



Étude des premiers stades de l'électrocristallisation. Aspects cinétiques et structuraux

Eliane Trevisan-Pikacz

► To cite this version:

Eliane Trevisan-Pikacz. Étude des premiers stades de l'électrocristallisation. Aspects cinétiques et structuraux. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1981. Français. <NNT: >. <tel-04885385>

HAL Id: tel-04885385

<https://hal.science/tel-04885385v1>

Submitted on 14 Jan 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

T H E S E présentée
pour l'obtention
du
DIPLOME de DOCTEUR de 3^e CYCLE
à
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
- Paris 6 -

spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

mention : SCIENCES DES MATERIAUX

par M^{adame} Eliane TREVISAN - PIKACZ.....

Sujet de la thèse :

ETUDE DES PREMIERS STADES DE L'ELECTROCRISTALLISATION
ASPECTS CINETIQUES ET STRUCTURAUX

soutenue le	Octobre .. 1981	devant la Commission composée de :
Monsieur	A. AUTHIER	Président
Madame	J. BARBIER	examineur
Monsieur	M. FROMENT	«
Monsieur	J. MASSON	«
Monsieur	G. MAURIN	«
M		«
M		invité

A JUREK .

REMERCIEMENTS

Ce travail représente l'aboutissement d'un enseignement de 3^{ème} cycle en Sciences des Matériaux que j'ai poursuivi sous la direction de Monsieur A. AUTHIER, Professeur à l'Université Pierre et Marie CURIE. Je tiens en premier lieu à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a accepté de présider le jury chargé de l'examiner.

Je remercie également chacun des autres membres de ce jury pour l'attention que cet examen leur aura demandé.

Cette étude a été menée au sein du Groupe de Recherche n°4 du CNRS " Physique des Liquides et Electrochimie ". L'occasion m'est ici donnée d'honorer la mémoire de son fondateur, Monsieur I. EPELBOIN, et d'exprimer ma gratitude pour l'accueil chaleureux et confiant qu'il m'y a réservé.

Je tiens de même à saluer le vif intérêt que son successeur à la direction du Groupe, Monsieur M. FROMENT, n'a jamais manqué de manifester à mon endroit: ses conseils m'ont été particulièrement précieux tout au long de ces deux années.

Ce temps m'a permis d'apprécier l'ambiance amicale et la bonne humeur qui règnent dans l'équipe " Electrocrystallisation ". Je suis heureuse d'adresser à tous ses membres mes très sincères remerciements: Monsieur G. MAURIN, Maître de Recherche au CNRS, a suivi tous les développements de cette étude et j'ai été très sensible en toutes circonstances à sa grande disponibilité; Monsieur J. AMBLARD, Chargé de Recherche, m'a apporté une aide très précieuse notamment lors de la rédaction de ce mémoire sans jamais ménager ni ses encouragements, ni ses conseils amicaux; enfin Monsieur D. MERCIER, Maître-Assistant, a largement contribué à l'élaboration des programmes informatiques.

Je voudrais souligner la gentillesse et la patience que m'ont témoigné Messieurs L. BEAUNIER et M. LAVERGNE lors de l'apprentissage que j'ai dû faire des différentes techniques de microscopie électronique.

Je remercie enfin toutes les personnes du Laboratoire dont l'accueil sympathique a facilité mon insertion dans la vie du Groupe, et plus particulièrement Monsieur S. MAURO pour l'aide efficace qu'il m'a apporté au cours de la réalisation pratique de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I :</u>	
<u>MODELES THEORIQUES</u>	
 I,1. <u>Nucléation</u>	4
I,1,1. Nucléation homogène	4
I,1,2. Nucléation hétérogène	7
I,1,3. Nucléation instantanée et nucléation progressive	8
 I,2. <u>Principaux modèles de croissance permettant de prévoir la forme des transitoires courant-temps potentiostatiques (TCTP).</u>	9
 I,2,1. Cinétique de croissance contrôlée par la diffusion	10
I,2,1,1. Surface plane stationnaire	
I,2,1,2. Surface sphérique	
I,2,1,3. Surface évolutive	
I,2,1,4. Croissance d'un ensemble de germes	
 I,2,2. Croissance contrôlée par la cinétique réactionnelle	13
I,2,2,1. Problèmes de coalescence. Théorème d'Avrami	
I,2,2,2. Nucléation instantanée; croissance 2D	
I,2,2,3. Nucléation progressive; croissance 2D	
I,2,2,4. Nucléation instantanée; croissance 3D	
I,2,2,5. Nucléation progressive; croissance 3D	
I,2,2,6. Modèle d'Abyaneh	
 I,2,3. Croissance latérale sans nucléation	20

II,1. <u>Principe du montage</u>	23
II,2. <u>Choix des substrats</u>	24
II,3. <u>Préparation des surfaces</u>	25
II,4. <u>Conditions expérimentales</u>	28
II,4,1. Pour l'électrocristallisation de l'argent	28
II,4,2. Pour l'électrocristallisation du nickel	29
II,5. <u>Observations structurales</u>	31
II,5,1. Microscopie à balayage	31
II,5,2. Microscopie à transmission	31

III,1. <u>Introduction</u>	33
III,2. <u>Nucléation et croissance de germes d'argent sur carbone vitreux.</u>	33
III,2,1. Etude cinétique	33
III,2,1,1. Interprétation des transitoires	
III,2,1,2. Mise en évidence des phénomènes de coalescence	
III,2,2. Etude structurale	39
III,3. <u>Croissance épitaxique sur monocristal(100)</u>	42
III,3,1. Contrôle de l'épitaxie à partir des transitoires	43
III,3,2. Contrôle de l'épitaxie par microscopie électronique	44

CHAPITRE IV : ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL

ETUDE EXPERIMENTALE DES PREMIERS INSTANTS

IV,1. <u>Introduction</u>	46
IV,2. <u>Croissance épitaxique sur substrats monocristallins</u>	47
IV,2,1.Observations cinétiques	47
IV,2,2.Observations structurales	51
IV,2,3.Comparaison au cas de l'argent	53
IV,3. <u>Nucléation et croissance de germes de nickel sur carbone vitreux.</u>	55
IV,3,1.Etude des transitoires	56
IV,3,1,1.Allure générale et reproductibilité des TCTP.	
IV,3,1,2.Influence du potentiel cathodique et du pH.	
IV,3,2.Corrélation cinétique/structure	58
IV,3,3.Evolution structurale des dépôts.Origine des textures	60
IV,3,4.Critique du modèle d'Abyaneh.Elaboration d'un autre modèle.	62
<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u>	65
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	70

INTRODUCTION

La littérature présente une relative abondance de travaux décrivant l'électrocristallisation des métaux dans leur régime stable de croissance, c'est à dire une fois que celle-ci ne dépend plus du support sur lequel s'est initié le dépôt . Bien plus rares sont les publications qui s'attachent aux tout premiers instants du processus, là où s'exerce la compétition entre l'influence épitaxiale du substrat qui tend à imposer son ordre cristallin dans la nouvelle phase et les phénomènes de nucléation indépendante qui tendent à instaurer un nouvel ordre cristallin caractéristique du seul dépôt métallique en cours d'édification . Ces rares travaux sont en outre presque invariablement menés avec un outil d'investigation qui est soit d'ordre cinétique, soit d'ordre structural, mais qui très rarement combine ces deux voies d'approche . Le dommage qui en résulte semble particulièrement grave lorsque les résultats d'une étude cinétique très correctement conduite aboutissent à l'élaboration d'un modèle de croissance et qu'à ce moment l'absence totale de données structurales fait qu'on doive leur substituer les hypothèses les plus gratuites quant à la manière dont le dépôt s'est progressivement formé . Le plus grave consistant bien sûr alors à obtenir une simulation parfaite du point de vue cinétique mais peut-être totalement erronée du point de vue structural puisqu'aucune vérification n'est faite de la validité des hypothèses avancées .

