3: plans de diffraction de l'inox pour une anticathode de Fer.

<b>d (hkl)</b> Å	<b>intensité relative</b> %	<b>2 thêta</b> <b>degré</b>	<b>plan (hk.l)</b>
2.338	100	48.951	111
2.02	47	57.185	200
1.431	22	85.203	220
1.221	24	104.993	311
1.169	7	111.912	222
1.0124	2	146.185	400

Tableau III.4: plans de diffraction de l'aluminium pour une anticathode de Fer.

Les figures de pôles (11.0), (01.5) et (10.10), corrigées du bruit de fond et de l'épaisseur, de l'échantillon N°50 ( $e = 20\mu\text{m}$ ) sont représentées sur les figures III.7, 8 et 9. La figure de pôles (11.0) (fig. III.7), correspond à une texture de fibre d'axe  $[11.0]^*$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La couronne située à  $60^\circ$  du centre, caractéristique de cette fibre, représente les plans (11.0) équivalents. Cette orientation est confirmée par les figures de pôles (01.5) et (10.10) qui font apparaître deux couronnes concentriques dont les rayons sont respectivement égaux à  $42^\circ$  et  $57^\circ$ .

Sur la figure de pôles (10.10) de l'échantillon N°5 ( $e = 5\mu\text{m}$ ) d'épaisseur (fig. III. 10), nous observons un pic central, qui indique que cet échantillon présente un axe de fibre  $[10.10]^*$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cette orientation est également confirmée par les figures de pôles (11.0) et (01.5) (fig. III. 11 et 12).

L'échantillon N°3 ( $e = 1\mu\text{m}$ ) présente une texture de fibre d'axe  $[01.8]^*$ . En effet les figures de pôles (11.0) et (10.10) (fig. III. 13 et III. 14) présentent deux couronnes concentriques dont les rayons respectifs sont égaux à  $52^\circ$  et  $39^\circ$ , correspondant à l'axe de fibre  $[01.8]^*$ .

Les figures de pôles effectuées sur l'échantillon N°1 ( $e = 0.3\mu\text{m}$ ) n'ont rien révélées car l'épaisseur du dépôt est trop faible. Nous avons dans l'étude qui suit, utilisé des dépôts de plus de  $5\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Pour des échantillons identiques, préparés dans les mêmes conditions, mais dont la surface a été polie à la pâte diamantée jusqu'à  $1\mu\text{m}$ , on observe l'axe de fibre  $[01.8]^*$  pour les épaisseurs 1 et  $5\mu\text{m}$ , et l'axe de fibre  $[11.0]^*$  pour l'épaisseur de  $20\mu\text{m}$ . L'état de surface du substrat influence donc l'orientation du dépôt.

Ces échantillons déposés à différentes épaisseurs et présentant chacun une texture propre, nous conduisent à conclure, que l'épaisseur a effectivement une influence sur l'orientation du dépôt. Aux grandes épaisseurs, le dépôt s'oriente vers une texture de fibre d'axe  $[11.0]^*$ . Cette orientation sera confirmée par l'étude de la texture de tellure de bismuth déposé sur un substrat en aluminium.

FDP d'un dépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de  $20\mu\text{m}$  d'épaisseur (N°50)

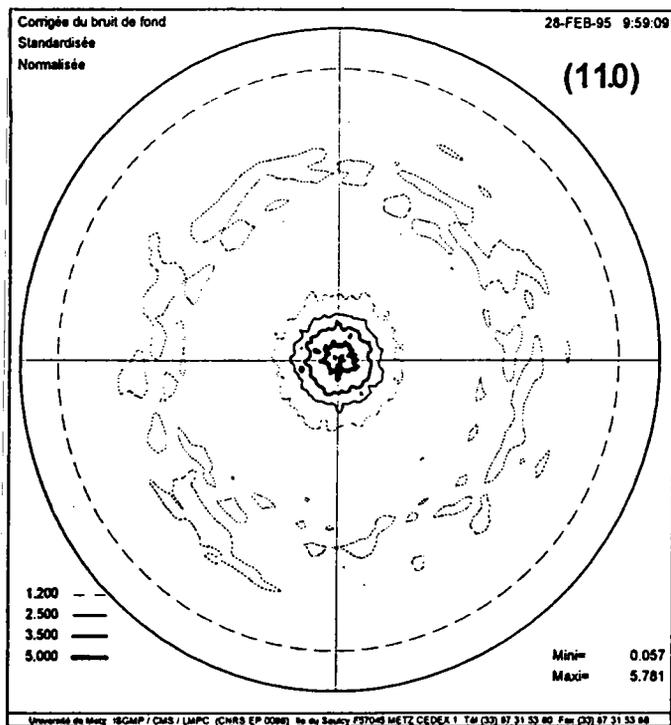


Figure III.7

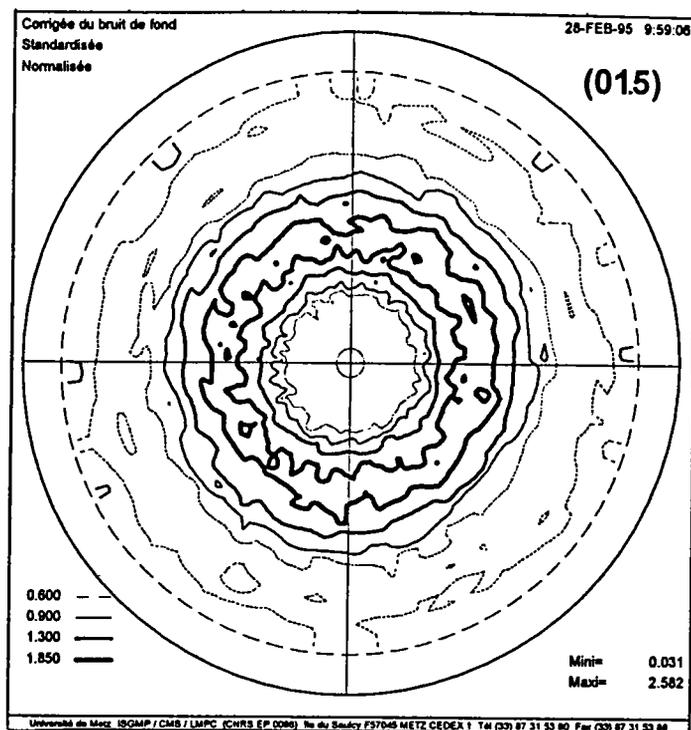


Figure III. 8

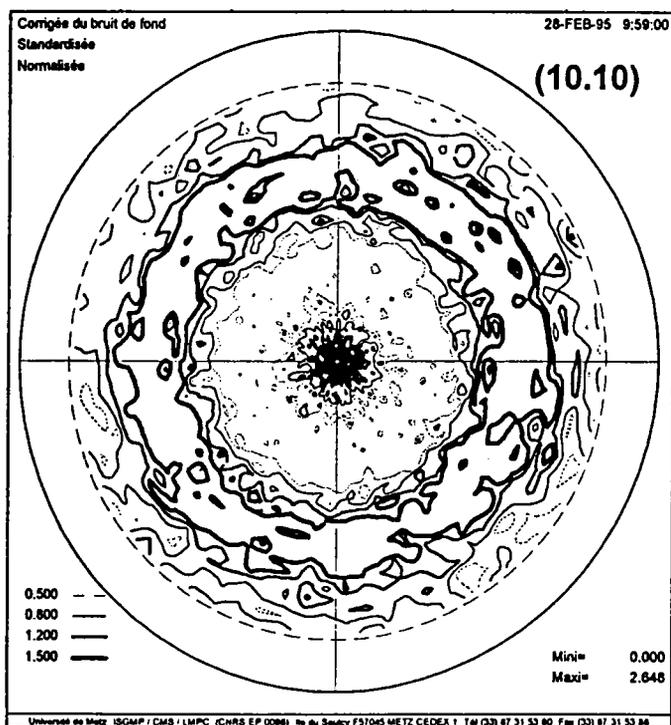
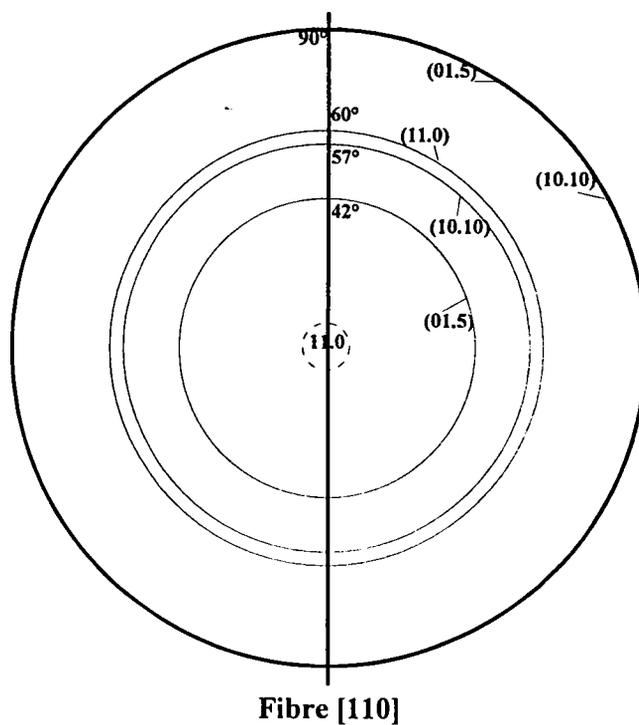


Figure III. 9



FDP d'un dépôt de  $Bi_2Te_3$  de  $5.3\mu m$  d'épaisseur (N°5)

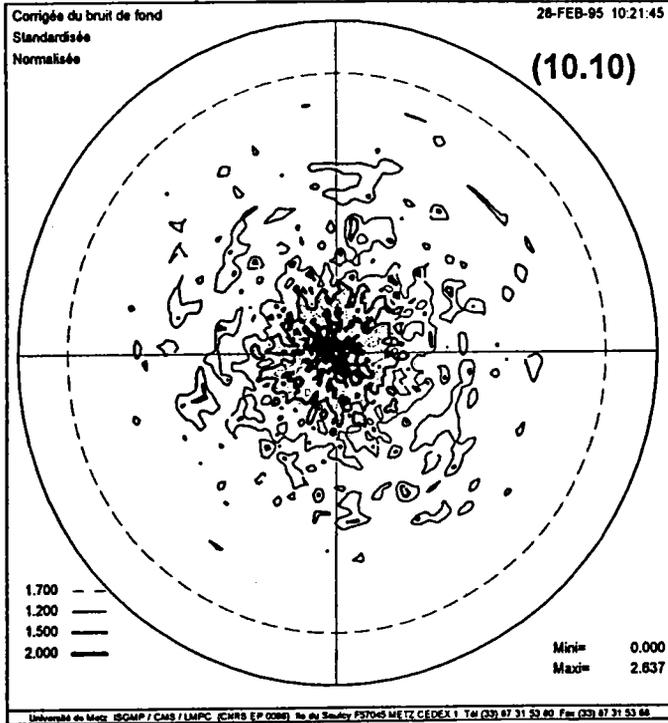


Figure III. 10

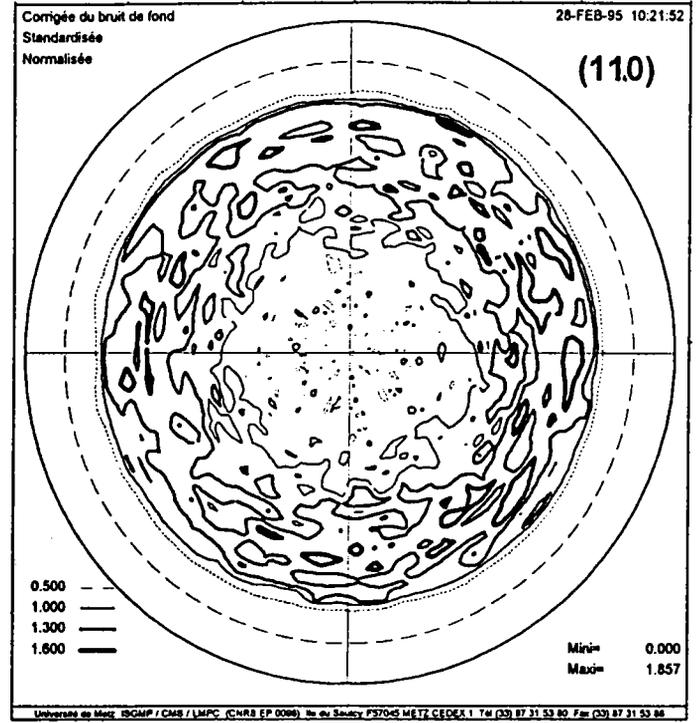


Figure III. 11

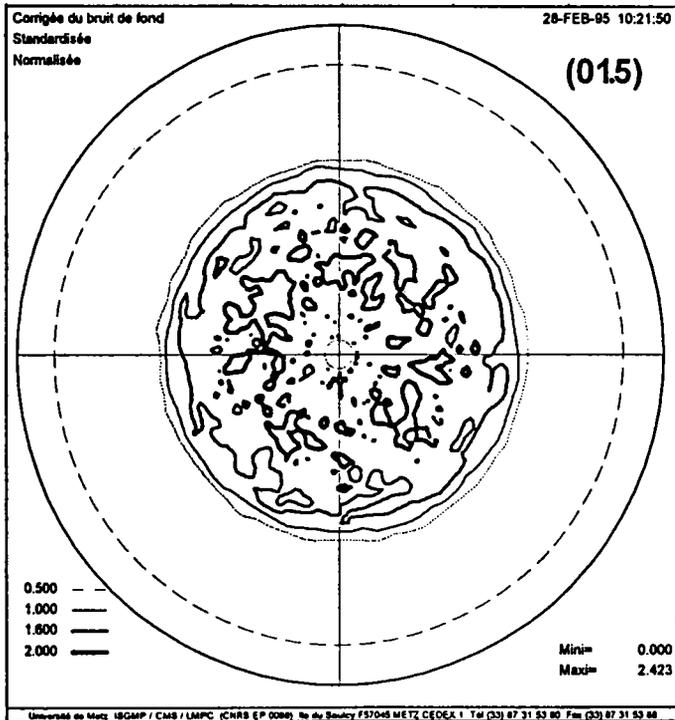
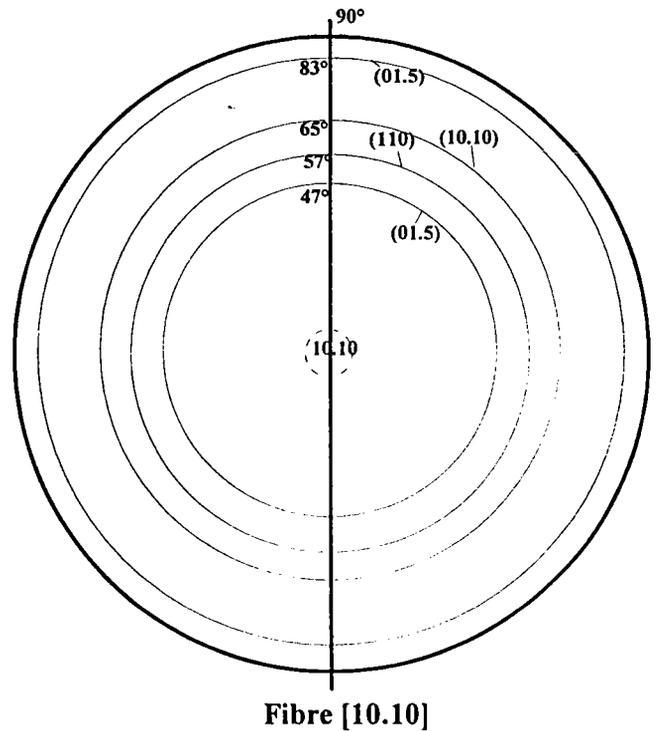


Figure III. 12



Fibre [10.10]

FDP d'un dépôt de  $Bi_2Te_3$  de  $1\mu m$  d'épaisseur (N°3)

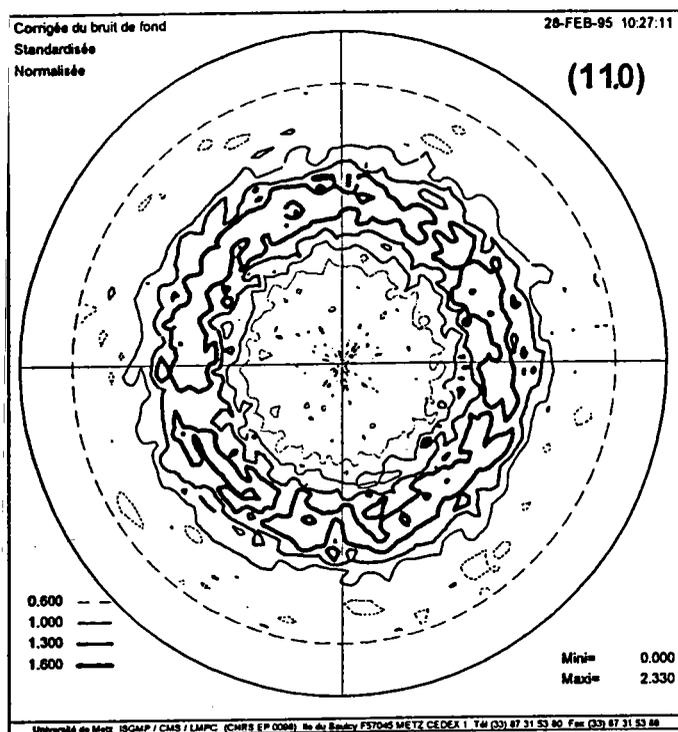


Figure III. 13

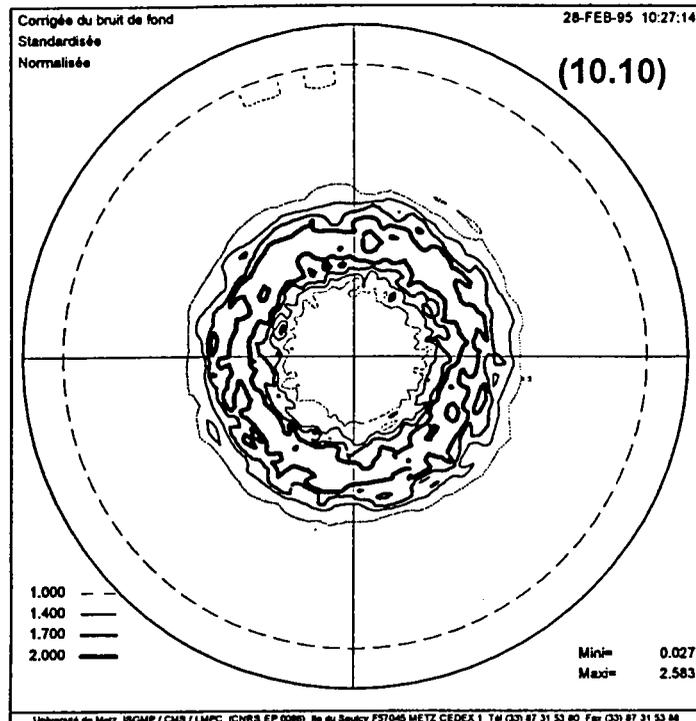


Figure III. 14

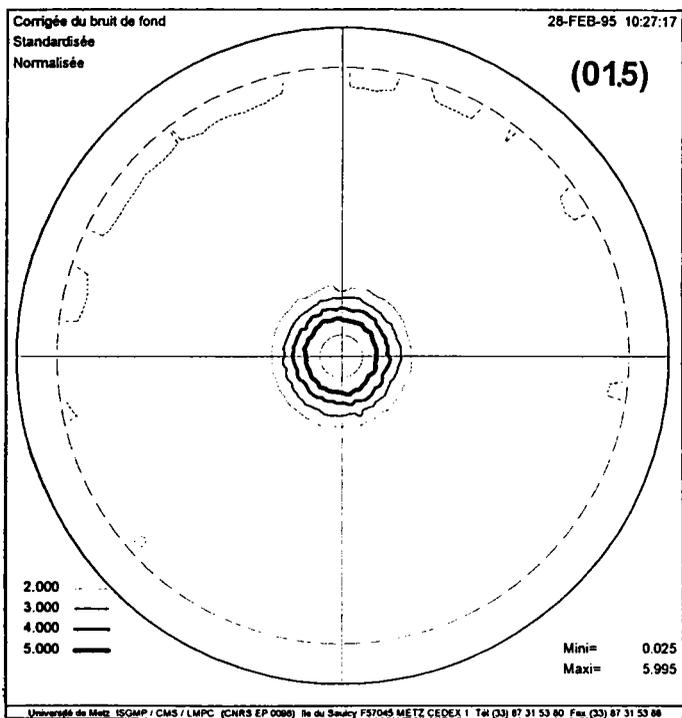
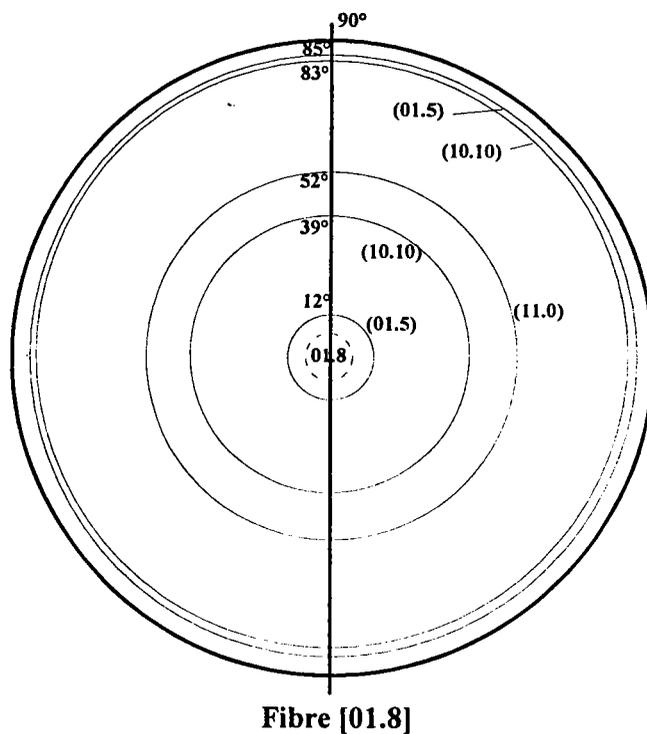


Figure III. 15



Fibre [01.8]

**b- Variations de la texture avec la nature du support**

Nous nous sommes posés la question de l'influence du substrat sur l'orientation des dépôts du tellure de bismuth. Pour cela, nous avons effectué des dépôts sur des substrats en aluminium et en acier inox à une densité de courant de  $0.45\text{A/dm}^2$  pour deux épaisseurs.

substrat	aluminium	inox	aluminium	inox
N° de l'échantillon	11	5	40	50
temps de dépôt	31mn40'	31mn40'	60mn	60mn
épaisseur du dépôt	$5.3\mu\text{m}$	$5.3\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$

Tableau III.5: dépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur un substrat en aluminium et en inox

Les diffractogrammes effectués sur ces échantillons (fig. III. 16 et 17 correspondant aux échantillons N°11 et 40) révèlent la présence des pics de diffraction du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La comparaison des fiches ASTM du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de l'aluminium, montre que les raies de diffraction (10.10), (10.13) et (01.20) du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sont respectivement confondues avec les pics (111), (200) et (220) de l'aluminium. Nous avons donc choisi pour mesurer les figures de pôles, les plans (01.5), (11.0) et (20.5) dont les positions de diffraction sont éloignées par rapport à celles de l'aluminium. Sur les deux diffractogrammes présentés, les rapports d'intensité de ces trois raies sont différents ce qui indique que les textures seront différentes.

L'échantillon N° 11 présente une texture de fibre d'axe  $[01.5]^*$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon. En effet, la figure de pôles effectuée sur le plan (01.5) présente un pic central (fig. III. 18). Les autres plans équivalents devant être à  $85.37^\circ$  du centre n'ont pu être mis en évidence (la défocalisation aux grandes déclinaisons fait que le balayage de la sphère des pôles va jusqu'à un angle de  $80^\circ$  en déclinaison). Les figures de pôles (20.5) et (11.0) (fig. III. 19, 20) présentent des couronnes concentriques de rayons  $55^\circ$  et  $42^\circ$  qui confirment l'axe de fibre  $[01.5]^*$ .

Les figures de pôles effectuées sur l'échantillon N°40 (fig. III. 21, 22 et 23), nous montrent que cet échantillon présente une texture de fibre d'axe  $[11.0]^*$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon, la figure III. 21 présentant un pic central et une couronne à  $60^\circ$  du centre, les figures III. 22 et 23 correspondant aux plans (20.5) et (01.5) présentent deux couronnes situées à  $34^\circ$  et  $42^\circ$  du centre des figures.

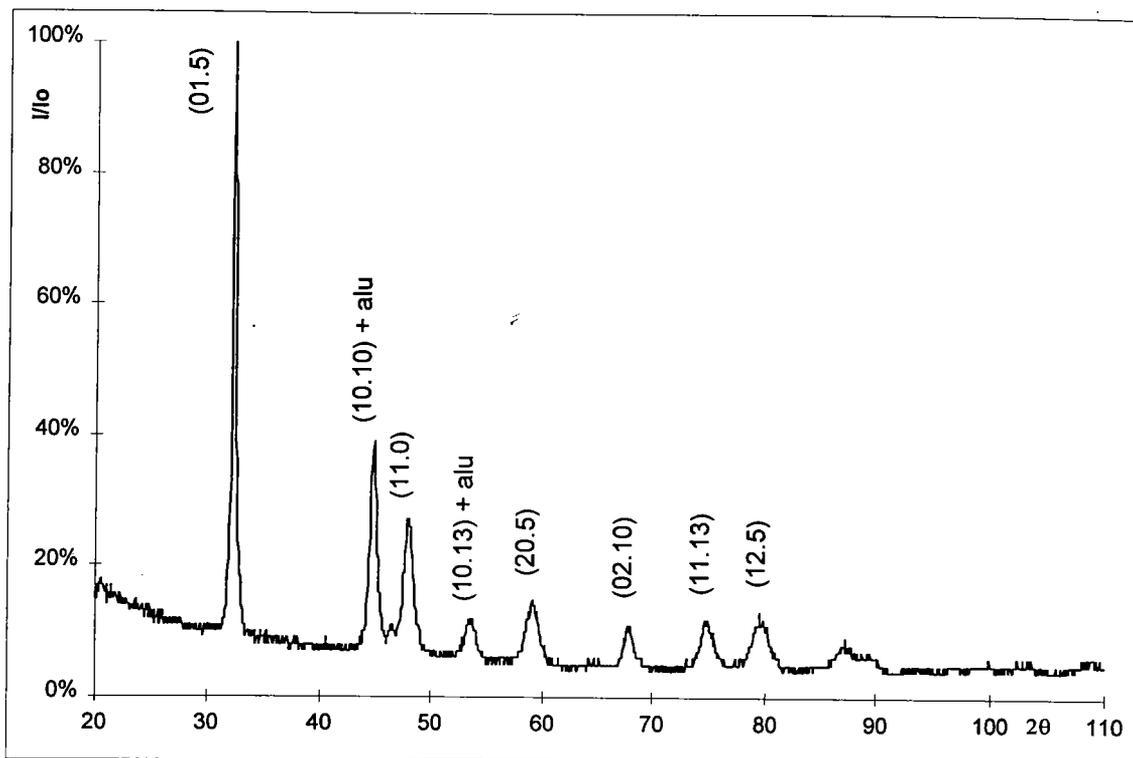


Figure III. 16: diffractogramme correspondant à l'échantillon N°11 ( $e = 5.3\mu\text{m}$ ).

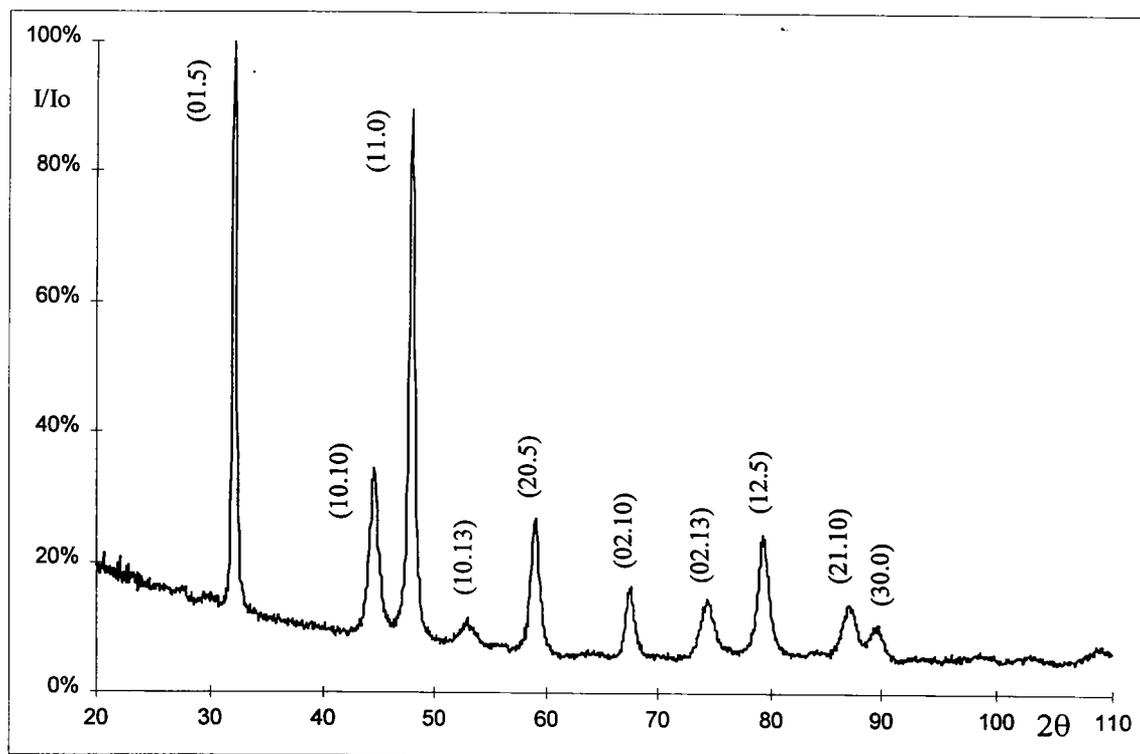


Figure III. 17: diffractogramme correspondant à l'échantillon N°40 ( $e = 20\mu\text{m}$ ).

FDP d'un dépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur aluminium de  $5.3\mu\text{m}$  d'épaisseur ( $N^\circ 11$ )

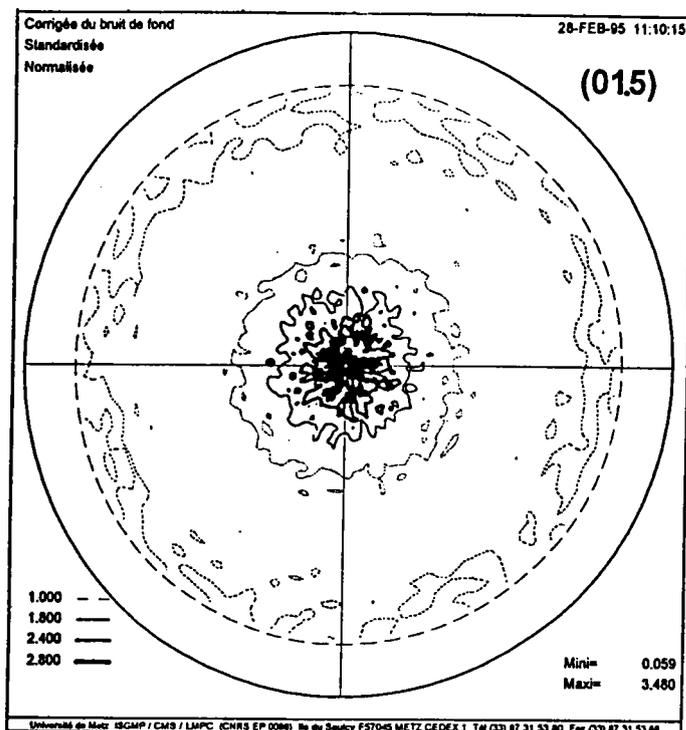


Figure III. 18

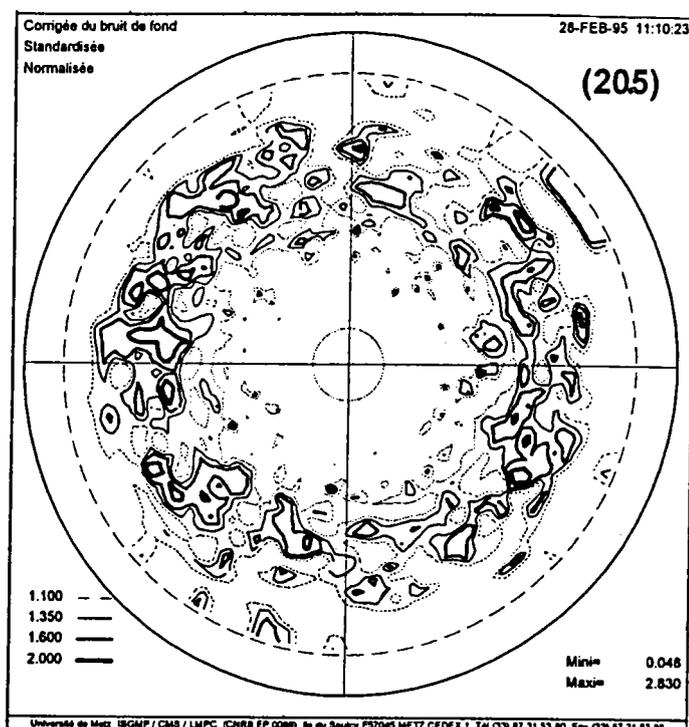


Figure III. 19

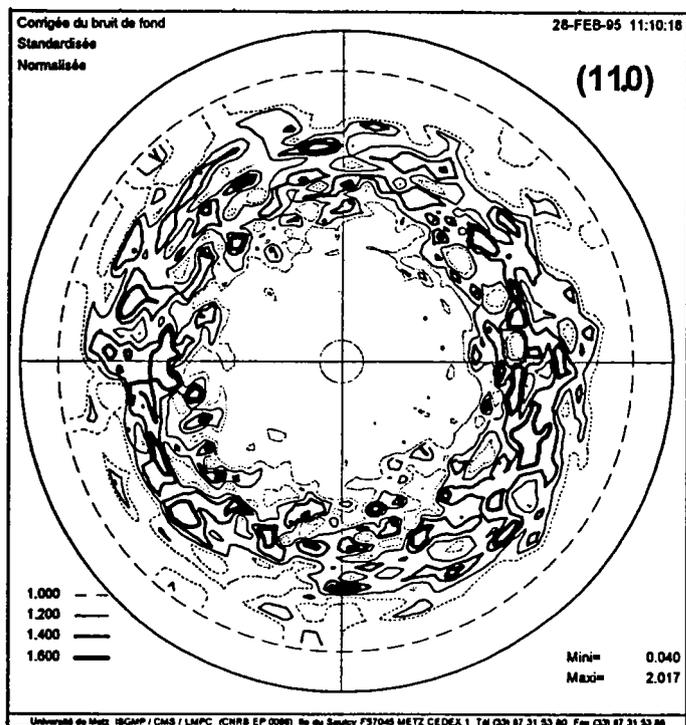
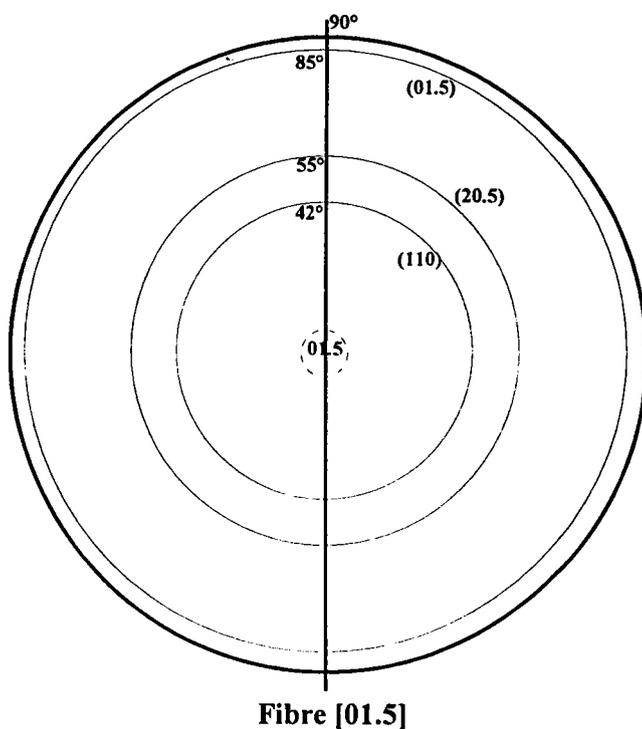