A rebours de cette tendance , illustrée ces deux dernières années par un important travail concernant l'électrocristallisation du nickel , nous avons voulu reprendre ce type d'étude en nous astreignant pour notre part à établir une corrélation permanente entre les données cinétiques (acquises par l'enregistrement de transitoires courant-temps potentiostatiques) et les données structurales (résultats de l'examen en microscopie électronique à balayage ou à transmission des cristallites de la nouvelle phase) de manière

à pouvoir attribuer avec certitude l'allure des transitoires à tel ou tel évènement de la croissance réelle des dépôts .

Ces études ne manqueront pas de nous conduire, on s'en doute bien , à mettre en relief l'importance du substrat et de l'état de sa surface tel qu'il résulte de son histoire antérieure et de son mode de préparation . Afin de mieux distinguer dans le processus d'électrocristallisation du nickel les phénomènes de nucléation et ceux relatifs à la seule croissance , nous nous sommes attachés à définir deux types de substrats où pouvoir étudier séparément ces deux évènements: une surface de carbone vitreux peut a priori être considérée comme inerte du point de vue de l'influence épitaxique et donc être obligatoirement d'abord le siège d'une nucléation . Au contraire une face monocristalline de nickel d'indices simples convenablement polie doit pouvoir offrir un nombre suffisamment grand de sites de croissance sans qu'il soit jamais nécessaire d'y envisager de nucléation .

Dans la mesure enfin où l'électrocristallisation du nickel est un processus électrochimique lent , souvent considéré comme inhibé , il nous a paru nécessaire de mener une étude comparative préliminaire avec les deux mêmes types de substrat (monocristallin et inerte) mais dans le cas d'un système rapide tel que celui de l'argent où la réaction de transfert n'est plus l'étape limitant la vitesse globale du processus . L'électrocristallisation est dans ce cas gouvernée par la diffusion des ions Ag^+ vers la cathode , ce qui n'affecte guère l'étape de nucléation mais plutôt la manière dont les premiers germes croissent une fois qu'ils sont formés. Nous en verrons les importantes conséquences quant à la non - compacité des dépôts d'argent obtenus à partir de solutions aqueuses d'un sel simple.

Ce travail est exposé en quatre chapitres principaux :

Nous rappelons dans le premier de quels modèles théoriques nous disposons pour décrire les phénomènes de nucléation et prévoir la forme générale des transitoires selon les aléas de la nucléation (bi ou tridimensionnelle , instantanée ou progressive) et de la croissance (gouvernée ou non par la diffusion).

Le deuxième chapitre décrit le montage expérimental et les principales techniques mises en oeuvre pour la préparation des substrats , la conduite des dépôts et l'acquisition des données cinétiques et structurales les concernant .

Le troisième chapitre expose nos principaux résultats concernant le cas de l'argent . L'emploi d'une technique de double impulsion nous a permis de mettre en évidence l'existence de zones interdites autour des cristallites issus des premiers germes et d'expliquer ainsi pourquoi les dépôts d'argent n'arrivent jamais à coalescence ni a fortiori jusqu'à l'état compact .

Le quatrième et dernier chapitre est consacré au cas du nickel . Nous y sommes amenés à invalider le modèle de croissance récemment proposé par M.Y. ABYANEH (1980 , 1981) et à proposer un autre modèle rendant à la fois compte de nos résultats cinétiques et structuraux . Nous y apportons également des éléments décisifs dans la discussion toujours ouverte sur la manière dont se forme la texture des dépôts de nickel épais à partir des premiers cristallites formés sur un substrat inerte .

CHAPITRE I

MODELES THEORIQUES

Notre principal outil cinétique consiste à étudier la réponse en courant de l'électrode soumise à un créneau de potentiel de hauteur et durée déterminées. Ce créneau sert tout à la fois à créer des germes de la nouvelle phase et entretenir leur croissance jusqu'à des dimensions observables par microscopie électronique. Nous présentons ici de manière succincte les approches théoriques montrant quels paramètres gouvernent la nucléation et quelles allures de transitoires on peut attendre suivant les modalités de la croissance des germes formés.

1.1. NUCLEATION

D'une façon générale la nucléation représente l'acte initial de la formation d'une phase nouvelle. Son étude s'impose donc ici puisque nous aurons à traiter de l'électrocristallisation d'un métal donné (argent, nickel) sur un substrat de nature différente.

Les théories dont nous disposons aujourd'hui pour ce faire dérivent toutes des nombreux travaux consacrés à la nucléation en phase homogène : l'adaptation au cas de l'électrochimie s'y effectue essentiellement en remplaçant le concept de sursaturation par celui de surtension. Une deuxième adaptation sera nécessaire dès lors qu'on aura reconnu le caractère fondamentalement hétérogène de la nucléation en électrocristallisation.

1.1.1. Nucléation homogène

Les théories classiques décrivent l'énergie libre totale d'un agrégat d'atomes en contact avec une phase -

mère sursaturée comme la somme d'une énergie superficielle et d'une énergie en volume : la première tend à dissocier l'agrégat, la seconde à en assurer la cohésion. Il existe donc une dimension critique, au-delà de laquelle un agrégat tendra à poursuivre spontanément sa croissance et en deçà de laquelle il tendra à disparaître. Volmer (1939) exprime le rayon critique r_c d'une gouttelette liquide au sein d'une phase vapeur par :

$$r_c = - \frac{2\sigma}{G_V^\theta} \quad (1)$$

avec

$$G_V^\theta = - \frac{kT}{\Omega} \text{Log} \frac{P}{P_e} \quad (2)$$

où σ est l'énergie interfaciale par unité de surface, G_V^θ l'énergie libre par unité de volume, Ω le volume atomique, P la pression de la vapeur sursaturée et P_e la pression d'équilibre. En électrochimie, le rapport de sursaturation P/P_e est remplacé par celui des activités ioniques a/a_o ce qui, d'après la relation de Nernst, se traduit par une surtension $\eta = \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{a}{a_o}$

Le rayon critique s'exprime alors par

$$r_c = \frac{2\sigma M}{\rho z F |\eta|} \quad (3)$$

si ρ désigne la masse volumique, M la masse moléculaire du métal considéré, z sa valence et F la constante de Faraday.

Becker et Döring (1935) ont défini la vitesse de nucléation comme la fréquence de passage des germes de l'état critique à l'état supercritique par suite de collisions entre les germes critiques et les nouveaux atomes incidents. Cette fréquence J dépend de la densité

té N_c de germes critiques, de la surface A_c de ces germes ($A_c = 2 \pi r_c^2$ pour un germe hémisphérique p. ex.) et enfin de la fréquence ω de collisions, qui s'évalue à partir de la théorie cinétique dans le cas d'un gaz.

$$J = A_c N_c \omega \quad (4)$$

Dans cette expression N_c s'évalue à partir de N_1 , concentration de l'espèce monomère (i.e. les atomes incidents, plutôt adatoms dans le cas qui nous intéresse) en supposant une distribution de Van't Hoff à la température T de l'expérience :

$$N_c = N_1 \exp \left(- \frac{\delta G_{\max}}{kT} \right) \quad (5)$$

où $\delta G_{\max}$ désigne l'énergie libre maximum correspondant à l'état critique. La transposition au cas électrochimique (R. KAISCHEW, 1969) s'effectue avec

$$\delta G_{\max} = \frac{16}{3} \frac{\sigma^3 M^2 \pi}{\rho^2 z^2 F^2 \eta^2} \quad (6)$$

et l'équation finale prend la forme

$$J_{3D} = N_1 \omega \exp - \frac{k_{3D}}{\eta^2} \quad (7)$$

pour un germe tridimensionnel et

$$J_{2D} = N_1 \omega \exp - \frac{k_{2D}}{\eta} \quad (8)$$

pour un germe bidimensionnel (où seule intervient l'énergie libre de lisière). Dans ces formules k_{3D} et k_{2D} sont des constantes. L'étude de la vitesse de nucléation en

fonction de la surtension offre donc en principe un bon critère pour déterminer si la nucléation est bi ou tridimensionnelle, selon que $\log J$ varie linéairement en fonction de η^{-1} ou η^{-2} . Des expériences, maintenant classiques, réalisées par des auteurs bulgares (E. BUDEVSKI, 1966 et R. KAISCHEW, 1965) ont illustré respectivement ces deux comportements, confirmant ainsi la validité de l'approche théorique que nous venons de présenter.