Figure III. 20



FDP d'un dépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur aluminium de  $20\mu\text{m}$  d'épaisseur (N°40)

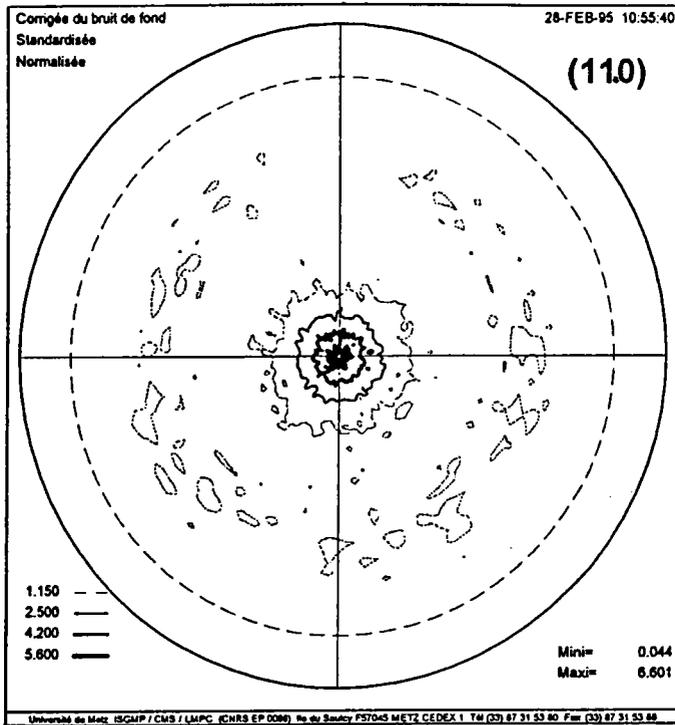


Figure III. 21

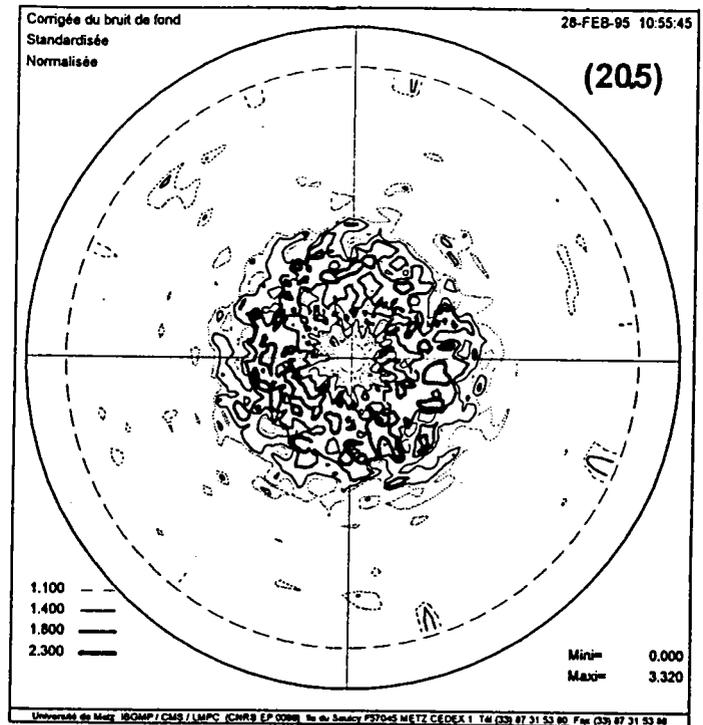


Figure III. 22

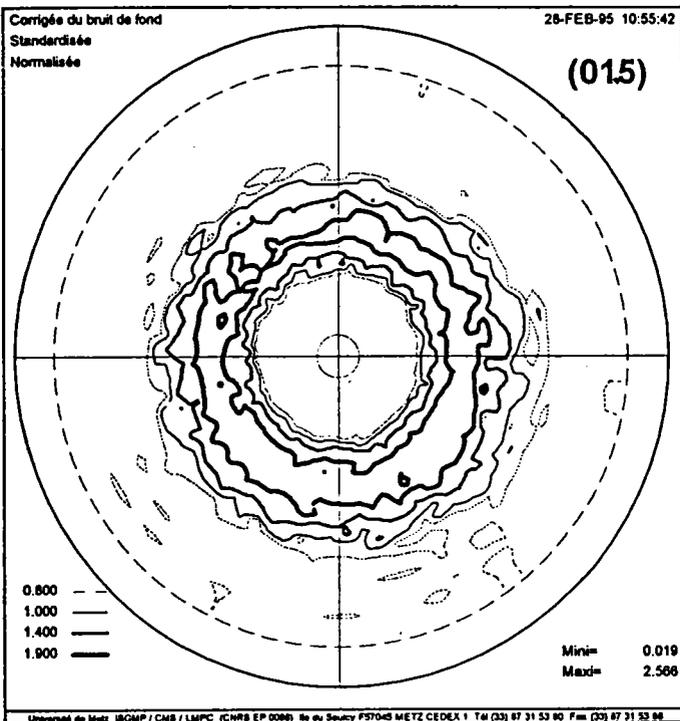
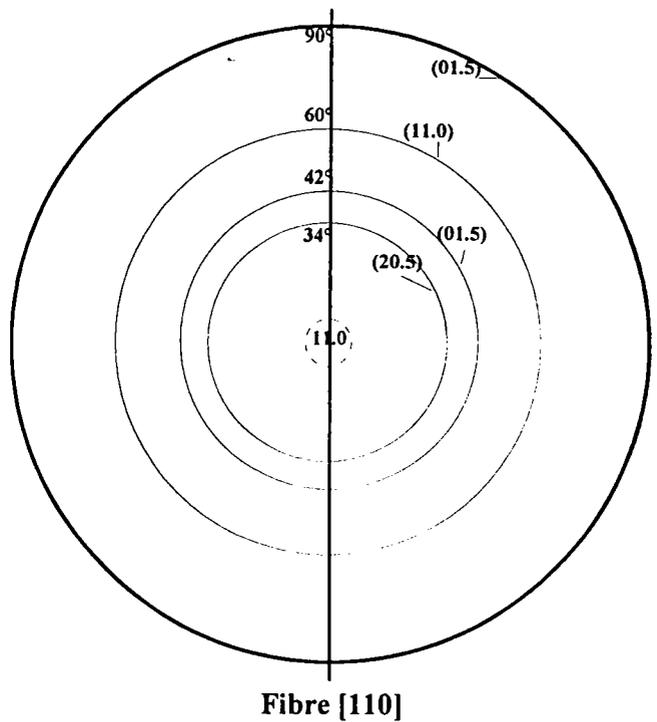


Figure III. 23



Il ressort de cette étude que:

à faible épaisseur, le substrat a une influence sur l'orientation des dépôts de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (échantillons N°5 et 11).

lorsque le dépôt croit et atteint une épaisseur de  $20\mu\text{m}$ , le support n'influe plus et c'est l'orientation  $[11.0]^*$  qui est développée.

### c- Variations de la texture avec la densité de courant

L'exploitation des études en cellule de Hull nous a défini le domaine de variation de la densité de courant. Pour avoir un dépôt régulier avec un aspect métallique prononcé, deux densités de courant ont été utilisées. L'épaisseur des dépôts est de  $5.3\mu\text{m}$  (tableau III.6). Les échantillons N°5 et 6 ont été déposés sur un support en inox, les échantillons N°11 et 12 sur un support en aluminium.

N° de l'échantillon	5	6	11	12
ddc du dépôt( $\text{A}/\text{dm}^2$ )	0.45	0.225	0.45	0.225

Tableau III.6: dépôt de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à différentes densité de courant.

L'analyse des figures de pôles effectuées sur ces échantillons nous montre que, la densité de courant a une influence sur l'orientation des dépôts de tellurure de bismuth. En effet, l'échantillon N°5 déposé sur un substrat en inox avec une densité de courant égale à  $0.45\text{A}/\text{dm}^2$  présente une texture d'axe de fibre  $[10.10]^*$ , alors que, dans les mêmes conditions de dépôt exceptée la densité de courant, l'échantillon N°6 présente une texture de fibre d'axe  $[00.1]^*$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon. De même pour les échantillons déposés sur un substrat en aluminium, l'échantillon N°11 est orienté selon l'axe de fibre  $[01.5]^*$ , alors que le N°12 est orienté selon l'axe de fibre  $[01.8]^*$ .

#### d- Variation de la texture avec la concentration de l'électrolyte

La concentration des composés et donc le pourcentage en tellure et en bismuth semble avoir un effet sur l'orientation des dépôts. Nous avons alors effectué des mesures sur des échantillons déposés avec une densité de courant égale à  $0.9\text{A/dm}^2$  sur un substrat en inox en doublant la concentration du bismuth dans le bain (par rapport aux dépôts effectués auparavant).

N° de l'échantillon	1 C	2 C
concentration en Bi	$6.66.10^{-2}$	$6.66.10^{-2}$
épaisseur du dépôt ( $\mu\text{m}$ )	10	20

Tableau III.7: dépôt du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en fonction de la concentration du Bi dans le bain.

Les dépôts effectués correspondent à un pourcentage en tellure de 63.6%, soit une stoechiométrie  $\text{Bi}_{1.82}\text{Te}_{3.18}$ .

Pour l'échantillon 2C, trois figures de pôles sont effectuées visant les plans (01.5), (11.0) et (10.10) (fig. III.24, 25 et 26). L'analyse de ces figures nous montre que ces deux échantillons présentent une texture d'axe de fibre  $[10.0]^*$ . En effet, la figure III. 24 correspondant au plan (01.5) présente deux couronnes concentriques de rayons  $38^\circ$  et  $63^\circ$ , la figure III. 25 correspondant au plan (11.0) présente une couronne à  $27^\circ$ , la figure III. 26 correspond au plan (10.10) présente deux couronnes situées à  $47^\circ$  et  $73^\circ$  du centre. L'ensemble de ces couronnes confirme l'orientation (10.0). Les résultats obtenus à partir de l'échantillon 1C sont identiques à l'échantillon 2C.

FDP d'un dépôt de  $Bi_2Te_3$  sur inox de  $20\mu m$  d'épaisseur (N° 2C)

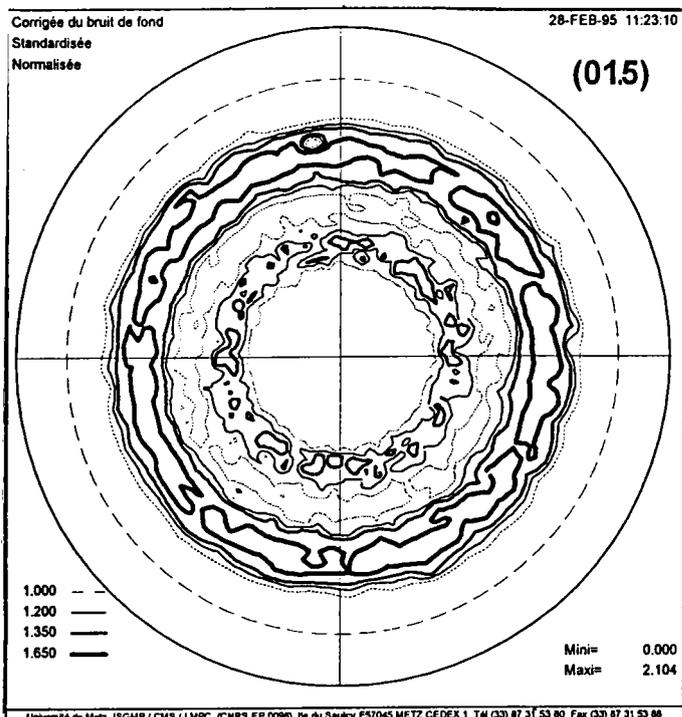


Figure III. 24

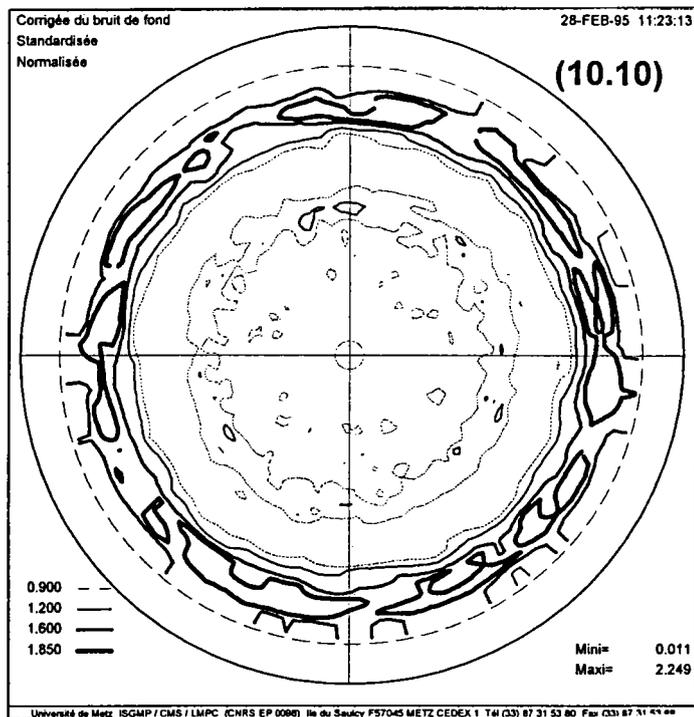


Figure III. 25

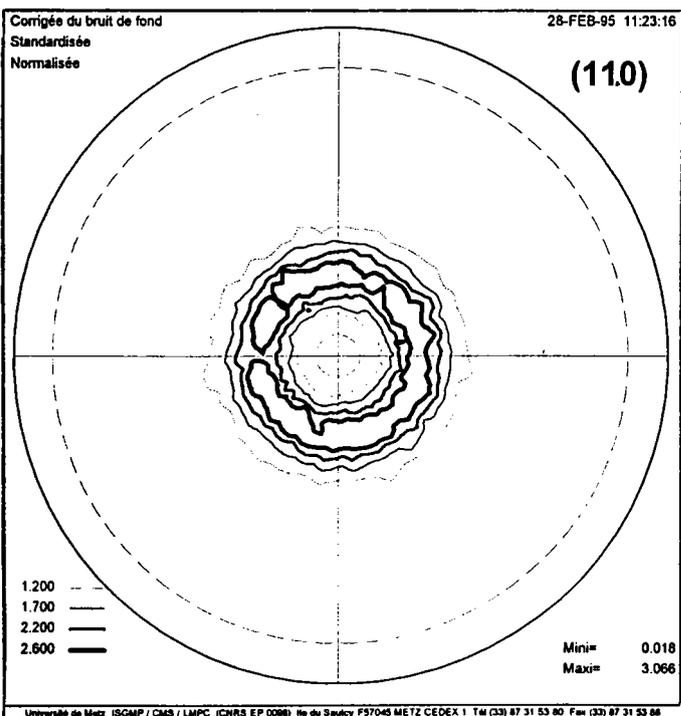
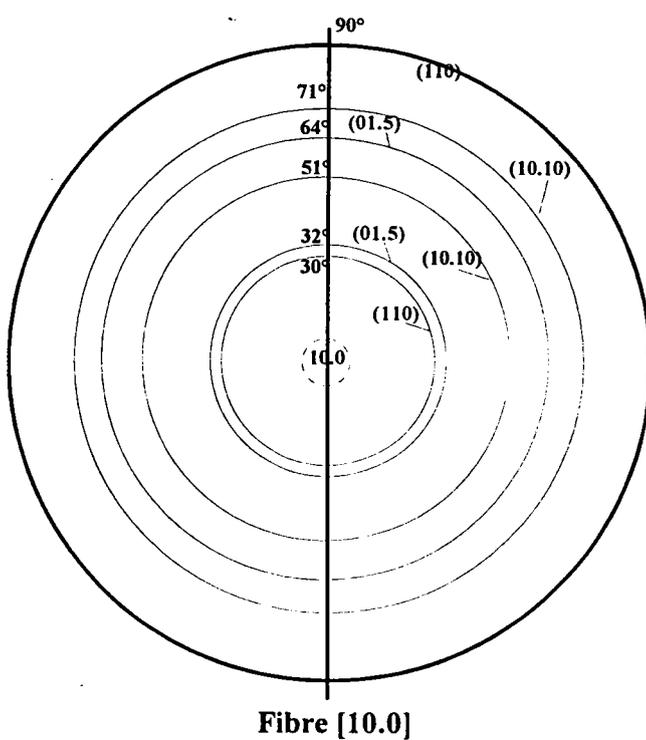


Figure III. 26



Fibre [10.0]

III.4.2\ Stoechiométrie dans les dépôts  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 

Les conditions de synthèse et donc la stoechiométrie dans les dépôts de tellure de bismuth semblent jouer un rôle primordial au niveau des propriétés électriques du composé, c'est pourquoi nous avons étudié l'influence de la stoechiométrie sur la texture des dépôts.