I.1.2. Nucléation hétérogène

La nucléation en électrocristallisation est bien évidemment un processus hétérogène où l'influence du substrat ne peut être négligée. On peut, là encore, se contenter de transposer les théories classiques concernant la nucléation d'une goutte sur un support, par exemple sous forme d'une calotte sphérique avec un angle de mouillage ψ . Le calcul complet (GUNAWARDENA, 1976) montre que le rayon critique n'est pas modifié par le mouillage et s'exprime donc toujours par l'équation (3) dans laquelle σ désigne l'énergie interfaciale (par unité de surface) entre le germe et la phase-mère. Par contre $\delta G_{\max}$ est affecté d'un facteur correctif $f(\psi)$ et s'écrit maintenant :

$$\delta G_{\max} = \frac{16 \sigma^3 \pi M^2}{3 \rho^2 z^2 F^2 \eta^2} \left(\frac{2 - 3 \cos \psi + \cos^3 \psi}{4} \right) \quad (9)$$

expression à comparer à l'équation (6). On voit qu'au facteur angulaire près les considérations précédentes ne sont pas fondamentalement modifiées, notamment pour ce qui concerne l'allure de la variation de la vitesse de nucléation en fonction de la surtension, selon que la nucléation est de type bi ou tridimensionnel.

I.1.3. Nucléation instantanée et Nucléation progressive

L'une des faiblesses de l'approche thermodynamique classique permettant de rendre compte du phénomène de nucléation est de faire appel à des grandeurs macroscopiques pour décrire les propriétés d'agrégats microscopiques. Une démarche plus correcte consisterait à ne considérer que des forces intermoléculaires s'exerçant entre espèces, semblables ou non. On imagine cependant aisément les difficultés d'une telle démarche, dite atomistique, dès lors que le nombre d'atomes de l'agrégat considéré dépasse quelques unités. Ce pourquoi il n'existe pas encore de théorie complète fondée sur de telles considérations.

Il existe une autre source de difficultés, plus spécifiques de la nucléation par voie électrochimique, et qui rend très problématique la prise en compte des forces d'interaction de l'adatome au substrat : c'est le fait que l'adsorption d'un atome métallique s'y effectue en compétition avec l'adsorption de nombreuses autres espèces chimiques, soit provenant de l'électrolyte (molécules d'eau, anions, impuretés, etc...), soit de la réaction cathodique elle-même (intermédiaires de réaction), soit encore d'une réaction cathodique concurrente qui est souvent la réduction des protons. Chacune de ces réactions d'adsorption dépend bien évidemment de "l'état de surface" du substrat, tel que l'ont défini son histoire antérieure et son mode de préparation, si bien qu'au total la vitesse de nucléation dépend au moins autant de cet état de surface que du créneau de potentiel imposé à la cathode. Sur un plan strictement empirique, on considère une loi de nucléation du type

$$N(t) = N_0 (1 - \exp [-At]) \quad (10)$$

qui exprime le nombre total de germes formés à l'instant t en fonction du nombre de sites N_0 du substrat disponibles pour la nucléation. Deux cas limites de cette loi générale sont particulièrement intéressants :

Si A est grand on obtient $N(t) \approx N_0$ (11)

et la nucléation est dite instantanée ;

Si A est petit, on a au contraire $N(t) \approx AN_0 t$ (12)
et la nucléation est dite progressive.

Dans le cas général l'équation (10) traduit la manière dont apparaissent au cours du temps les centres de croissance cristalline que sont les germes de la nouvelle phase. Le terme A y représente une description sommaire de leur fréquence d'apparition.

I.2. PRINCIPAUX MODELES DE CROISSANCE PERMETTANT DE PREVOIR LA FORME DES TRANSITOIRES COURANT-TEMPS POTENTIOSTATIQUES (TCTP)

Une fois la taille critique franchie, un germe poursuit sa croissance avec une vitesse déterminée à la fois par l'apport de cations métalliques depuis le sein de l'électrolyte jusqu'à la cathode et par la cinétique réactionnelle où ces cations se trouvent impliqués à la surface cathodique. Le courant traversant la cathode sera limité par la plus lente des étapes que le cation métallique subit avant d'être incorporé au réseau métallique. Cette étape peut se trouver être suivant les cas soit le transport par diffusion des espèces réagissantes

soit la cinétique réactionnelle.

I.2.1. Cinétique de croissance contrôlée par la diffusion.

On considère ici que le transfert de charge (rapide) provoque un appauvrissement en cations au voisinage de l'interface, d'où un gradient de concentration. Le flux de matière s'obtient en résolvant les lois de FICK (1855)

$$\Phi_m = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x,t} \quad (13)$$

et

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{x,t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{x,t} \quad (14)$$

où Φ_m représente le flux de matière, C la concentration des cations et D leur coefficient de diffusion. On obtiendra l'allure de la TCTP en résolvant les deux équations différentielles selon les conditions aux limites qu'impose l'expérience.

I.2.1.1. Surface plane stationnaire

Pour une électrode plane infinie, les conditions aux limites s'écrivent :

$C(x, 0) = C^\infty$ exprimant que la solution électrolytique est initialement homogène.

$C(0, t) = 0$ exprimant que, pour une surtension suffisamment élevée, la concentration à l'interface est nulle.

$C(\infty, t) = C^\infty$ exprimant que, loin de l'électrode, la concentration reste inchangée.

La solution complète du système est alors possible (P. DELAHAY, 1954) et conduit à

$$C(x, t) = C^{\infty} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right) \quad (15)$$

On en tire la valeur de Φ_m par dérivation :

$$\Phi_m = C^{\infty} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (x = 0) \quad \text{à la surface de l'électrode}$$

puis la densité de courant, qui n'est autre que la charge transférée par seconde et par unité de surface :

$$J = z F C^{\infty} \sqrt{\frac{D}{\pi}} t^{-1/2} \quad (16)$$

I.2.1.2. Surface sphérique

C'est le cas d'une réaction électrochimique sur une surface sphérique de rayon fixe (r_0) lorsque la vitesse de cette réaction est contrôlée par diffusion radiale, cas d'une réaction rédox sur une goutte de mercure p. ex. La résolution des équations de Fick en coordonnées sphériques (P. DELAHAY, 1954) conduit à l'expression de la densité de courant

$$J = z F C^{\infty} \sqrt{\frac{D}{\pi}} t^{-1/2} + \frac{z F C^{\infty} D}{r_0} \quad (17)$$

où l'on retrouve la même variation en $t^{-1/2}$ que dans le cas précédent mais avec ici un terme supplémentaire constant.

I.2.1.3. Surface évolutive

C'est par exemple le cas de la croissance cristal-

l'ine d'un germe sphérique puisque le courant provoque une augmentation du rayon du germe. Si l'on suppose un régime de diffusion sphérique, on peut partir de l'équation (17) avec r_0 fonction du temps (HILLS et al, 1974). Si de plus ce rayon est très petit - cas des tout premiers stades de la nucléation - le deuxième terme de (17) devient prépondérant. D'où l'expression du courant relatif à un germe :

$$i = \pi z F \left(\frac{8 D^3 C^3 M}{\rho} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (18)$$

I.2.1.4. Croissance d'un ensemble de germes

Les considérations précédentes s'appliquent au courant dû à la croissance d'un seul germe. Mais le courant I que nous enregistrons expérimentalement est dû à la croissance de N germes, ce nombre pouvant en général dépendre lui aussi du temps. Si le courant relatif à un seul germe s'écrit (J.A. HARRISON, 1971):

$$i = f_1(u)$$

et la loi de nucléation

$$N = f_2(t),$$

alors le courant total s'exprime sous la forme d'une convolution

$$I = \int_0^t f_1(u) \left(\frac{\partial f_2}{\partial t} \right)_{t=t-u} du \quad (19)$$

Si comme cela est souvent considéré la loi de nucléation est de type poissonien (équation 10), l'équation générale obtenue en substituant cette loi dans (19) n'admet pas de solution analytique. Seuls les deux cas limites examinés en (I, 1,3) peuvent donner lieu à des solutions simples :

Si la nucléation est instantanée, l'écriture de (19) au moyen des expressions (11) et (18) conduit à :

$$I = \pi z F \left(\frac{8 D^3 C^3 M}{\rho} \right)^{1/2} N_o t^{1/2} \quad (20)$$

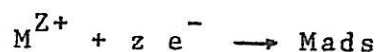
Si, au contraire, la nucléation peut être considérée comme progressive, il faut réécrire (19) avec les expressions (12) et (18). Il vient :

$$I = \frac{4}{3} \pi z F \left(\frac{D^3 C^3 M}{\rho} \right)^{1/2} A N_o t^{3/2} \quad (21)$$

Ainsi, la forme de la dépendance en t des TCTP permet, selon qu'il s'agit d'une allure en $t^{1/2}$ ou $t^{3/2}$, de savoir si la nucléation est instantanée ou progressive. Notons qu'on obtient des expressions du même type en considérant un régime de diffusion plane au lieu d'un régime de diffusion sphérique, à un coefficient près.

I.2.2. Croissance contrôlée par la cinétique réactionnelle

Nous examinons ici le cas où les processus limitant la vitesse de dépôt sont essentiellement dus au transfert d'électrons à l'interface. La neutralisation d'un cation s'écrit :



Il s'agit là bien sûr d'une écriture globale ne détaillant pas les différentes étapes, probablement mono-électroniques, du transfert de charge. Nous considérons que l'une au moins de ces étapes est lente et qu'elle impose sa vitesse à la réaction d'ensemble.

La densité de courant correspondant à cette réaction est donnée par la relation de Tafel qui s'écrit au voisinage de l'équilibre :

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha \eta z F}{R T} \right) - \exp \left(- \frac{\beta \eta z F}{R T} \right) \right] \quad (22)$$

où α et β sont des coefficients de transfert satisfaisant la condition $\alpha + \beta = 1$

Dès que l'on s'éloigne de l'équilibre vers des potentiels plus cathodiques, le premier terme de (22) devient négligeable si bien que

$$J \approx - J_0 \exp \left(- \frac{\beta \eta z F}{R T} \right) \quad (23)$$

ce qui revient à dire que la densité de courant est constante dans des conditions potentiostatiques. L'évolution du courant traduira donc simplement les variations de la surface du dépôt qui est déterminée par le nombre, la dimension et la forme des germes, ainsi que par les phénomènes de coalescence.

I.2.2.1. Problèmes de coalescence. Théorème d'Avrami

Introduit voici plus de quarante ans pour décrire les transformations de phase en métallurgie, le théorème d'Avrami a été adapté vingt ans plus tard par l'école anglaise (M.D. FLEISCHMANN et coll.) au cas du dépôt électrolytique des métaux. A l'origine le théorème se propose d'évaluer à l'instant t le volume total des grains d'une nouvelle phase en cours de croissance au sein d'une autre. Ce volume $V(t)$ est, au tout début du processus, simplement la somme des volumes des différents germes en train de croître :

$$V(t) = \sum_{i=1}^n V_i \quad (24)$$

Bien sûr cette formule ne tient que pour autant qu'il n'y a aucun chevauchement (overlapping) entre les différents grains. Dès lors qu'interviennent des chevauchements de 2, 3 ... k grains, on introduit la notion de volume expansé pour pouvoir poursuivre le calcul : c'est le volume réel s'il n'y avait pas eu de chevauchements. En posant $V' =$ volume des grains sans chevauchement, $V'_2 =$ volume¹ des régions où 2 grains se chevauchent ... et V'_m le volume des régions où m grains se chevauchent, on montre qu'il est possible d'évaluer $V_{k,ex}$. (volume expansé où au moins k grains se sont chevauchés) par l'équation générale

$$V_{k,ex} = \sum_{m=k}^{\infty} C_m^k V'_m \quad (25)$$

dans laquelle le terme C_m^k a la signification classique de l'analyse combinatoire

$$C_m^k = \frac{m!}{k! (m-k)!} \quad (26)$$

On peut donc exprimer le volume $V(t)$ cherché

$$V(t) = \sum_{m=1}^{\infty} V'_m$$

en écrivant les termes V'_m en fonction des volumes expansés. On montre qu'alors ce volume cherché s'écrit :

$$V(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} V_{k,ex}(t) \quad (27)$$

Cette formule n'est pas utilisable sous cette forme. C'est pourquoi on cherche à exprimer $V_{k,ex}$ en fonction de $V_{1,ex}$ qui se calcule facilement pour une géométrie donnée (c'est le volume qu'aurait la nouvelle phase en l'absence de coalescence). Le calcul montre (M.D. FLEISCHMANN, 1963) que $V(t)$ s'écrit sous la forme d'une série qui converge vers $V(t) = 1 - \exp(-V_{1,ex}(t))$. (28) Il reste à évaluer $V_{1,ex}$ en fonction du temps. Avrami (1940) montre que d'une façon générale

$$V_{1,ex} = a t^b \quad (29)$$

avec a et b constants. On montre en outre que le problème bidimensionnel se traite d'une façon identique, si bien que la surface occupée par une nouvelle phase est de la forme

$$S(t) = 1 - \exp(-a t^b) \quad (30)$$

Cette expression va maintenant nous permettre de prévoir la forme des TCTP en fonction, d'une part de la loi de nucléation (instantanée ou progressive), d'autre part de la morphologie des germes formés sur le substrat.

1.2.2.2. Nucléation instantanée, croissance 2D.

Envisageons des germes cylindriques de rayon r et de hauteur h , h pouvant être par exemple l'épaisseur d'une couche monoatomique. La variation de volume durant le temps Δt est pour un germe

$$\Delta V = \pi (r + \Delta r)^2 h - \pi r^2 h = 2 \pi r h \Delta r$$

La quantité de matière déposée, en nombre de moles, durant le même intervalle de temps est

$$\frac{\rho}{M} 2 \pi r h \Delta r = K_{2c} 2 \pi r h \Delta t$$

en posant K_{2c} = vitesse de croissance cristalline d'un germe bidimensionnel en moles. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ et ρ = masse volumique du métal déposé. Il vient

$$\Delta r = \frac{M}{\rho} K_{2c} \Delta t$$

d'où par intégration

$$r = \int_0^t \frac{M}{\rho} K_{2c} \Delta t = \frac{M}{\rho} K_{2c} t \quad (31)$$

en supposant que la croissance démarre à $t = 0$.

On peut donc calculer la surface expansée (par unité de surface du substrat) occupée par les N_0 germes formés simultanément :

$$S_{\text{ex}} = N_0 \pi r^2 = N_0 \pi \frac{M^2}{\rho^2} K_{2c}^2 t^2 \quad (32)$$

puis, compte tenu de (30), la surface S occupée par ces N_0 germes s'écrit

$$S = 1 - \exp \left(- \pi N_0 \frac{M^2}{\rho^2} K_{2c}^2 t^2 \right) \quad (33)$$

Le courant I total s'évalue à partir de la variation du volume

$$I = \frac{z F \rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (34)$$

avec ici

$$\frac{dV}{dt} = h \frac{dS}{dT}$$

d'où, par dérivation de (33), l'expression finale de la variation du courant au cours du temps :

$$I = 2 z F h \frac{M}{\rho} N_o \pi K_{2c}^2 t \exp \left(-\pi N_o \frac{M^2}{\rho^2} K_{2c}^2 t^2 \right) \quad (35)$$

Cette formule prévoit que le courant va suivre tout d'abord une variation linéaire en t aux temps courts, avant de redécroître puis s'annuler par suite de l'intervention du facteur exponentiel aux temps plus longs.