N° de l'échantillon	% en tellure	stoechiométrie	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	orientation	support	
1 c	63.6	1.82 / 3.18	10	$\langle 10.0 \rangle$	inox	$\bar{C} // S$
2 c	63.6	1.82 / 3.18	20	$\langle 10.0 \rangle$	inox	$\bar{C} // S$
40	67.69	1.62 / 3.38	20	$\langle 11.0 \rangle$	aluminium	$\bar{C} // S$
8b	68.55	1.57 / 3.43	20	$\langle 11.0 \rangle$	inox	$\bar{C} // S$
50	68.87	1.56 / 3.44	20	$\langle 11.0 \rangle$	inox	$\bar{C} // S$
2b	67.85	1.61 / 3.39	5	$\langle 110 \rangle + \langle 1010 \rangle$	inox	
5	68.04	1.60 / 3.40	5	$\langle 10.10 \rangle$	inox	
4b	69.8	1.51 / 3.49	5	$\langle 10.10 \rangle$	inox	
5'	70.26	1.49 / 3.51	5	$\langle 01.8 \rangle$	inox	
11	71.34	1.44 / 3.56	5	$\langle 01.5 \rangle$	aluminium	
12	71.8	1.41 / 3.59	5	$\langle 01.8 \rangle$	aluminium	
6	75.44	1.23 / 3.77	5	$\langle 00.1 \rangle$	inox	$\bar{C} \perp S$

Tableau III. 8: pourcentage en tellure et stoechiométrie dans les dépôts de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

A la lecture du tableau, nous pouvons voir que l'orientation varie et nous pouvons donc en déduire que la texture est liée à la stoechiométrie du composé.

La conductivité étant la plus importante dans le plan (00.1) /4/, le produit électroformé offre théoriquement les meilleures propriétés électriques, pour une application industrielle directe, quand le plan (00.1) est perpendiculaire à la surface, c'est à dire quand l'axe  $\bar{C}$  est parallèle à celle-ci. Il en résulte que toutes les orientations de type  $\langle hk.0 \rangle$  devraient être favorable. On remarque que se sont les composés les plus proches de la stoechiométrie qui devraient être les plus performants.

### III.4.3\ Aspect micrographique des dépôts

Des observations en surface des revêtements ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque HITACHI S2500 LB. Elles permettent d'apprécier la taille et la répartition des cristaux.

La comparaison entre les échantillons réalisés dans les mêmes conditions mais à des épaisseurs différentes permet de vérifier que les revêtements de  $1\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$  et  $20\mu\text{m}$  ont une morphologie différente (planche A), fait confirmé par la mesure de texture sur ces revêtements.

Les micrographies des échantillons N°40 et 50, révèlent exactement la même structure, elles nous permettent de confirmer la texture déjà obtenu pour les deux échantillons.

Sur la planche A, nous avons présenté, avec le même grossissement, la surface des couches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  observées durant le processus d'électrodéposition sur deux substrats différents.

Les figures de (a) à (d) sont effectuées sur des couches déposées sur un substrat en aluminium. Les figures de (e) à (h) sont effectuées sur un substrat en acier inox. Au début de l'électrodéposition ( $0.3\mu\text{m}$ ), il y a nucléation du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur le substrat, les germes croissent sous forme de "rose" quelque soit le substrat. Néanmoins, on peut noter les mêmes dimensions des cristaux sur acier inox tandis que sur aluminium, de grands et petits cristaux sont observés. Ceci peut être expliqué par le fait que l'aluminium s'oxyde très rapidement à l'air pour se recouvrir d'une couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi le dépôt ne s'effectue qu'aux endroits non oxydés, ce qui conduit à une croissance d'îlots séparés par des pores.

Quand l'épaisseur de la couche n'est pas très importante, la nucléation dépend du substrat et de son état de surface. Toutefois, les orientations observées sont les axes de fibre  $\langle 00.1 \rangle$  ou des axes de fibres qui tendent vers celui-ci comme  $\langle 01.8 \rangle$ ,  $\langle 10.10 \rangle$  ... . L'axe d'ordre 3 qui est caractéristique de l'axe c, est vu normal à la surface des figures (a, e et f).

Après croissance des germes, il y a un nouveau type de nucléation. De nouveaux germes sont formés sur les cristaux précédents. Ces nouveaux germes croissent avec leurs plans (11.0) parallèle à la surface du substrat: l'axe d'ordre 2 de ces germes est bien apparent sur la figure III. 27.

A ce stade de la croissance, il y a changement des conditions de croissance, les nouveaux germes sont maintenant formés sur la couche même plutôt que sur le substrat qui devient entièrement recouvert par la couche déposée. Ceci conduit à la texture de fibre  $\langle 11.0 \rangle$  comme le montre les figures (d) et (h).

### III.5- Résumé et conclusions

L'étude effectuée dans ce chapitre nous a permis de faire les observations suivantes:

- des textures de fibres sont toujours observées;
- selon le substrat, l'épaisseur, la densité de courant et la stoechiométrie du dépôt, les axes de fibres  $\langle 00.1 \rangle$ ,  $\langle 10.10 \rangle$ ,  $\langle 11.0 \rangle$ ,  $\langle 01.8 \rangle$ ,  $\langle 01.5 \rangle$  et  $\langle 11.0 \rangle$  peuvent être présents. Toutes les fibres observées correspondent à des plans denses du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .
- En dépit de ce grand nombre d'orientations, la croissance des couches et les orientations induites peuvent être expliquées par les mesures de texture et les observations au microscope électronique.

Au début de l'électrodéposition, les orientations des couches déposées sont fortement influencées par la nature du substrat ainsi que par les conditions d'électrodéposition. Après quelques micromètres, une nouvelle orientation apparaît. Elle apparaît quand il y a électrodéposition de la couche sur elle-même, le substrat n'a plus d'influence sur l'orientation du dépôt.

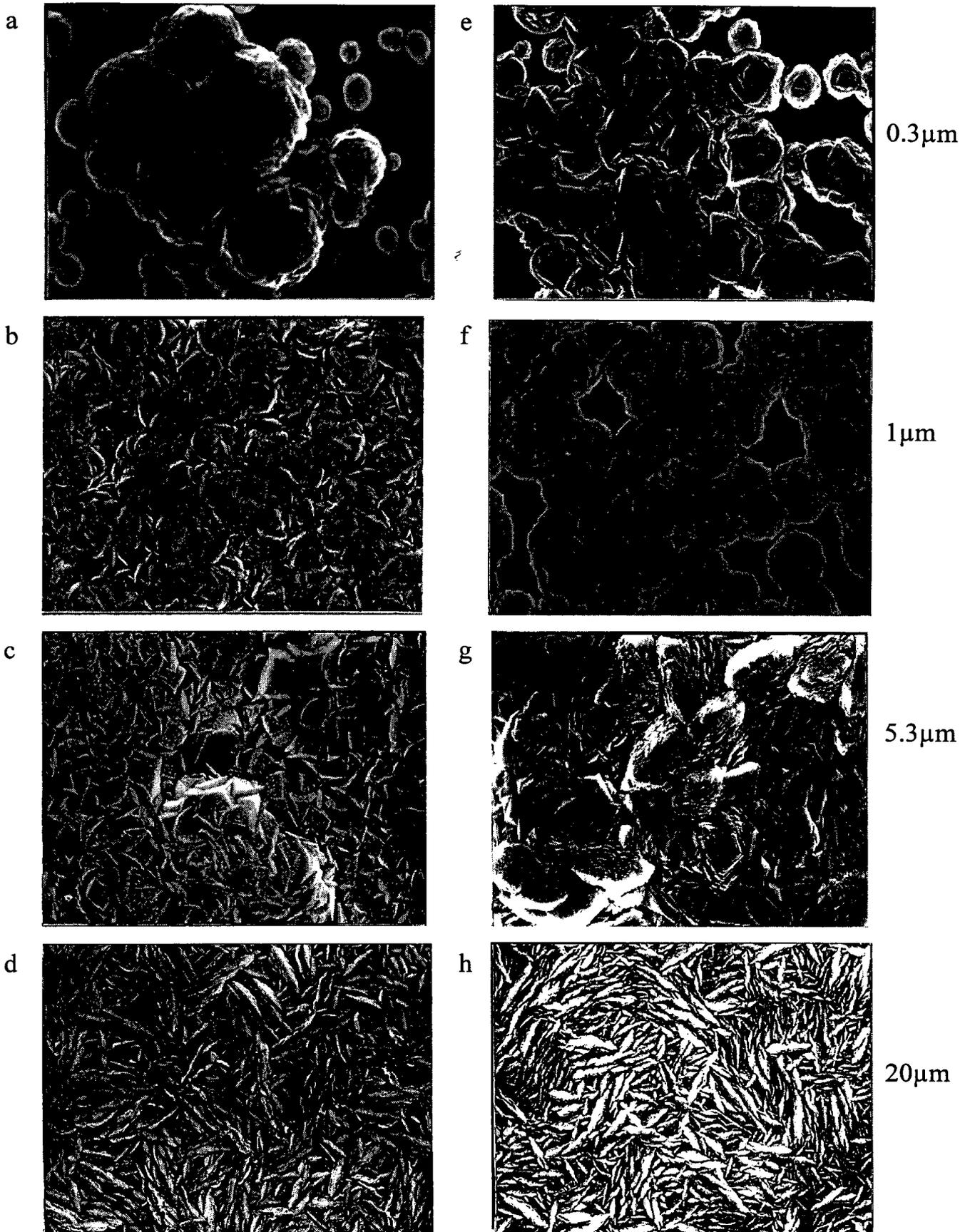


Planche A: couches de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> déposées sur aluminium (a,b,c,d) et sur acier inox (e,f,g,h); 0.3 μm (a,e); 1 μm (b,f); 5 μm (c,g); 20 μm (d,h).

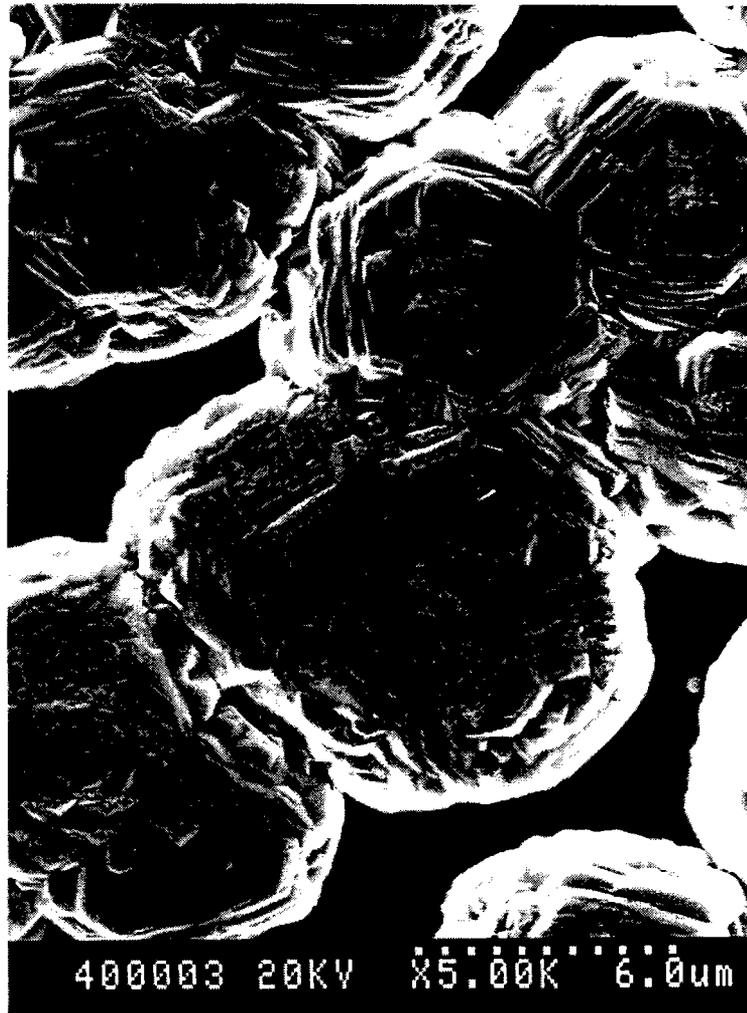


Figure III. 27: 1 μm de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> déposé sur l'acier inox

**Références bibliographique du chapitre III**

- /1/: I.O.F.F.E. A.F., Energitic principles of thermoelectric semiconductor batteries, IZD-VO AN SSSR (1950).
- /2/: I.O.F.F.E. A.F., Semiconductors thermoelements and thermoelectric cooling info search, London (1957).
- /3/: J. R. Wiese et L. Muldawer, J. Phy. Chem. Solids Pergamon Press, Vol. 15, pp. 13-16 (1960).
- /4/: J. P. Fleurial, thèse à l'I. N. P. L. (1988).
- /5/: Charles, C. Groubery, A. Boyer, Journal of Materials Science Letters, vol 7, fasc 6, pp 575-577, (1988).
- /6/: P. Magri, DEA, (1992).

## Chapitre IV:

# **MORPHOLOGIE DU TELLURE DE BISMUTH**

### **IV.1\ Introduction**

### **IV.2\ Théorie de Hartman**

### **IV.3\ Structure de tellure de bismuth**

### **IV.4\ Recherche de PBC**

IV.4.1\ Direction des rangées denses

IV.4.2\ Détermination des couches de croissance

### **IV.5\ Projection de la structure suivant la direction des rangées denses**

IV.5.1\ Direction  $[0 \bar{1} 1]$

IV.5.2\ Direction  $[\bar{2} 1 1]$

IV.5.3\ Direction  $[001]$

IV.5.4\ Direction  $[\bar{1} 1 1]$

IV.5.5\ Direction  $[0 \bar{1} 2]$

### **IV.6\ Détermination des types de faces**

### **IV.7\ Résumé et conclusions**

Références bibliographiques du chapitre IV

## **Chapitre IV: Morphologie du tellure de bismuth**

### **IV.1/ Introduction**

Pour tenter d'expliquer les différentes orientations et formes des cristaux observés sur les photos prises au microscope électronique et de comprendre les résultats expérimentaux liés aux différents dépôts, nous avons cherché à prévoir la forme de croissance du Tellure de Bismuth. Cette étude basée sur la théorie de Hartman permet de prévoir, sous certaines conditions, les formes d'équilibre des cristaux.

Cette théorie a été appliquée par P. Hartman au corindon  $Al_2O_3$  /1,2/, et par J. Bessières à l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  /3,4,5/, les deux structures sont très voisines de celle de tellure de bismuth, toutefois, les paramètres de la maille sont différents. Cette théorie explique la formation des cristaux à partir de dépôts successifs de couches de croissances, phénomène que l'on rencontre dans la croissance cristalline en solution ou à partir d'une phase vapeur.

### **IV.2/ Théorie de Hartman**

Lors de sa croissance, un cristal est limité par des faces dont les arêtes sont parallèles à des directions privilégiées. Suivant ces directions, il existe une chaîne ininterrompue de liaisons fortes entre les atomes. Cette chaîne périodique appelée "Periodic Bond Chain" ou P.B.C. satisfait aux conditions suivantes:

- \* elle est ininterrompue dans le réseau,
- \* a la composition stoechiométrique du composé,
- \* ne contient pas de périodes d'autres chaînes,
- \* n'a pas de moment dipolaire dans une direction autre que la sienne, si le cristal est ionique et centrosymétrique.

Hartman classe alors les faces pouvant limiter un même réseau cristallin en trois groupes:

- \* les faces F ou "Flat faces" qui contiennent au moins deux P.B.C. de directions différentes dans une couche de croissance d'épaisseur égale à la distance interréticulaire  $d(hkl)$ . Les faces F croissent couche par couche.

\* les faces S ou "Stepped faces" qui contiennent un seul P.B.C. dans une couche d'épaisseur  $d(hkl)$ . Ces faces se présentent sous forme de gradins, chacun d'eux étant une portion de face F.

\* les faces K ou "Kinked faces" qui ne contiennent aucun P.B.C.

L'ensemble des faces est représenté sur la figure IV. 1.

Dans la forme d'équilibre du cristal, seules les faces du type F sont présentes.