I.2.2.3. Nucléation progressive et croissance 2D

On sait que dans ce cas le nombre de germes vaut $AN_o t$. Un calcul analogue au précédent (M.D. FLEISCHMANN, 1964) donne pour des germes cylindriques

$$S_{ex} = \frac{M^2 K_{2c}^2 \pi A N_o t^3}{3 \rho^2}$$

d'où l'expression générale du courant

$$I = z F \pi \frac{M}{\rho} h K_{2c}^2 AN_o t^2 \exp \left(-\frac{\pi M^2 K_{2c}^2 AN_o t^3}{3 \rho^2} \right) \quad (36)$$

où l'on voit que, pour des temps très courts, le courant varie suivant une loi en t^2 et qu'il s'annule aux temps très longs comme dans le cas précédent.

I.2.2.4. Nucléation instantanée ; croissance 3D de germes coniques

Ce modèle de croissance (R.D. ARMSTRONG, 1966) prévoit que les germes tridimensionnels de forme supposée conique croissent à la fois verticalement, avec une vitesse V_2 , et en extension latérale, avec une constante de vitesse K_1 . On tient compte de la coalescence en appliquant la relation d'Avrami à chaque couche dx située à la distance x du substrat (voir fig. 1)

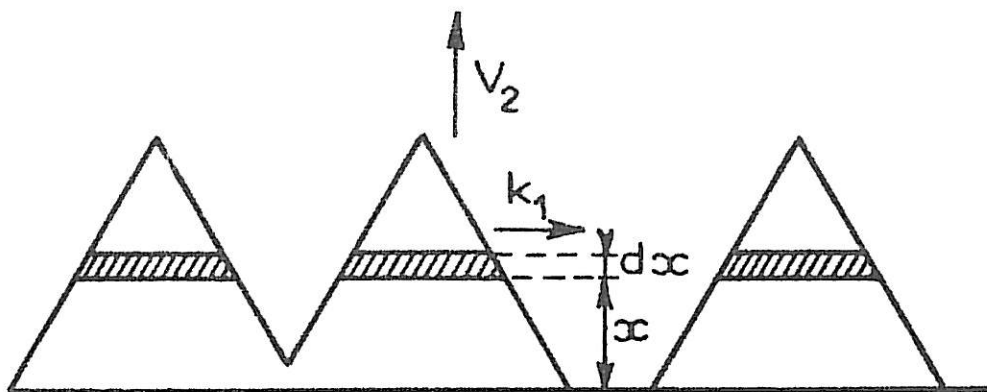


Fig 1 : Schéma de la coalescence de germes coniques.

Compte tenu de ce que la nucléation est supposée instantanée, on peut donc calculer la contribution di au courant de la strate dx au moyen de la relation (35) :

$$di = f(x)dx = 2z\pi F N_o \frac{M}{\rho} K_1^2 \left(t - \frac{x}{V_2}\right) \exp \left[- \pi N_o K_1^2 \frac{M^2}{\rho^2} \left(t - \frac{x}{V_2}\right)^2 \right] dx$$

d'où, par intégration, le courant total

$$I = \int_0^i di = \int_0^{V_2 t} f(x) dx = \frac{zF\rho}{M} V_2 \left(1 - \exp \left[- \pi N_o K_1^2 \frac{M^2}{\rho^2} t^2 \right] \right) \quad (37)$$

qui peut aussi s'exprimer en remplaçant la vitesse de croissance verticale V_2 ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$) par la constante de vitesse correspondante K_2 ($\text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) :

$$I = z F K_2 \left(1 - \exp \left[- \pi N_o K_1^2 \frac{M^2}{\rho^2} t^2 \right] \right) \quad (38)$$

Cette formule montre que, pour des temps très courts, le courant suit une loi en t^2 et qu'il tend asymptotiquement vers une limite zFK_2 pour des temps très longs (M.Y. ABYANEH, 1980). D'où la forme de la transitoire correspondante, représentée sur la Fig. 2.

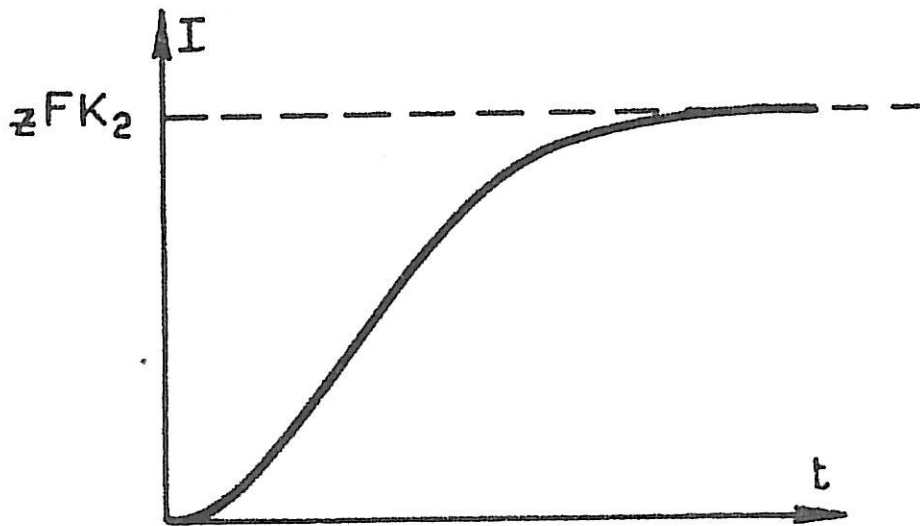


Fig 2 : Forme de la transitoire pour une nucléation instantanée et une croissance 3 D de germes coniques correspondant à l'équation (38) (d'après M.Y. Abyaneh, 1980).

1.2.2.5. Nucléation progressive et croissance 3D

On peut conduire le même calcul dans le cas d'une nucléation progressive, sauf que cette fois la contribution au courant de la strate dx sera exprimée par la formule (36). Il vient par intégration

$$I = z F K_2 \left(1 - \exp \left[- \pi A N_o K_1^2 \frac{M^2}{3\rho^2} t^3 \right] \right) \quad (39)$$

On voit que, cette fois, le courant suit une loi en t^3 aux temps très courts et tend asymptotiquement vers la même limite zFK_2 aux temps très longs.

I.2.2.6. Modèle d'Abyaneh

Aucune des lois de variation du courant en fonction du temps que nous venons d'examiner ne fait mention d'un maximum de courant avant que le courant ne s'établisse à sa valeur stationnaire. Pourtant, au cours d'une étude expérimentale de la nucléation du nickel sur un substrat de carbone vitreux, M.Y. ABYANEH (1980, 1981) a obtenu de façon reproductible des transitoires présentant un maximum. Pour tenter d'expliquer un tel comportement sans renoncer à l'hypothèse d'une croissance sous forme de cônes, il est conduit à supposer l'existence d'un processus d'arrêt de la croissance pour une certaine épaisseur (death), suivi d'une étape de renucléation (rebirth), puis d'une nouvelle croissance. Disposant alors d'une équation avec six paramètres à ajuster, il rend effectivement compte des courbes expérimentales, mais ce traitement nous semble bien formel dans la mesure où aucune preuve expérimentale n'est présentée de ce processus d'arrêt de la croissance, pas plus d'ailleurs que de la forme conique des cristallites avant coalescence. Un des objectifs de ce travail consistera précisément à vérifier, grâce à la conjugaison de méthodes cinétiques et de méthodes d'investigation structurale, la validité de semblables hypothèses.