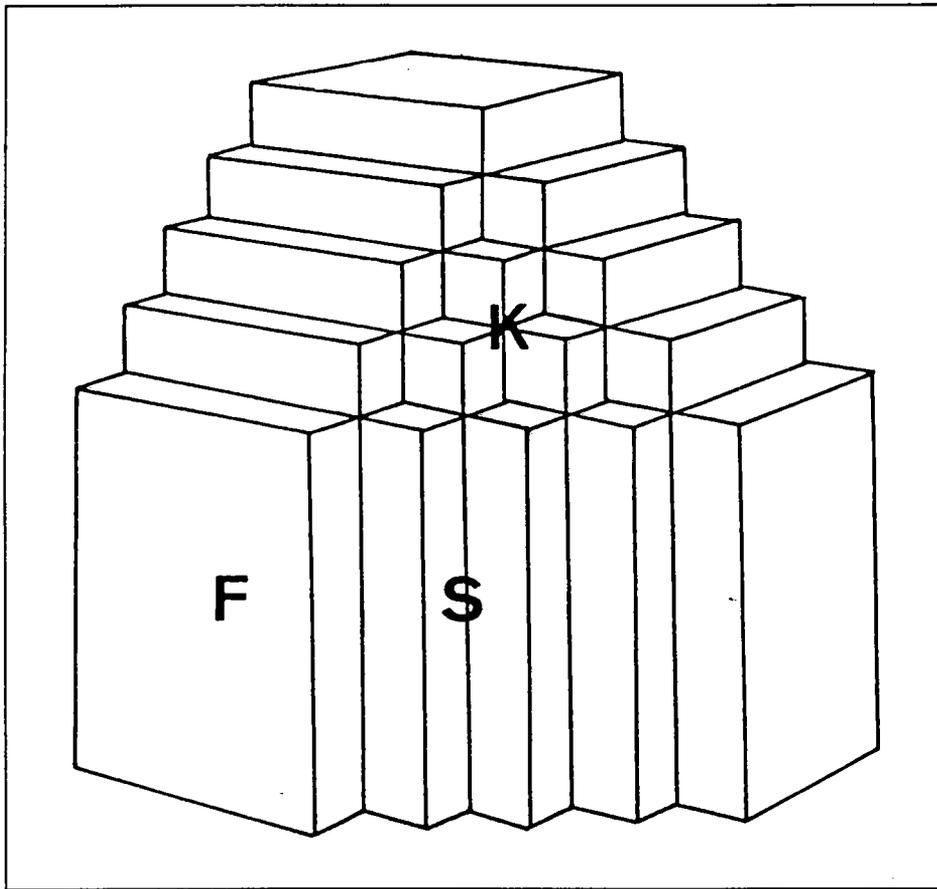


Figure IV. 1: schéma des différentes faces de croissance d'un cristal.

### IV.3/ Structure de tellure de bismuth

Rappelons que le tellure de bismuth ou  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possède une structure rhomboédrique simple correspondant au groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , dont les paramètres de maille sont:  $\alpha = 24^\circ.08'$  et  $a_r = 10.47\text{\AA}$ . La structure peut également être considérée comme hexagonale avec les paramètres:  $a_H = 4.3835\text{\AA}$  et  $c_H = 30.360\text{\AA}$ .

Le motif de cette maille étant:  $\text{Te}^{(2)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(1)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$

Les indices (1) et (2) sont utilisés pour distinguer les atomes de tellure qui occupent deux sites bien distincts. Les sites (1) ont six atomes de bismuth comme premiers voisins tandis que les sites (2) ont trois atomes de bismuth comme premiers voisins.

La maille correspondant à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possède neuf atomes de tellure et six atomes de bismuth. La position de ces atomes dans le système hexagonal est/6/:

\* 3 atomes de Te(1) à la position:

- Te<sub>11</sub>: (0, 0, 0)
- Te<sub>12</sub>: (0.66, 0.33, 0.33)
- Te<sub>13</sub>: (0.33, 0.66, 0.66)

\* 6 atomes de Te(2) à la position:

- |                                      |                                      |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| T <sub>21</sub> : (0.66, 0.33, 0.12) | T <sub>22</sub> : (0, 0, 0.21)       |
| T <sub>23</sub> : (0.33, 0.66, 0.45) | T <sub>24</sub> : (0.66, 0.33, 0.55) |
| T <sub>25</sub> : (0, 0, 0.79)       | T <sub>26</sub> : (0.33, 0.66, 0.88) |

\* 6 atomes de Bi à la position:

- |                                      |                                      |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Bi <sub>1</sub> : (0.33, 0.66, 0.07) | Bi <sub>2</sub> : (0.33, 0.66, 0.26) |
| Bi <sub>3</sub> : (0, 0, 0.4)        | Bi <sub>4</sub> : (0, 0, 0.6)        |
| Bi <sub>5</sub> : (0.66, 0.33, 0.73) | Bi <sub>6</sub> : (0.66, 0.33, 0.94) |

Les coordonnées des atomes dans la maille rhomboédrique calculées à partir de la matrice:

$$\begin{pmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_H \\ y_H \\ z_H \end{pmatrix}$$

sont:

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| * Te <sub>11</sub> : (0, 0, 0)           |                                      |
| Te <sub>12</sub> : (1, 0, 0)             |                                      |
| Te <sub>13</sub> : (1, 1, 0)             |                                      |
| * T <sub>21</sub> : (0.78, -0.21, -0.21) | T <sub>22</sub> : (0.21, 0.21, 0.21) |
| T <sub>23</sub> : (0.78, 0.78, -0.21.)   | T <sub>24</sub> : (1.21, 0.21, 0.21) |
| T <sub>25</sub> : (0.79, 0.79, 0.79)     | T <sub>26</sub> : (1.21, 1.21, 0.21) |
| * Bi <sub>1</sub> : (0.4, 0.4, -0.6)     | Bi <sub>2</sub> : (0.6, 0.6, -0.4)   |
| Bi <sub>3</sub> : (0.4, 0.4, 0.4)        | Bi <sub>4</sub> : (0.6, 0.6, 0.6)    |
| Bi <sub>5</sub> : (1.4, 0.4, 0.4)        | Bi <sub>6</sub> : (1.6, 0.6, 0.6)    |

Les mailles hexagonales et rhomboédriques sont représentées sur la figure IV. 2.

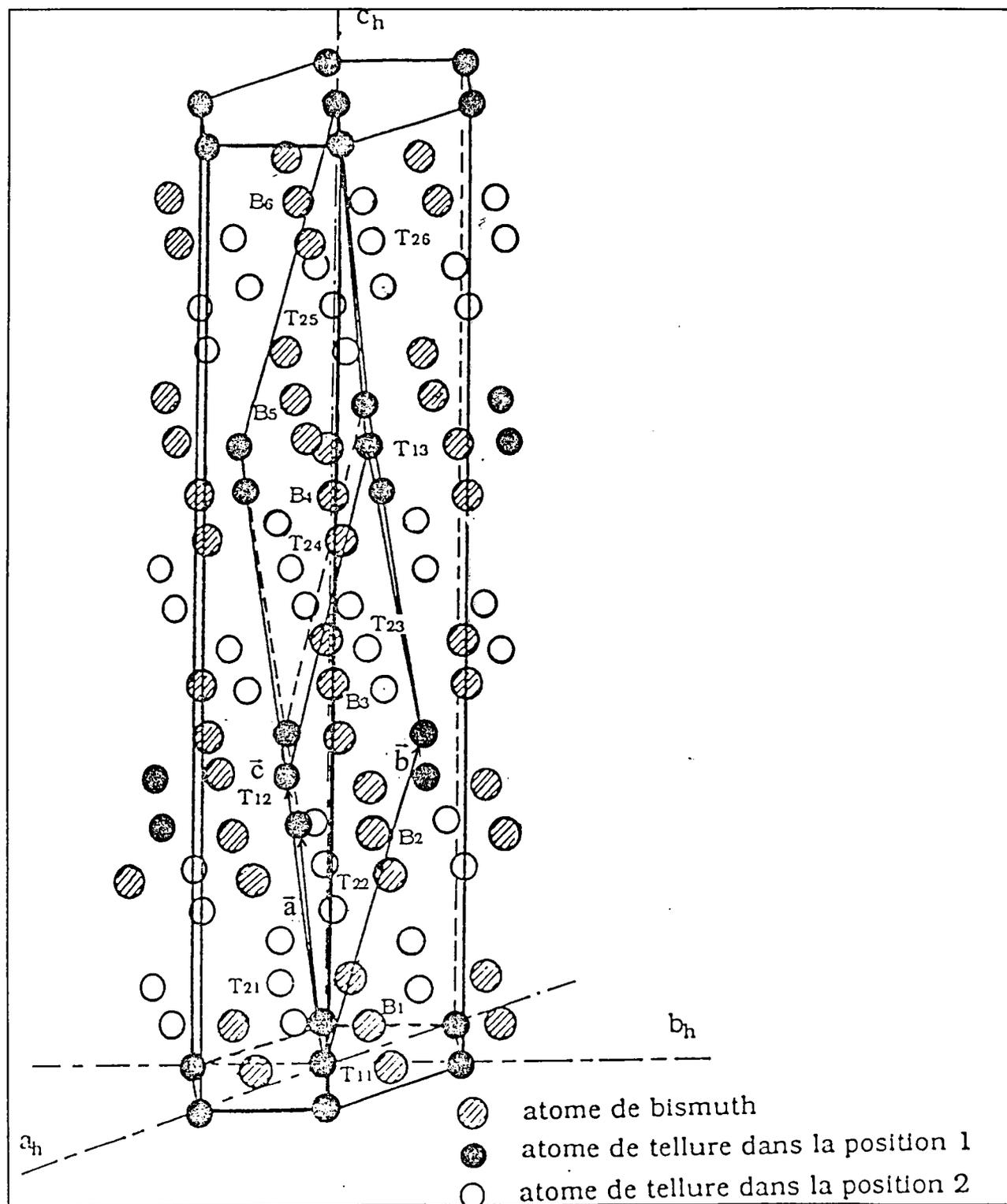


Figure IV. 2: mailles hexagonale et rhomboédrique du tellure de bismuth

Nous noterons  $Te_{li}[uvw]$  l'ion de tellure déduit de l'ion  $Te_{li}$  par une translation de réseau  $\vec{V}$  tel que:  $\vec{V} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$   
 Les mêmes notations seront utilisées pour tous les ions du réseau.

**\* Recherche des liaisons intenses**

La liaison Bi-Te considérée comme ionique ou ionique-covalente, est une liaison intense. Seules les liaisons entre les deux premiers voisins, correspondants aux liaisons les plus fortes, ont été retenues. La force d'attraction électrostatique des autres voisins étant plus faible par rapport à celle des premiers et deuxièmes voisins, ceux-ci seront négligés.

Pour déterminer les liaisons intenses, nous avons calculé, dans le rhomboèdre, la distance d entre les atomes de tellure et de bismuth, soit:

$$d_{\text{Te-Bi}} = a[\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2 + 2\cos\alpha(\Delta x.\Delta y + \Delta y.\Delta z + \Delta z.\Delta x)]^{1/2}$$

où:  $\Delta x = (x_{\text{Te}} - x_{\text{Bi}})$ ;  $\Delta y = (y_{\text{Te}} - y_{\text{Bi}})$ ;  $\Delta z = (z_{\text{Te}} - z_{\text{Bi}})$ ;  $a_r = 10.47\text{\AA}$ ;  $\alpha_r = 24^\circ 08'$

A titre d'exemple, le tableau IV. 1 indique les distances entre l'atome de tellure dans la position 1.1 ( $T_{11}$ ) et les atomes de bismuth pour les deux premiers voisins.

ion tellure	ion bismuth	$x_{\text{Te}}$	$y_{\text{Te}}$	$z_{\text{Te}}$	$x_{\text{Bi}}$	$y_{\text{Bi}}$	$z_{\text{Bi}}$	d
$T_{11}$	$B_1$	0	0	0	0.4	0.4	-0.6	3.223
	$B_{1[-110]}$	0	0	0	-0.6	1.4	-0.6	5.412
	$B_{2[-100]}$	0	0	0	-0.4	0.6	-0.4	3.223
	$B_{2[0-10]}$	0	0	0	0.6	-0.4	-0.4	3.223
	$B_{2[00-1]}$	0	0	0	0.6	0.6	-1.4	5.412
	$B_{3[-100]}$	0	0	0	-0.6	0.4	0.4	3.223
	$B_{3[0-10]}$	0	0	0	0.4	-0.6	0.4	3.223
	$B_{3[-1-11]}$	0	0	0	-0.6	-0.6	1.4	5.412
	$B_{4[-1-10]}$	0	0	0	-0.4	-0.4	0.6	3.223
	$B_{4[[ -200]}$	0	0	0	-1.4	0.6	0.6	5.412
	$B_{5[0-1-1]}$	0	0	0	1.4	-0.6	-0.6	5.412
	$B_{6[-1-20]}$	0	0	0	0.6	-1.4	0.6	5.412

Tableau IV. 1: distance entre les atomes dans le rhomboèdre

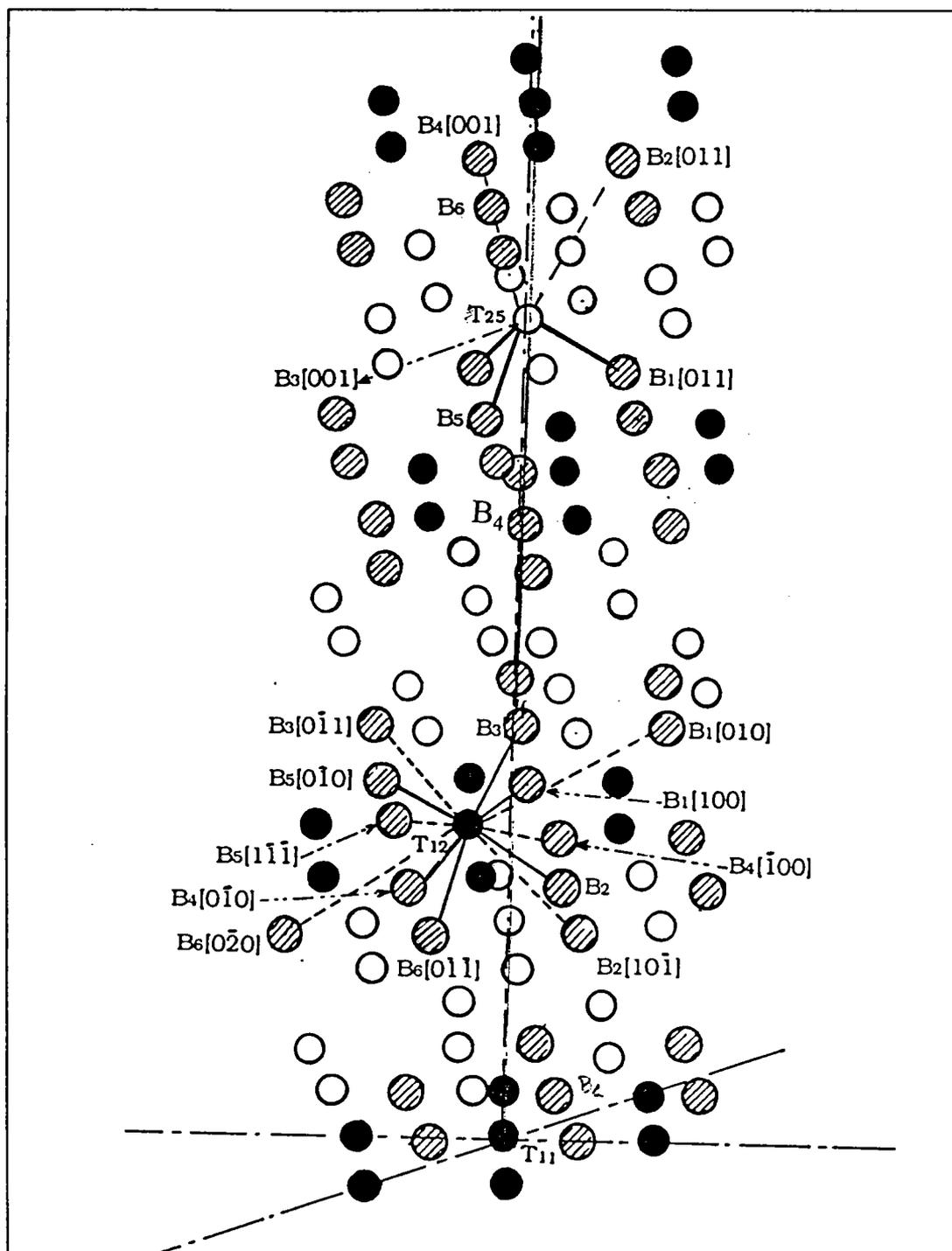


Figure IV. 3: représentation des liaisons dans la maille rhomboédrique du tellure de bismuth.

Nous indiquons sur ce schéma différents types de liaisons dont nous avons calculées les longueurs dans la page précédente.

- Liaison courte du type  $T_{1i} \text{---} B_j$  ( $d = 3.22 \text{ \AA}$ )
- - Liaison longue du type  $T_{1i} \text{---} B_k$  ( $d = 5.41 \text{ \AA}$ )
- Liaison courte du type  $T_{2i} \text{---} B_k$  ( $d = 3.042 \text{ \AA}$ )
- Liaison longue du type  $T_{2i} \text{---} B_j$  ( $d = 5.021 \text{ \AA}$ )

Dans le tableau IV. 2, nous avons regroupé les liaisons retenues. Nous avons appelé liaisons courtes les liaisons entre premiers voisins et liaisons longues les liaisons entre deuxièmes voisins.

liaison courte $C_1 = 3.22\text{\AA}$	liaison courte $C_2 = 3.042\text{\AA}$	liaison longue $l_1 = 5.412\text{\AA}$	liaison longue $l_2 = 5.021\text{\AA}$
T <sub>11</sub> -B <sub>1</sub>	T <sub>21</sub> -B <sub>1</sub>	T <sub>11</sub> -B <sub>1</sub> [-110]	T <sub>21</sub> -B <sub>2</sub>
T <sub>11</sub> -B <sub>2</sub> [-100]	T <sub>21</sub> -B <sub>3</sub> [0-10]	T <sub>11</sub> -B <sub>2</sub> [00-1]	T <sub>21</sub> -B <sub>4</sub> [0-10]
T <sub>11</sub> -B <sub>3</sub> [-100]	T <sub>21</sub> -B <sub>5</sub> [0-1-1]	T <sub>11</sub> -B <sub>3</sub> [-1-11]	T <sub>21</sub> -B <sub>6</sub> [00-1]
T <sub>11</sub> -B <sub>4</sub> [-1-10]	T <sub>22</sub> -B <sub>2</sub>	T <sub>11</sub> -B <sub>4</sub> [-200]	T <sub>22</sub> -B <sub>1</sub>
T <sub>11</sub> -B <sub>5</sub> [-1-10]	T <sub>22</sub> -B <sub>4</sub> [-100]	T <sub>11</sub> -B <sub>5</sub> [0-1-1]	T <sub>22</sub> -B <sub>3</sub> [-100]
T <sub>11</sub> -B <sub>6</sub> [-1-1-1]	T <sub>22</sub> -B <sub>6</sub> [-1-10]	T <sub>11</sub> -B <sub>6</sub> [-1-20]	T <sub>22</sub> -B <sub>5</sub> [-1-10]

Tableau IV. 2: tableau regroupant les liaisons courtes et liaisons longues entre les atomes de Te et de Bi.

Sur la figure IV. 3, nous voyons que les atomes du type T<sub>1i</sub> sont reliés à 12 atomes de bismuth en position de premiers et deuxièmes voisins, alors que les atomes du type T<sub>2i</sub> sont reliés à 6 atomes de bismuth dans des positions équivalentes.

#### IV.4/ Recherche de P.B.C

##### IV.4.1/ Direction des rangées denses

Nous avons vu que la séquence des couches dans le composé Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> est:



Le procédé de croissance du tellure de bismuth a été considéré comme le processus de formation de la liaison du type Te-Bi, car les liaisons Te-Te sont faibles (de type Van der Waals)

Pour aller de l'atome Te<sup>(2)</sup> à un atome Te<sup>(2)</sup>[uvw] déduit du précédent par une translation [uvw], il existe plusieurs trajets possibles. Un trajet sera considéré comme faisant partie du P.B.C. de la direction [uvw] s'il est constitué de liaisons fortes entre les différents atomes et s'il satisfait aux conditions du paragraphe IV. 2; il s'en suit que la direction générale d'un P.B.C. correspondra à celle d'une rangée dense.

Pour déterminer ces rangées, nous avons calculé la distance  $\rho$  entre leurs noeuds successifs, soit:

$$\rho^2 = (u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c})^2$$

Dans le tableau IV. 3, nous avons présenté les rangées les plus denses classées dans l'ordre croissant de l'équidistance des noeuds.

Direction des rangées denses	Equidistance des noeuds (Å)
$\langle 0 \bar{1} 1 \rangle$	4.347
$\langle \bar{2} 1 1 \rangle$	7.529
$\langle 001 \rangle$	10.420
$\langle \bar{1} 1 1 \rangle$	11.29
$\langle 0 \bar{1} 2 \rangle$	12.098
$\langle 12\bar{2} \rangle$	13.57
.	.
.	.

Tableau IV. 3: les directions possibles d'un P.B.C.

Compte tenu de la périodicité dans la maille qui contient trois quintèts équivalents distants de 10.47Å et que dans ce quintèt nous avons quatre liaisons, la longueur du P.B.C. sera inférieure à  $(2*5.41+2*5.021) = 20.86\text{Å}$  si toutes les liaisons sont longues, et inférieure à  $(2*3.22+2*3.042) = 12.54\text{Å}$  si toutes les liaisons sont courtes. Comme la chaîne de liaison n'est pas linéaire mais constituée de liaisons courtes et longues, nous admettons que la périodicité de cette chaîne ne dépassera pas 12Å. Nous limiterons donc l'étude aux cinq premières directions.

#### IV.4.2/ détermination des couches de croissance

Sur la figure IV. 4-a, nous avons représenté un cristal en cours de croissance. La rangée  $[uvw]$  est un P.B.C.. Sur la face  $(hkl)$ , nous avons une marche et une unité de croissance  $(wxyz \ w'x'y'z')$  qui contient le motif du P.B.C.

La figure IV. 4-b représente la projection dans le plan perpendiculaire à la direction  $[uvw]$  des chaînes d'atomes formant le P.B.C. $[uvw]$ . A partir de cette unité de croissance, qui possède la stoechiométrie du composé, on peut définir deux couches de croissance d'épaisseur respectives  $d_{hkl}$  et  $d_{h'k'l'}$ .

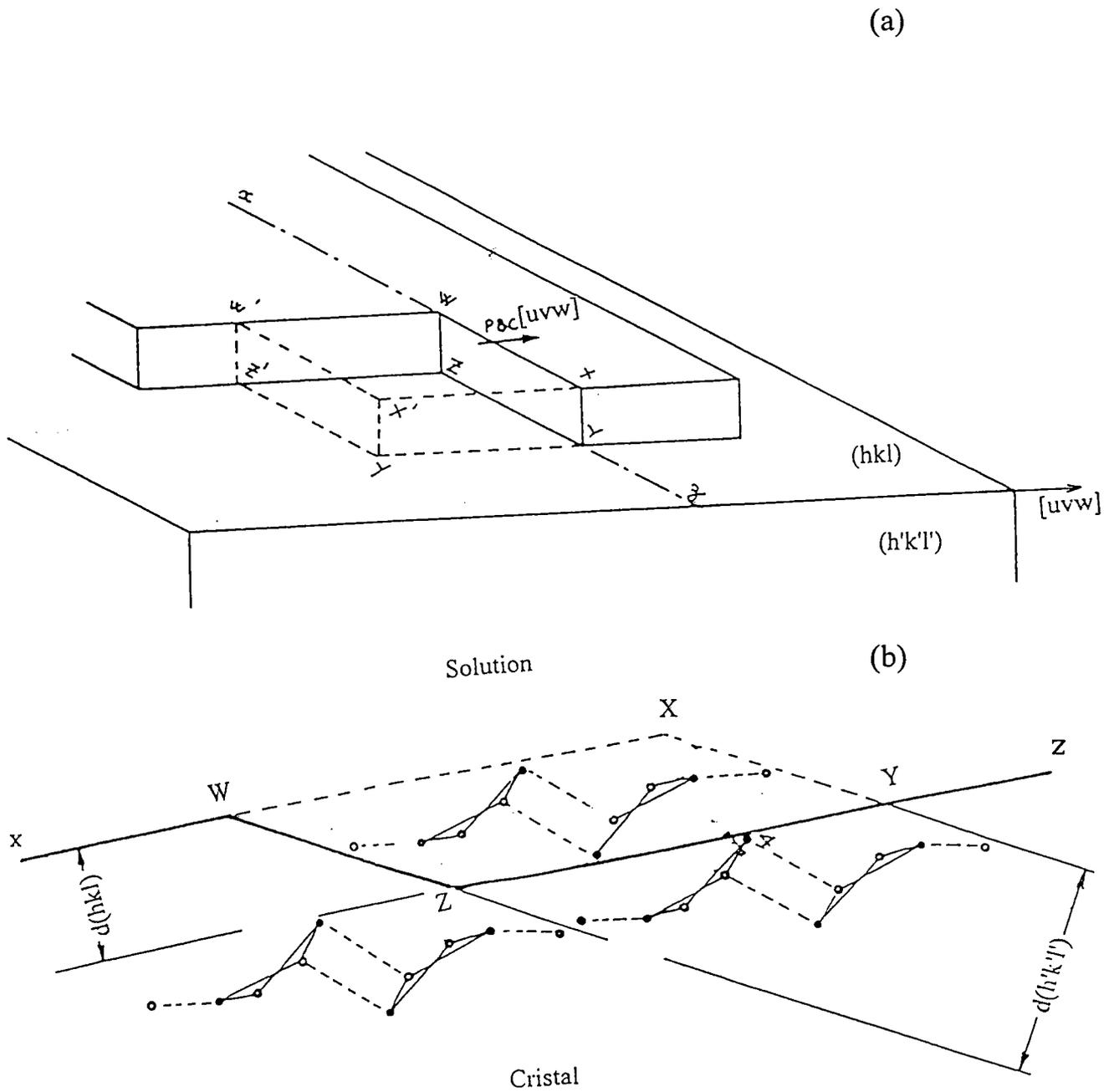


Figure IV. 4: a/ croissance des faces  $(hkl)$  par l'incorporation d'une même unité de croissance  $(wxyz w'x'y'z')$  dans le direction  $[uvw]$ .

b/ projection dans le plan perpendiculaire à la direction  $[uvw]$  des chaînes d'atomes formant le P.B.C.  $[uvw]$ .

On remarque que chaque couche de croissance est constituée de motifs (période du P.B.C.) équidistants et dont l'ensemble respecte rigoureusement la stoechiométrie. Cette couche de croissance se développant parallèlement à elle-même, ne peut contenir des atomes appartenant à la couche précédente ni à la suivante. Elle ne doit pas intercepter les motifs des P.B.C.

Pour déterminer les P.B.C., nous projetons les atomes du composé suivant les rangées denses sur un plan perpendiculaire à chacune d'elles. Sur chaque projection, nous représentons les chaînes parallèles à la direction de projection et formées de liaisons intenses. Les tranches de largeur minimale  $d(hkl)$  sont ensuite recherchées sur chacune des projections. Ces tranches sont des couches de croissance.

#### IV.5/ Projection de la structure suivant la direction des rangées denses

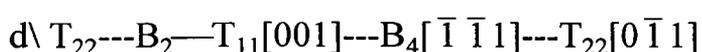
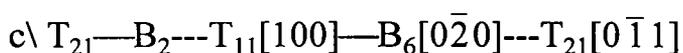
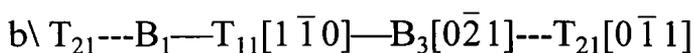
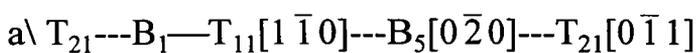
Dans la maille de tellure de bismuth, nous avons seulement considéré un quintét. En effet, une simple translation permet la superposition des trois quintéts donnant ainsi des projections identiques.

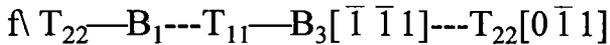
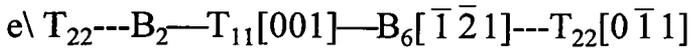
Pour effectuer la projection des atomes suivant  $[uvw]$  et faciliter celle-ci, nous avons choisi un repère orthogonal (oxyz) défini tel que: l'axe oz soit confondu avec la direction  $[uvw]$ , les axes ox et oy étant les intersections du plan de projection avec deux plans en zone avec la direction  $[uvw]$  et perpendiculaires entre eux.

##### IV.5.1 Direction $[0\bar{1}1]$

Les plans choisis  $(\bar{2}11)$  et  $(111)$  en zone avec la direction  $[0\bar{1}1]$ , sont perpendiculaires entre eux, et leurs distances réticulaires sont respectivement égales à  $1.255\text{\AA}$  et  $10.06\text{\AA}$ .

Les différentes possibilités de relier l'ion tellure  $T_{2i}$  à l'ion  $T_{2i}[0\bar{1}1]$  par une chaîne ininterrompue de liaisons intenses sont:





--- symbolise les liaisons courtes (entre premiers voisins),

— symbolise les liaisons longues (entre deuxièmes voisins).

Sur la projection suivant la direction  $[0\bar{1}1]$ , figure IV. 5, nous avons représenté les P.B.C. en matérialisant les liaisons fortes entre atomes. On remarque qu'il n'est pas possible de définir des couches de croissance à partir d'une seule chaîne. Par contre en les associant deux par deux, elles peuvent être mises en évidence.

### **5.1.1 Etude de la combinaison (a) et (d)**

Ces deux chaînes ne sont pas stoechiométriques, car il manque un atome de tellure en position  $T_{2i}[uvw]$ . En effet, la chaîne étant ininterrompue, les atomes de chaque extrémité sont comptés pour moitié. Pour rendre ces chaînes stoechiométriques, il est possible de relier l'ion  $B_4[\bar{1}\bar{1}1]$  à l'ion  $T_{21}[\bar{1}01]$  et l'ion  $B_5[0\bar{2}0]$  à l'ion  $T_{22}[1\bar{1}0]$  qui sont en position de deuxièmes voisins.

Cet arrangement permet de déterminer les tranches de croissance (224), (442), (333) et (002). Figure IV. 5.

### **5.1.2 Etude de la combinaison (b) et (e)**

Ces deux chaînes sont rendues stoechiométriques en reliant d'une part l'ion  $B_3[0\bar{2}1]$  à l'ion  $T_{22}[1\bar{2}1]$  et d'autre part l'ion  $B_6[\bar{1}\bar{2}1]$  à l'ion  $T_{21}[\bar{1}\bar{1}2]$ . Cet arrangement permet de déterminer les tranches de croissance (002) et (333). Figure IV. 6.

### **5.1.3 Etude de la combinaison (c) et (f)**

En réalisant les liaisons courtes  $B_6[0\bar{2}0] \text{---} T_{22}[1\bar{1}0]$  et  $B_3[\bar{1}\bar{1}1] \text{---} T_{21}[\bar{1}01]$ , les deux chaînes sont stoechiométriques. Sur la figure IV. 7; nous pouvons mettre en évidence les tranches de croissance (200), (333), (442) et (664).

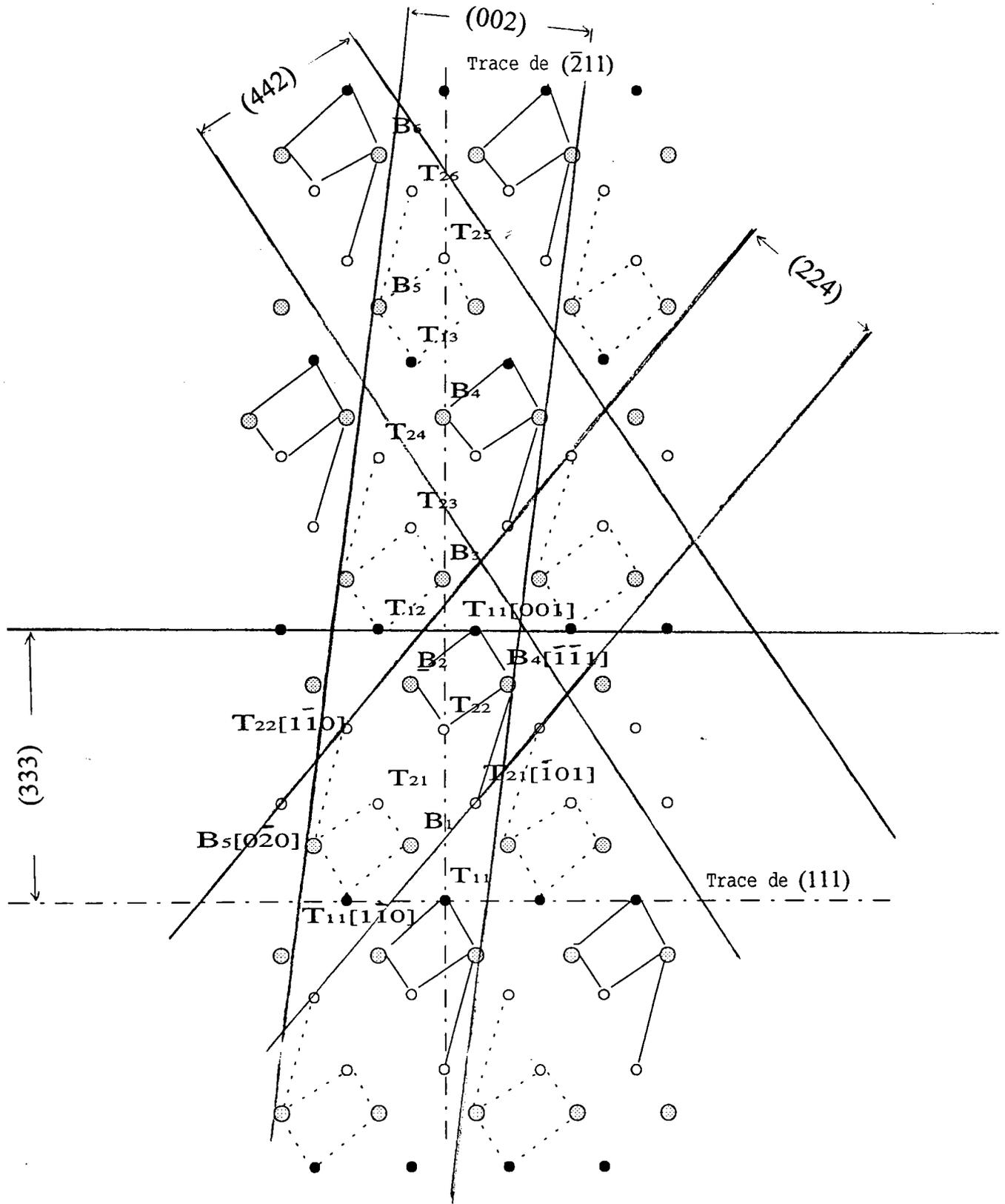


Figure IV. 5:  
 projection de la structure suivant la direction  $[0 \bar{1} 1]$  (combinaison (a) et (d))