I.2.3. Croissance latérale sans nucléation

Tous les exemples de croissance examinés jusqu'ici impliquaient une étape initiale de nucléation (bi ou tri-dimensionnelle, instantanée ou progressive) se poursuivant

par la croissance des germes formés grâce à l'apport de nouveaux adatoms. Il nous reste à examiner le cas particulier de l'épitaxie où le plus souvent la croissance peut s'effectuer sur un certain nombre de sites privilégiés du substrat sans qu'il y ait à proprement parler de nucléation. Les sites entretenant la croissance peuvent être des gradins monoatomiques ou encore des émergences de dislocation-vis : de tels défauts structuraux existent en nombre suffisant, même si le substrat est une face monocristalline de bas indices ayant subi une préparation très soignée (polissage électrolytique).

Le seul modèle théorique décrivant la forme des TCTP dans un tel cas a été établi par J.A. HARRISON en 1968. Il prévoit un courant de la forme

$$i = i_0 \left(\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{(\alpha-1) z F \eta}{RT} \right) \exp \left(\frac{K_1^2 t}{D} \right) \operatorname{erf} \left(K_1 \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \quad (40)$$

dans le cas où la diffusion superficielle des adatoms est rapide et où la vitesse globale est contrôlée à la fois par l'étape de réaction électrochimique (constante de vitesse K_1) et la diffusion des espèces ioniques vers la cathode (coefficient D). L'allure des transitoires correspondantes est représentée sur la Fig. 3.

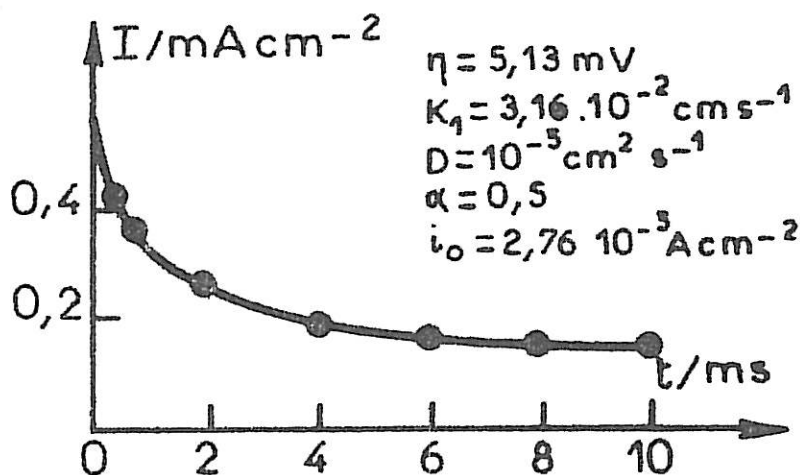


Fig 3 : Allure de la transitoire correspondant à une croissance couche par couche sans nucléation (d'après J.A. Harrison, 1968).

CHAPITRE II

MONTAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. PRINCIPE ET MONTAGE EXPERIMENTAL

Notre étude consistant à établir une corrélation entre l'aspect cinétique et l'aspect structural des premières étapes de l'électrocristallisation, nous avons dû sur le plan expérimental mettre en oeuvre conjointement des méthodes d'investigation de la cinétique électrochimique et des méthodes d'observation structurale. Pour suivre la cinétique de nucléation et de croissance des dépôts, nous avons utilisé le montage expérimental donné sur la fig. 4. Nous avons souligné dans le chapitre précédent le rôle fondamental joué par la surtension, à la fois dans les phénomènes de nucléation et dans les problèmes de croissance. Il importe donc de définir et de contrôler de façon très précise le potentiel de l'électrode de travail. Nous disposons dans ce but d'une cellule d'électrolyse à 3 électrodes. On introduit l'électrode de travail dans la cellule d'électrolyse sous le potentiel de base E_0 . Grâce au déclencheur-retardateur, on déclenche le générateur d'impulsion qui envoie un créneau de potentiel de hauteur η (surtension) et de largeur t (temps). La tension de consigne imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est donc $E = E_0 + \eta$. Les performances du générateur d'impulsion (HI-TEK) et du potentiostat (construit au Laboratoire) sont telles qu'à la sortie du potentiostat, les variations du potentiel ne s'écartent pas de la tension de consigne de plus d'un millivolt sur des périodes supérieures à plusieurs minutes et, d'autre part, le temps de montée d'un signal rectangulaire est de l'ordre de

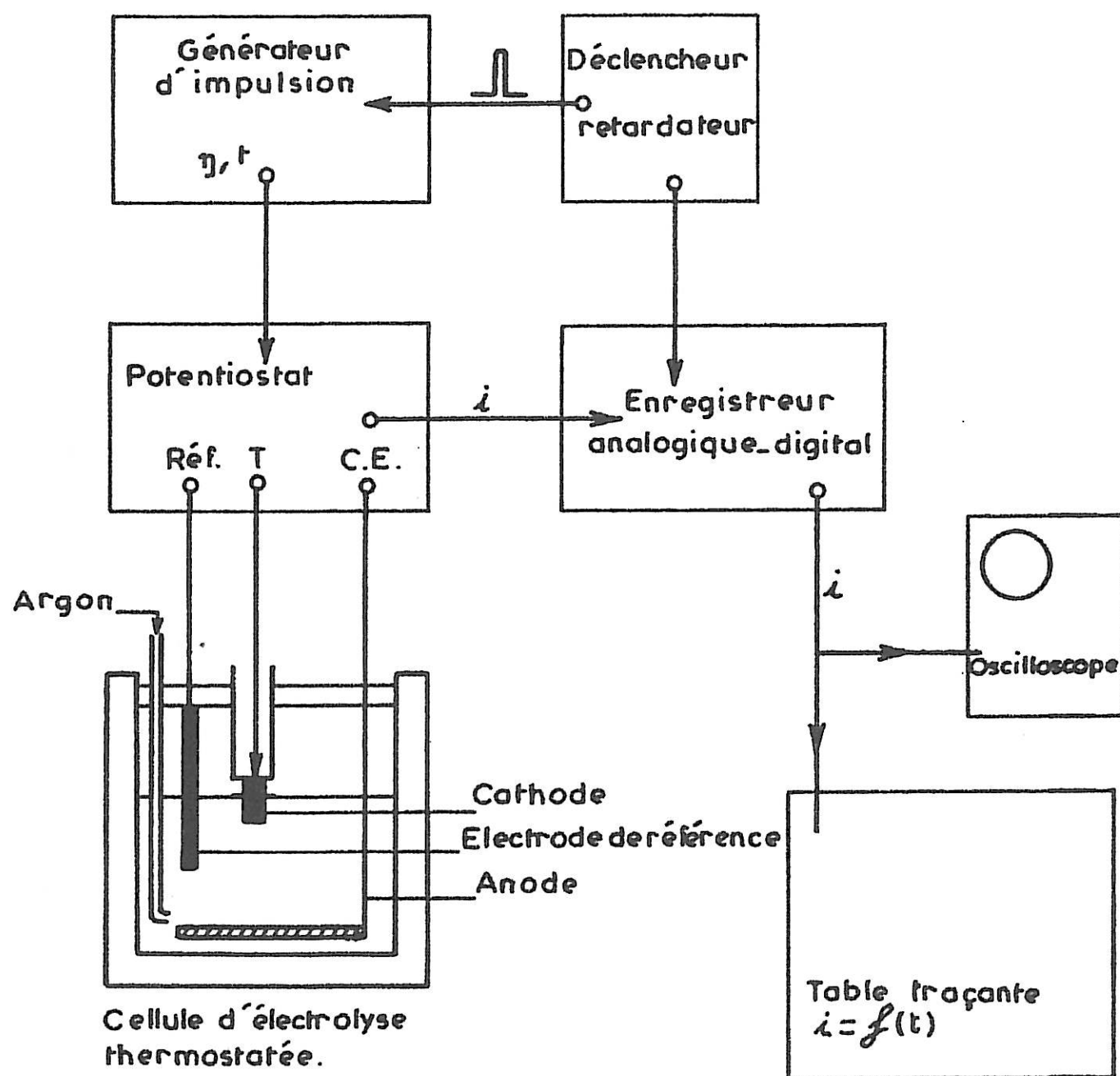


FIG. 4 _ : Schéma du dispositif expérimental.

quelques microsecondes, ce qui est négligeable en regard de la durée des phénomènes observés. Pour enregistrer le courant traversant la cellule, on prélève aux bornes d'une résistance étalon insérée dans le circuit une tension proportionnelle au courant. Celle-ci est mémorisée sous forme digitale par l'enregistreur (DATALAB) puis ultérieurement restituée analogiquement sur l'écran de l'oscilloscope ou sur table traçante. L'électrode retirée rapidement de la cellule dès la fin de l'impulsion est abondamment rincée à l'eau bidistillée, prête alors pour l'observation au microscope à balayage ou pour une réplique extractive.