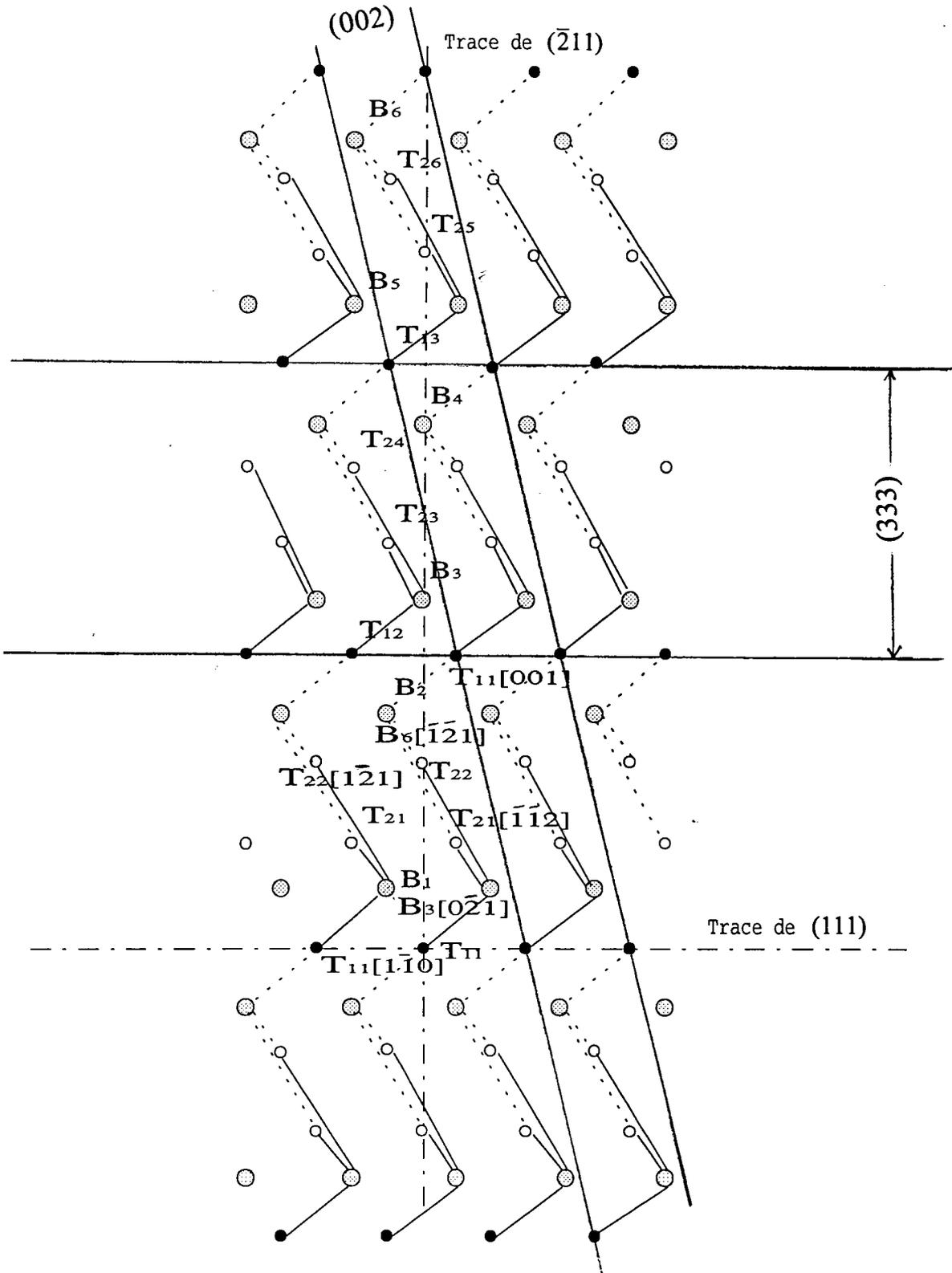


Figure IV. 6

projection de la structure suivant la direction  $[0 \bar{1} 1]$  (combinaison (b) et (e))

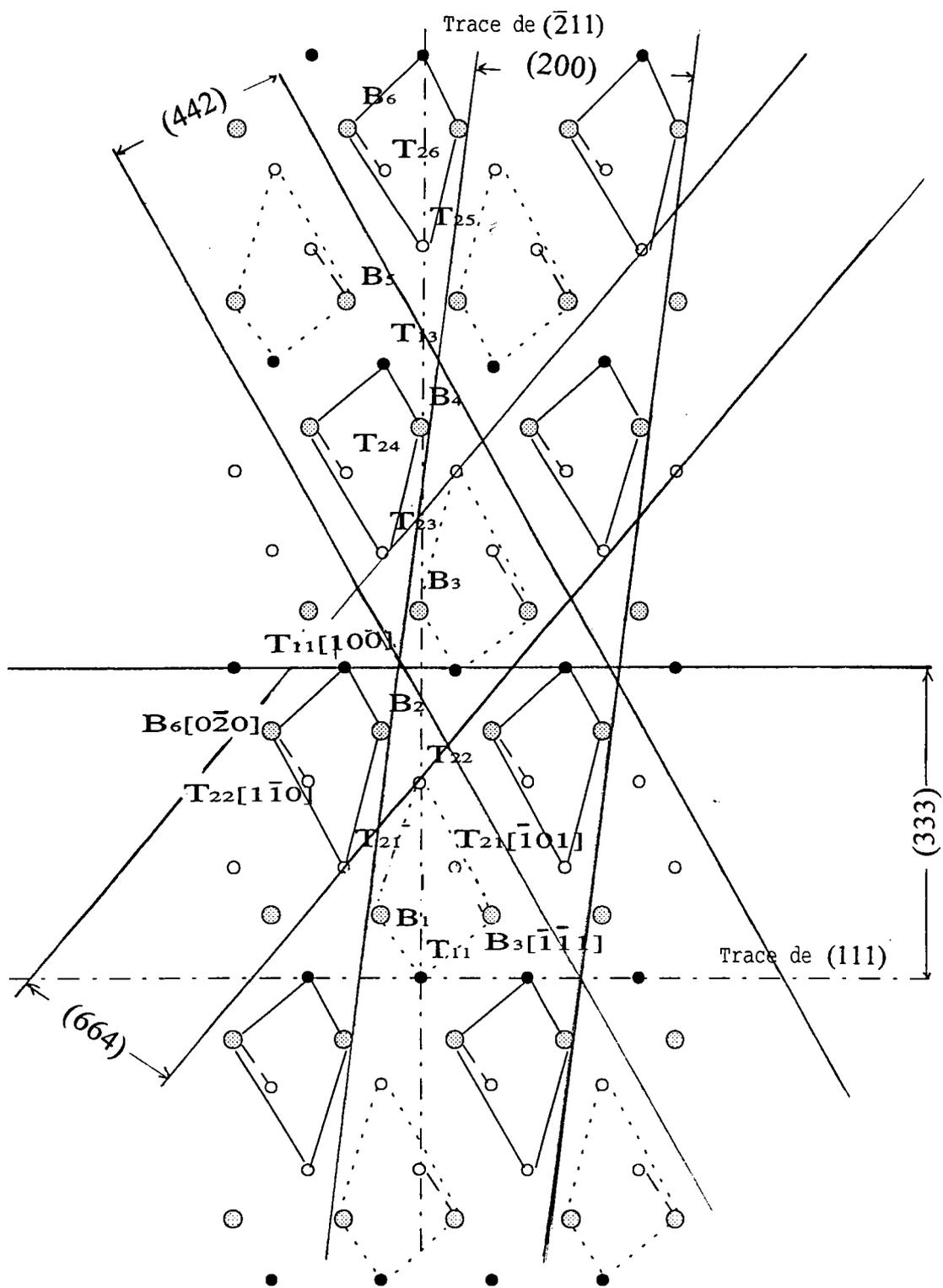
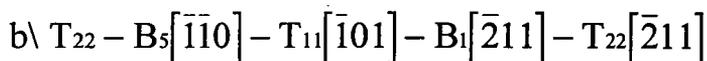
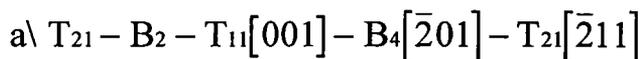


Figure IV. 7

projection de la structure suivant la direction  $[0 \bar{1} 1]$  (combinaison (c) et (f))

### IV.5.2 Direction $[\bar{2}11]$

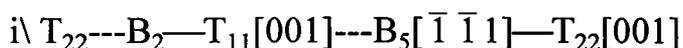
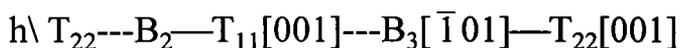
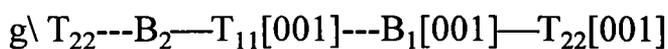
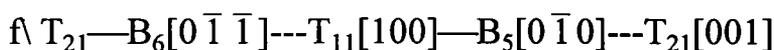
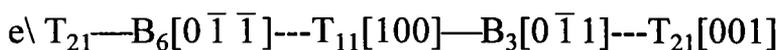
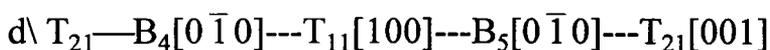
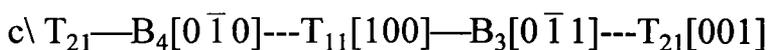
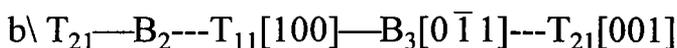
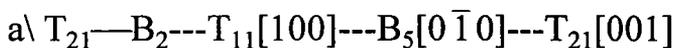
Le repère de projection est formé par la direction  $[\bar{2}11]$  et les traces des plans  $(0\bar{1}1)$  et  $(111)$ . Dans cette direction nous avons mis en évidence deux chaînes ininterrompues.

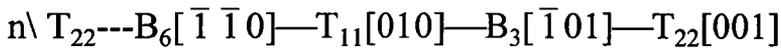
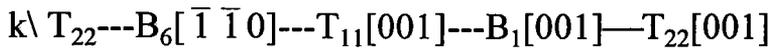


En réalisant les liaisons  $B_4[\bar{2}01] \cdots T_{22}[\bar{1}01]$  et  $B_5[\bar{1}\bar{1}0] \cdots T_{21}[\bar{1}01]$ , ces chaînes deviennent stoechiométriques et permettent de mettre en évidence la tranche (333).

### IV.5.3 Direction $[001]$

Le repère de projection est formé par la direction  $[001]$  et la trace des plans  $(110)$  et  $(01\bar{1})$ . La projection des atomes suivant cette direction, montre qu'il y a plusieurs chaînes ininterrompues.





### **5.3.1 Etude de la combinaison (a)**

Cette chaîne devient stoechiométrique lorsque la liaison  $B_5[0 \bar{1} 0] \text{---} T_{22}[100]$  est réalisée. Nous mettons en évidence les tranches (110) et (001), figure IV. 8.

### **5.3.2 Etude de la combinaison (b)**

En reliant l'ion bismuth  $B_2$  à l'ion tellure  $T_{22}$ , la chaîne devient stoechiométrique et nous pouvons déterminer les tranches (001) et  $(1 \bar{1} 0)$ .

### **5.3.3 Etude de la combinaison (c), (d) et (e)**

Ces chaînes mettent en évidence les mêmes tranches que précédemment.

### **5.3.4 Etude de la combinaison (f)**

Cette chaîne devient stoechiométrique en reliant l'ion bismuth  $B_6[0 \bar{1} \bar{1}]$  à l'ion tellure  $T_{22}[10 \bar{1}]$ . Sur la figure IV. 9, on fait apparaître les tranches (110), (001) et  $(1 \bar{1} 0)$ .

### **5.3.5 Etude de la combinaison (m)**

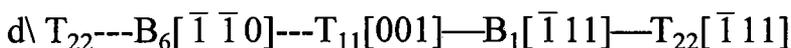
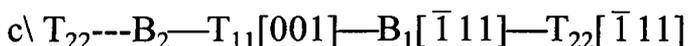
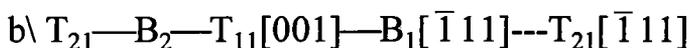
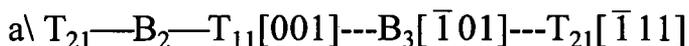
Lorsque l'on réalise la liaison  $B_5[\bar{1} \bar{1} 1] \text{---} T_{21}[102]$ , la chaîne devient stoechiométrique. Le motif ainsi défini, permet de mettre en évidence les tranches (110), (001) et  $(1 \bar{1} 0)$ .

Les chaînes g, h, i, j, k, et l ne donnent pas d'autres informations supplémentaires.

La chaîne n, bien que rendue stoechiométrique par la liaison  $B_6[\bar{1} \bar{1} 0] \text{---} T_{21}[101]$  ne permet pas de déterminer de vecteur P.B.C., car le motif est contenu dans plusieurs couches de croissance.

### IV.5.4 Direction $[\bar{1}11]$

Le trièdre de référence est formé par la direction  $[\bar{1}11]$  et les traces des plans  $(01\bar{1})$  et  $(211)$ . Dans le plan de projection, nous avons trouvé plusieurs chaînes ininterrompues.



#### 5.4.1 Etude de la combinaison (a)

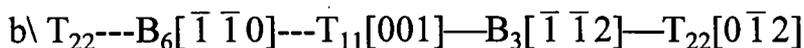
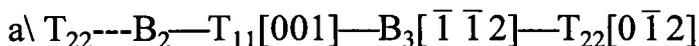
Cette chaîne est stoechiométrique lorsque la liaison courte  $B_2 \text{---} T_{22}$  est réalisée. Cette configuration permet de mettre en évidence les tranches  $(110)$ ,  $(0\bar{1}1)$  et  $(211)$ , figure IV. 10.

#### 5.4.2 Etude des combinaisons (b), (c) et (d)

Ces trois chaînes peuvent être rendues stoechiométriques et les tranches déterminées sont incluses dans les précédentes.

### IV.5.5 Direction $[0\bar{1}2]$

Pour projeter les atomes suivant cette direction, nous avons dû construire un repère orthogonal à partir de la direction  $[0\bar{1}2]$  et du plan  $(110)$ . Deux chaînes ininterrompues ont été mis en évidence:



En réalisant la liaison courte  $B_3[\bar{1}\bar{1}2] \text{---} T_{21}[\bar{1}02]$ , ces chaînes deviennent stoechiométriques. Les motifs permettent de déterminer les tranches  $(112)$  et  $(021)$ .

Seules les figures montrant différentes couches de croissances sont présentées.

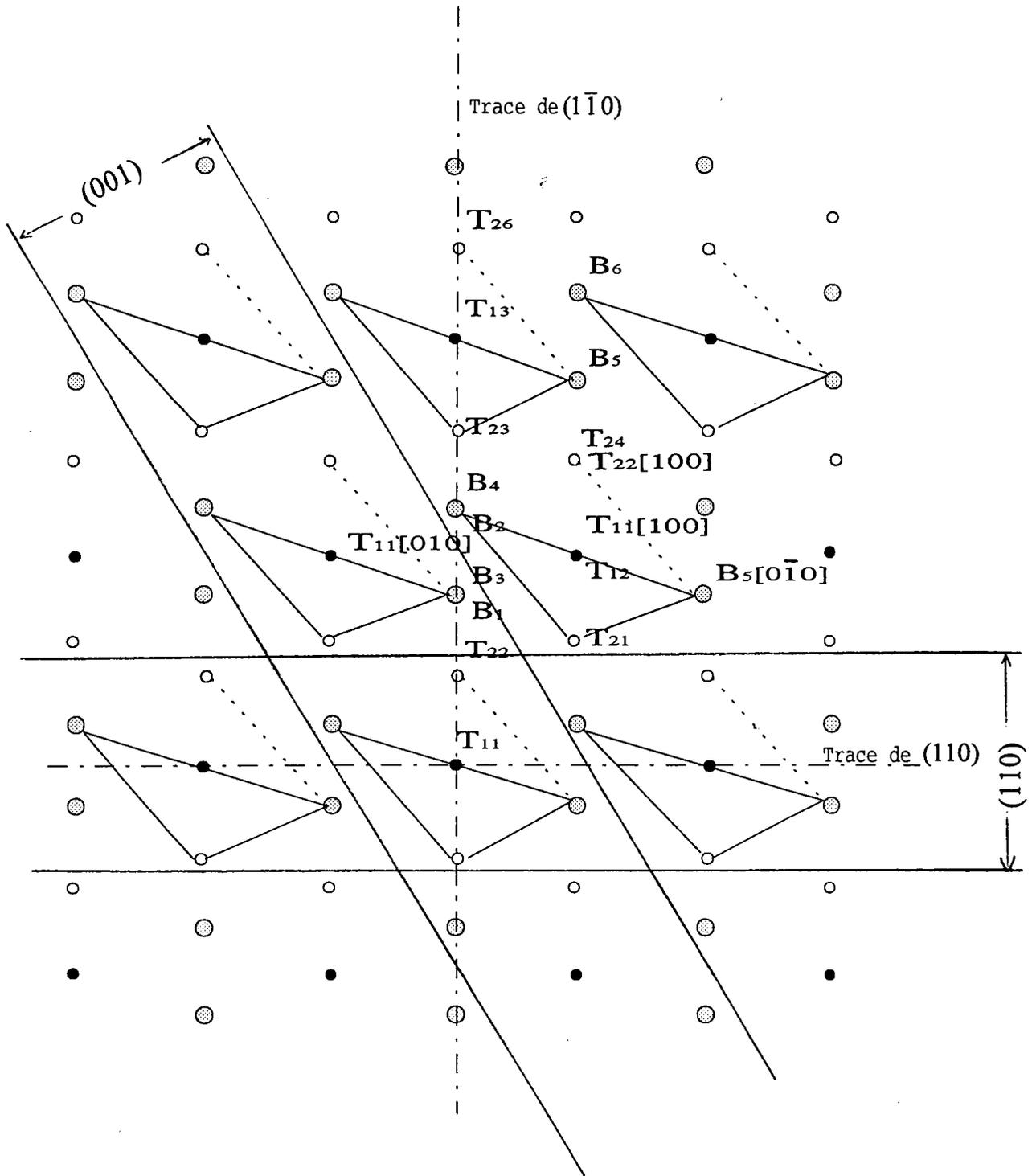


Figure IV. 8  
 projection de la structure suivant la direction  $[001]$  (combinaison (a))

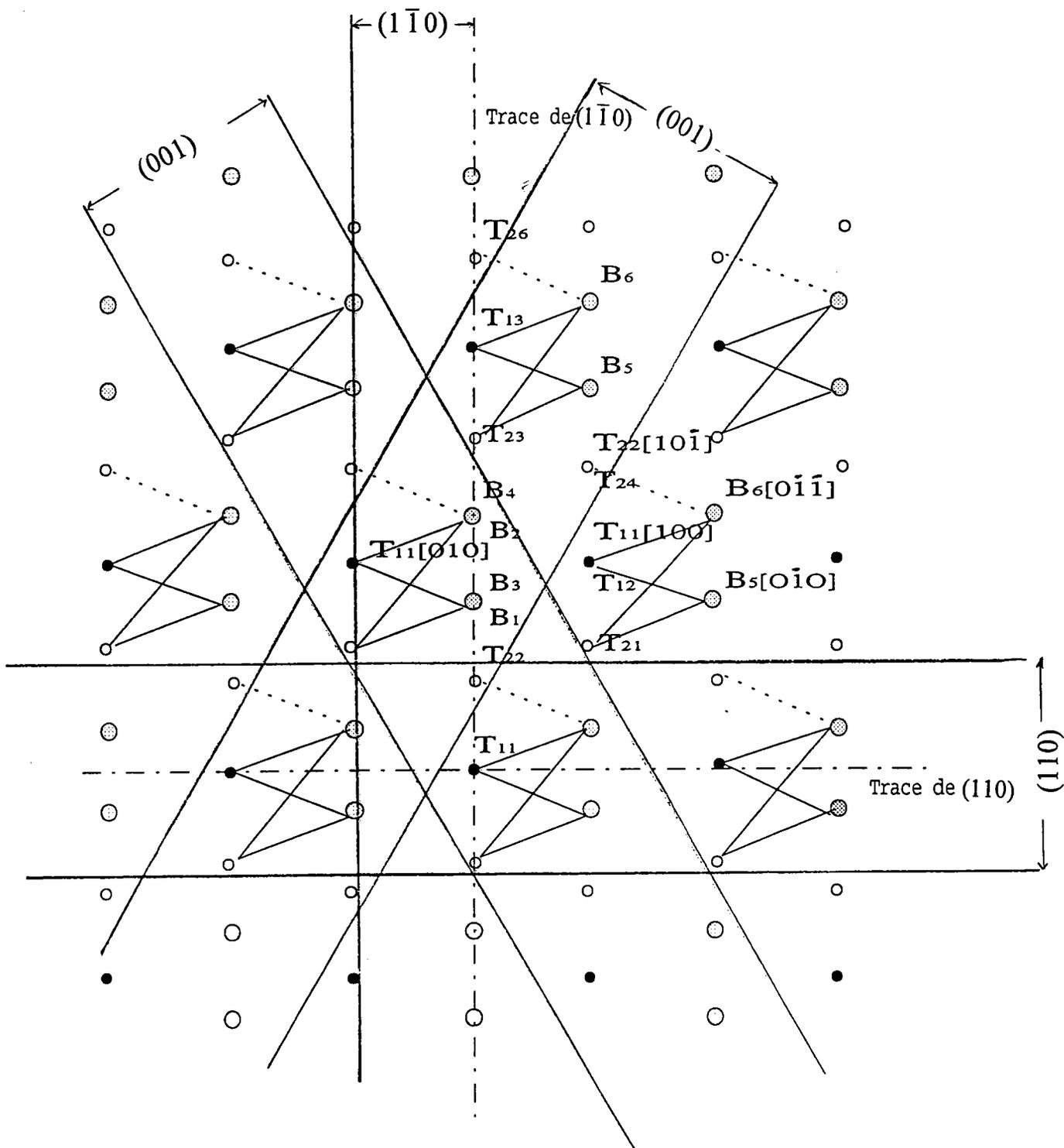


Figure IV. 9  
 projection de la structure suivant la direction  $[001]$  (combinaison (f))

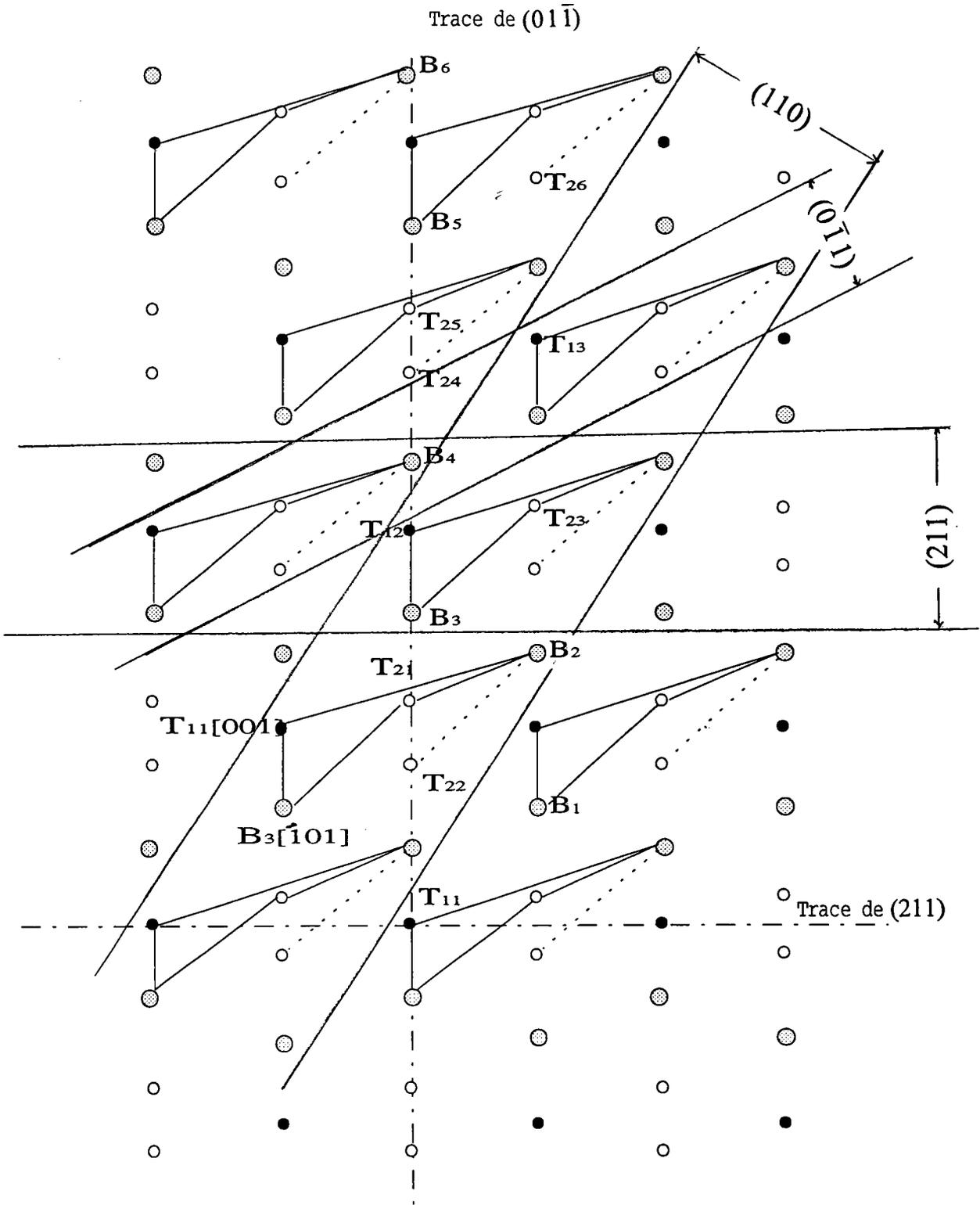


Figure IV. 10  
 projection de la structure suivant la direction  $[\bar{1}11]$  (combinaison (a))

**IV.6/ Détermination des types de faces**

Les résultats précédents sont regroupés dans le tableau IV. 4.

A partir de ce tableau, nous pouvons nous attendre à ce que les couches de croissance (001), (1 $\bar{1}$ 0), (110), (112) et (111) qui contiennent au moins deux vecteurs P.B.C. soient des faces du type F. Remarquons cependant, que nous avons observé la tranche (333) et non la tranche (111). Comme nous n'avons étudié qu'un seul quintét, (dans ce cas le paramètre de la maille C<sub>H</sub> est divisé par trois). Lors de la croissance du tellure de bismuth, il peut donc apparaître des marches parallèles au plan (111) dans la direction [111].

Les couches de croissance (021), (442) et (664) qui contiennent un seul vecteur P.B.C. sont des faces du type (S) et devraient être présentes dès la formation du produit. Par la suite, ces faces qui ont une vitesse de croissance supérieure à celle des faces du type F devraient disparaître.

Dans sa forme finale d'équilibre, le tellure de bismuth devrait présenter les plans suivants:

Dans le système rhomboédrique: (111), (001), (1 $\bar{1}$ 0), (110) et (112).

Dans le système hexagonal: (00.1), (10.1), (11.0), (01.2) et (10.4).

Direction de projection	Couches de croissance (hkl)							
	(001) <sub>R</sub> (10.1) <sub>H</sub>	(1 $\bar{1}$ 0) <sub>R</sub> (11.0) <sub>H</sub>	(110) <sub>R</sub> (01.2) <sub>H</sub>	(244) <sub>R</sub> (01.5) <sub>H</sub>	(224) <sub>R</sub> (10.4) <sub>H</sub>	(333) <sub>R</sub> (00.1) <sub>H</sub>	(664) <sub>R</sub> (01.8) <sub>H</sub>	(021) <sub>R</sub> (11.3) <sub>H</sub>
[001]	*	*	*					
[0 $\bar{1}$ 1]	*			*	*	*	*	
[ $\bar{1}$ 11]		*	*		*			
[ $\bar{2}$ 11]						*		
[0 $\bar{1}$ 2]					*			*

Tableau IV. 4: Fréquence d'apparition des couches de croissance (hkl) suivant les directions de projection [uvw] (les notations R et H correspondent au repère rhomboédrique et hexagonal).

#### IV. 7/ Résumé et conclusions

La texture cristallographique nous a montré que les orientations sont fibreuses et que les axes de fibres sont  $[00.1]^*$ ,  $[10.10]^*$ ,  $[01.8]^*$ ,  $[01.5]^*$ ,  $[11.0]^*$  et  $[10.0]^*$ . Ces axes de fibre dépendent fortement des conditions d'électrodéposition. Néanmoins, à partir d'une épaisseur conséquente du dépôt, de l'ordre de  $20\mu\text{m}$  ou plus, nous observons la même morphologie et la même orientation du dépôt. Dans ce cas les cristaux ont sans doute atteint leur forme d'équilibre.

Les couches de croissance que nous avons déterminé sont (00.1), (01.8), (01.5), (10.4), (01.2), (10.1) et (11.0). On remarque une similitude entre les axes de fibres indexés par la normale à la surface de l'échantillon et les couches de croissance des cristallites. Au commencement du dépôt, les couches de croissance nécessitant une seule unité de croissance (face de type S) vont se former prioritairement. C'est ce que nous avons observé pour les échantillons N° 5' et 12 où les plans (01.8) sont parallèles à la surface du dépôt et pour l'échantillon N° 8 où les plans (01.5) sont les plans d'accolement. Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, la croissance se fait non plus sur le substrat, mais sur le produit formé. Il s'en suit que les cristallites vont tendre vers une forme d'équilibre où seules les faces de type F devraient subsister. C'est ce que nous avons effectivement observé sur les échantillons de  $20\mu\text{m}$  d'épaisseur où l'axe de fibre  $[11.0]^*$  ou  $[10.0]^*$  est perpendiculaire à la surface du substrat.

Il faut noter que toutes les couches de croissance déterminées théoriquement ne sont pas des plans d'accolement des cristallites sur le substrat. Néanmoins, les faces correspondantes peuvent exister, comme nous pouvons le voir sur les micrographies, mais que nous n'avons pas pu indexer.

Tout comme pour le cuivre étudié précédemment, on peut constater que les couches de croissance définies par Hartman permettent de prévoir les orientations que l'on observe durant la croissance.

---

## Références bibliographique du chapitre IV

- /1/: P.Hartman, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. (1962) 670.
- /2/ P. Hartman, Crystal growth, Elsevier, PP. 376, (1973).
- /3/: J.Bessièrès, thèse de 3ème cycle (1972).
- /4/: J. Bessièrès et R. Baro: Journal of Crystal Growth, 18, PP. 225-236, (1973).
- /5/: J. Bessièrès et R. Baro: Journal of Crystal Growth, 19, PP. 218-220, (1973).
- /6/: International tables for X-Rayons crystallography, vol I.

## **Conclusion**

---

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous nous sommes attaché à caractériser l'évolution de la texture cristallographique de deux composés très différents: un métal pur, le cuivre et un alliage binaire, le tellure de bismuth.

Notre préoccupation était de cerner l'influence des conditions expérimentales d'électrodéposition sur la texture des dépôts afin d'expliquer la prépondérance de certaines orientations préférentielles par rapport à d'autres.

Nous avons pu montrer qu'à partir de la théorie de Hartman, initialement prévue pour déterminer la forme d'équilibre des cristaux, nous pouvions également prévoir les orientations possibles des couches minces. En effet, les couches de croissance définies par Hartman sont initiatrices de l'orientation du dépôt, car toutes les textures de fibre observées ont toujours leurs axes perpendiculaires aux couches de croissance.

La formation des unités de croissance ou d'un ensemble de celles-ci à la surface du substrat pourrait correspondre à la germination et à la coalescence des germes décrits par de nombreux auteurs /1,2,3/.

Les résultats obtenus sur les dépôts de cuivre montrent clairement que la texture des couches minces n'est pas homogène. Au début de l'électrodéposition, la couche est isotrope ou semble l'être jusqu'à environ 2 voire 3000Å. Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, des orientations de fibre [uuv] apparaissent en même temps que grossissent les cristallites. A partir de quelques micromètres, deux orientations principales subsistent <111> et/ou <100>. La compétition entre ces deux orientations entraîne la disparition de l'une des deux au cours de la croissance de la couche, sans pour autant savoir laquelle subsistera. Il semblerait cependant que les orientations pour lesquelles nous avons  $w > u$  sont favorables à l'apparition de l'orientation <111>, dans le cas contraire, ce serait l'orientation <100>.

Dans le cas du tellure de bismuth, nous observons également des textures de fibre. Quand l'épaisseur du dépôt n'est pas très importante, l'orientation de celui-ci dépend du substrat, de son état de surface, de la densité de courant ainsi que de la concentration du bismuth dans le bain.

Comme pour le cuivre, ces orientations évoluent au cours de la croissance. Les orientations que nous avons décelées sont perpendiculaires aux couches de croissance que nous avons préalablement déterminées.

Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, l'axe C devient parallèle à la surface ce qui offrirait le meilleur rendement thermoélectrique.

Pour ces deux exemples bien différents, il paraît possible de déterminer préalablement les orientations qui peuvent apparaître, la quantification de chacune d'entre elles nécessite l'utilisation de l'analyse quantitative de la texture.

Notre extrapolation de la théorie de Hartman à ces deux matériaux paraît convaincante, néanmoins, des études analogues sur d'autres types de matériaux possédant des liaisons fortes permettrait sa généralisation.

/1/: P. Hartman, Crystal growth, Elsevier, PP. 376, (1973).

/2/: B. Delmon, Introduction à la cinétique hétérogène, Technip, (1969).

/3/: D. Hull, Introduction to dislocations, Pergamon Press, London, (1965).

## **Résumé**

Cette étude présente l'évolution de la texture cristallographique de couches minces de deux composés très différents; le cuivre et le tellure de bismuth en fonction des conditions d'électrodéposition.

Nous présentons les résultats relatifs à l'élaboration et à la texture de dépôts minces de cuivre en fonction de l'épaisseur et de la densité de courant. Au début de l'électrodéposition, la couche est isotrope. Lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, des orientations de fibre [uuw] apparaissent. A partir de quelques micromètres, deux orientations principales subsistent  $\langle 111 \rangle$  et/ou  $\langle 100 \rangle$ , les orientations pour lesquelles  $w > u$  sont favorables à l'apparition de l'orientation  $\langle 111 \rangle$ , dans le cas contraire, ce serait l'orientation  $\langle 100 \rangle$ .

Nous étudions l'effet de quatre paramètres sur la texture des dépôts de tellure de bismuth: la nature du substrat, la densité de courant, la concentration de l'électrolyte et la stoechiométrie. La texture la plus favorable à l'utilisation des propriétés électriques correspond à des axes de fibre  $\langle 10.0 \rangle$  et  $\langle 11.0 \rangle$ , c'est à dire à l'axe C hexagonal parallèle à la surface de la couche, elle est obtenue pour une composition proche de la stoechiométrie.

Nous avons pu mettre en évidence, à l'aide de la théorie de Hartman, une corrélation entre l'orientation préférentielle et la morphologie des cristaux.

Ce travail montre l'influence de certains paramètres sur la texture des dépôts et qu'il est possible de prévoir l'orientation de dépôts minces électrodéposés à partir de la théorie de Hartman.

## **Abstract**

This study presents the evolution of the crystallographic texture of thin layers according to the electrodeposition conditions of two very different material: copper and bismuth telluride.

Texture of copper according to the thickness and the current density show that the layer is isotropic at the beginning of the electrodeposition. When the thickness of the deposit increases, several [uuw] fiber textures appear. After some micrometers, only two main orientations subsist  $\langle 111 \rangle$  and/or  $\langle 100 \rangle$ . The  $\langle 111 \rangle$  fiber orientation comes from  $\langle uuw \rangle$  orientations for which  $w > u$ , while  $\langle 100 \rangle$  orientation appears if  $u > w$ .

During the deposition, we have studied the texture of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  according to: the nature of the substrat, the current density, the electrolyte concentration and the stoichiometrie. Electrodeposition conditions able to give fiber textures as  $\langle 11.0 \rangle$  and  $\langle 10.0 \rangle$ , leading to the C axis parallel to the surface of the layer, are defined. These orientation could give layers having good electrical properties.

We have been able to put in obviousness, with the help of Hartman theory, a correlation between the preferential orientation and the morphology of crystals.

This work shows the influence of some parameters on the texture of deposits and that it is possible to forecast orientations of the electrodeposited layers by using Hartman theory of crystal growth.