II.2. CHOIX DES SUBSTRATS

Pour chaque type d'électrocristallisation, que ce soit celui contrôlé par la diffusion (cas de l'argent) ou celui régi par les phénomènes d'échange électronique (cas du nickel), nous avons choisi deux sortes de substrats très différents afin de nous placer dans des cas extrêmes du point de vue de la nucléation et de la croissance.

Le carbone vitreux (TOKAI) est d'une parfaite homogénéité. Ses caractères amorphe et non métallique font qu'on peut le considérer comme le meilleur exemple de substrat "neutre" c'est-à-dire incapable d'induire un phénomène d'épitaxie. Il se présente sous forme de barreau cylindrique de 3 millimètres de diamètre que nous avons isolé latéralement par une gaine thermorétractable. La partie utile est constituée par la section droite de l'électrode en contact avec l'électrolyte. L'autre extrémité non isolée est solidaire d'une pièce métallique pour assurer un bon contact électrique.

Lorsque l'on veut, au contraire, favoriser au maximum une croissance par épitaxie sans qu'intervienne nécessairement une nucléation, on utilise des supports monocristallins. Nous avons choisi comme substrat pour les dépôts d'argent un monocristal d'argent d'orientation (100) de 1 mm^2 de section droite et pour les dépôts de nickel, des barreaux monocristallins de nickel de $0,7 \text{ cm}^2$ de section droite et d'orientations (100), (110) ou (111). Tous ces monocristaux proviennent de chez CRISTALTEK.

Nous avons également effectué quelques expériences d'électrocristallisation de nickel sur des monocristaux de cuivre "Johnson" monocristallins. En effet, le cuivre a une structure C.F.C. comme le nickel et le paramètre de sa maille élémentaire ($a_{\text{Cu}} = 3,62 \text{ \AA}$) est très proche de celui du nickel ($a_{\text{Ni}} = 3,55 \text{ \AA}$). On se retrouve ainsi dans des conditions favorisant l'épitaxie et qui offrent en outre l'avantage de permettre de séparer le dépôt de son substrat.

II.3. PREPARATION DES SURFACES

Le paramètre de loin le plus influent sur la reproductibilité de nos expériences s'est avéré être l'état de surface de nos échantillons. C'est pourquoi, pour chaque substrat, nous avons dû élaborer un protocole précis de préparation comprenant un ou plusieurs types de polissage.

D'une façon générale, nos échantillons subissent une première série de polissages mécaniques sur une polisseuse tournante soit pour éliminer rapidement un dépôt électrolytique préexistant, soit pour maintenir la surfa-

ce du substrat proche du plan d'indices simples choisi lorsqu'il s'agit d'un monocristal. On utilise pour ce faire des papiers abrasifs au carbure de silicium de différentes granulométries (400, 600, 800). L'abrasion ne dure que quelques secondes pour chaque granulométrie et se fait sous une importante circulation d'eau. Nous terminons le polissage mécanique par un passage durant plusieurs heures de nos échantillons sur une polisseuse automatique recouverte d'un drap "microcloth" avec pour abrasif de l'alumine Al_2O_3 (3000 Å) en suspension dans l'eau. Entre chaque étape de ce polissage, les électrodes sont rincées plusieurs fois à l'eau permutée dans un bac à ultra-sons. Nous avons été amené à éliminer le polissage au diamant qui peut contaminer la surface par les produits chimiques employés dans la pâte de polissage. Notre polissage mécanique permet cependant d'obtenir un poli de qualité optique. L'écrouissage superficiel inhérent à ce traitement ne présente aucun inconvénient avec le carbone vitreux ; par contre il est préjudiciable à la qualité des substrats monocristallins. Il faut dans ce cas procéder à un polissage final chimique ou électrochimique.

Pour décaper la surface de l'argent, nous utilisons une solution d'attaque composée d'un mélange d'acide chromique (400 g/l) et d'acide chlorhydrique à 10 % (100 cm³). On frotte la surface du métal avec un tampon d'ouate imbibé de ce mélange. Les résidus de polissage sont enlevés en effectuant périodiquement cette opération sous eau courante, puis par un rinçage final à l'eau permutée dans un bac à ultra-sons. Ce traitement enlève une épaisseur d'environ 5 µm.

Le cuivre est décapé dans une solution sulfochro-

mique constituée de 100 g de bichromate ($K_2Cr_2O_7$) et de 100 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 , $d = 1,84$). Un traitement de quelques secondes de nos monocristaux de cuivre dans cette solution, suivi d'un bon rinçage permet d'obtenir ensuite des courbes transitoires reproductibles ; mais les dépôts semblent fort peu adhérents comme en témoignent certains cas de décollements spontanés. Le décapage chimique doit probablement contaminer la surface de cuivre (résidus chromiques, oxydation), ce qui nuit à une bonne épitaxie.

Dans le cas du cuivre et du nickel, le polissage électrolytique est le moyen le plus satisfaisant pour éliminer les dernières couches superficielles perturbées par le polissage mécanique et ainsi retrouver la structure propre du substrat massif.

Pour le cuivre, la solution d'électrolyse, composée d'un mélange à 50 % d'acide phosphorique dans l'eau permutée, est utilisée à une température de l'ordre de $10^\circ C$. La contre-électrode en laiton est placée au fond du cristalliseur, le substrat monocristallin est légèrement incliné pour faciliter l'évacuation des bulles d'oxygène et l'écoulement de la couche visqueuse. 15 minutes d'électrolyse sous une tension de 2 Volts donnent un bon état de surface de façon reproductible ; une durée supérieure nuirait à la planéité de la surface.

Pour le nickel, on utilise une solution d'acide perchlorique dans de l'éthylène-glycol mono-butyléther, refroidie à $0^\circ C$ sous une tension de 10,4V durant 15 minutes. L'épaisseur ainsi ôtée est de l'ordre de $5 \mu m$, l'état de surface est excellent. L'électrode est très soigneusement rincée à l'eau permutée pour éliminer toute trace de produit de polissage.

II.4. CONDITIONS EXPERIMENTALES :

II.4.1. Electrocristallisation de l'argent :

Les expériences sont effectuées avec une cellule de 50 cm³ thermostatée à 25°C par une circulation d'eau. La cathode est constituée par la section droite d'un cylindre de carbone vitreux ou d'argent monocristallin. L'anode est une plaque d'argent de grande surface (quelques centimètres carrés) par rapport à celle de l'électrode de travail. Un fil d'argent plongé dans la solution sert d'électrode de référence et permet de contrôler avec précision la surtension. La disposition relative des électrodes est maintenue identique par la fixation de tous ces éléments sur un couvercle en téflon. Nous avons choisi comme électrolyte une solution de perchlorate d'argent 0,5 N (provenant de la SMITH Chemical Company, OHIO, USA) acidifiée par de l'acide perchlorique 1,4 N (d'origine MERCK ProAnalysis). La solution est désaérée par un barbotage d'argon. Les travaux de C. CACHET (1976) ont en effet montré que le milieu perchlorate est plus favorable à une bonne épitaxie qu'une solution de nitrate, car l'anion NO_3^- est susceptible d'inhiber la surface d'argent. Les électrodes (d'argent ou de carbone) sont immergées dans l'électrolyte sous une tension de base $E_0 = 0$ par rapport à l'électrode de référence. La gamme des surtensions η utilisées s'étend de - 20 à - 140 mV. La largeur du créneau est de l'ordre de 25 millisecondes, temps qui permet l'observation cinétique de la nucléation et de la croissance des germes. La taille des germes obtenus pour cette gamme de temps est de l'ordre de 500 à 1000 Å ; ils sont donc visibles au microscope à transmission. Pour obtenir des germes de tailles plus importantes observables au microscope à balayage, on laisse après l'impulsion, l'électrode durant une minute sous une tension $E \approx - 15$ mV, trop faible pour engendrer une

nouvelle nucléation, mais suffisante pour permettre aux germes ayant atteint la taille critique de croître jusqu'à des tailles de l'ordre de quelques microns.

II.4.2. Electrocristallisation du nickel :

La cellule d'une contenance de 300 cm³ est constituée par un récipient de verre à double paroi qui permet la régulation de la température à $50 \pm 0,5^\circ\text{C}$ grâce à un thermostat à circulation d'eau. L'anode soluble est une plaque de nickel de 1 dm² de dimension. La référence est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (E.C.S.). Dans le cas de l'étude des dépôts de nickel sur un substrat de nickel, nous avons utilisé une cellule améliorée comprenant deux compartiments séparés par un verre fritté destiné à empêcher l'arrivée à la cathode d'impuretés colloïdales dues à la dissolution de l'anode. Nous avons choisi comme électrolyte la solution dite de Watts (1916) qui est l'électrolyte de base de nombreux travaux effectués sur les dépôts de nickel, notamment au laboratoire, et qui est universellement employée au niveau industriel. En nous plaçant dans des conditions de dépôts identiques à celles étudiées antérieurement, nous devons pouvoir relier plus facilement cette étude sur les premiers instants du dépôt aux travaux portant sur l'établissement des textures (MAURIN, 1970), (THEVENIN, 1974), (AMBLARD, 1978) et sur la cinétique réactionnelle (WIART, 1968) concernant le mode stationnaire de croissance.

La composition de cette solution est la suivante :

300 g/l (1,07 M) de sulfate de nickel $[\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}]$
35 g/l (0,15 M) de chlorure de nickel $[\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]$
40 g/l (0,65 M) d'acide borique $[\text{H}_3\text{BO}_3]$

(Produits purs pour analyse d'origine PROBALO).

Cette solution, souvent critiquée pour sa complexité, présente pourtant de nombreux avantages. Sa concentration élevée en sels de nickel diminue sa résistivité et autorise l'emploi de densités de courant élevées. La présence d'ions chlorure permet d'obtenir un rendement de dissolution de l'anode de nickel pratiquement égal à l'unité. L'acide borique y joue un rôle comparable à celui d'un tampon. En effet, dans le cas du dépôt de nickel, il se produit une réaction simultanée de décharge de l'hydrogène entraînant une alcalinisation du catholyte (solution au contact immédiat de la cathode) suffisante pour provoquer la précipitation d'hydroxyde et empêcher la formation d'un dépôt cohérent. WESTON (1878) et WATTS (1916) ont montré que l'acide borique ralentissait la précipitation d'hydroxyde.

Le pH de la solution est ajusté à la valeur désirée par addition de faibles quantités d'ammoniaque ou d'acide sulfurique. Le domaine d'étude utilisé s'étend de 0,5 à 5 unités pH.

Nous avons pris comme tension de départ
 $E_0 = - 500 \text{ mV/ECS}$ pour un substrat de nickel et
 $E_0 = - 250 \text{ mV/ECS}$ pour un substrat de cuivre après nous être assurés que le Nickel ne se dépose pas à ces potentiels. On étudie la nucléation pour des surtensions cathodiques η allant de $- 300 \text{ mV}$ à $- 600 \text{ mV}$. Les durées d'impulsions sont choisies en rapport avec les surtensions η pour obtenir un dépôt observable par microscopie électronique. La gamme de ces durées s'étend de 0,4 seconde à 1 minute, temps considérablement plus long que pour l'argent.

II.5. OBSERVATIONS STRUCTURALES

II.5.1. Microscopie électronique à balayage (S.E.M.)

L'utilisation de la microscopie à balayage est particulièrement bien adaptée à nos expériences car elle permet l'observation directe et non destructive de nos dépôts sans recours à des techniques de préparation, la seule précaution à prendre étant de masquer le gainage isolant des électrodes par un capuchon métallique adapté afin d'éviter des problèmes de charges électrostatiques. De plus, on peut visualiser les faciès des dépôts sous tous les angles grâce à une platine orientable. Les premières observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope - CAMBRIDGE INSTRUMENTS S 600 - sous une tension de 25 kV, avec une gamme de grossissement s'étendant de 20 à 5.10^4 et une résolution de 160 Å. Ultérieurement (dépôts de nickel sur nickel) nous avons pu utiliser un appareil plus performant - CAMBRIDGE INSTRUMENTS S 250 - , ayant une résolution de 50 Å et une échelle de grossissement de 20 à 3.10^5 , travaillant sous une tension de 20 à 40 kV.

II.5.2. Microscopie électronique à transmission (T.E.M.)

Cette méthode d'investigation structurale permet d'acquérir plus d'informations mais exige souvent des techniques de préparation délicates. Nous disposons d'un microscope à transmission - JEOL 100 B - dont la tension d'accélération est de 100 kV , et le pouvoir de résolution de 5 Å. Le grandissement maximum est de 5.10^5 . La possibilité d'associer l'image avec la microdiffraction localisée est très riche en information pour tout ce qui concerne les problèmes structuraux (défauts cristallins, orientations des germes ...). En outre, cet appareil est

équipé d'un porte-objet permettant de faire diffracter l'échantillon en position tangentielle. On peut ainsi identifier très facilement les textures de fibre des dépôts polycristallins. Cependant la qualité des résultats est largement tributaire des méthodes de préparation des échantillons ; c'est pourquoi nous présentons en détail les techniques employées : pour les dépôts très minces sur carbone, on applique fortement une feuille d'acétylcellulose ramollie par quelques gouttes d'acétone sur la surface à examiner. Après séchage, on arrache le plastique qui a moulé l'empreinte de la surface et parfois arraché également des germes formés. Ce moulage est recouvert ensuite d'un film de carbone amorphe d'environ 400 Å par évaporation de graphite sous vide (10^{-5} torr). Pour permettre de visualiser le relief par ombrage, la réplique est inclinée à 45° par rapport au flux incident du carbone. Puis on découpe des petits carrés dans la réplique plastique que l'on place sur des grilles métalliques. Ces grilles sont introduites dans une colonne où l'on fait distiller du dioxane. Les vapeurs de dioxane dissolvent en une demi journée le plastique sans détruire la réplique de carbone dans laquelle restent insérés les germes arrachés. Cette méthode extractive introduit très peu de contraintes dans la réplique mais ne permet pas de décompter les germes de façon certaine car leur arrachage dépend de leur adhérence. La technique de préparation de réplique de surface avec intermédiaire en plastique est identique. On l'applique en particulier lorsque le dépôt ne peut être séparé du substrat. On obtient ainsi une image du microrelief. Les dépôts hétéroépitaxiaux de nickel sur cuivre sont séparés par dissolution chimique sélective du cuivre dans un mélange sulfochromique.

CHAPITRE III

ELECTROCRISTALLISATION DE L'ARGENT : ETUDE

EXPERIMENTALE DES PREMIERS INSTANTS

III.1. INTRODUCTION

L'aspect expérimental de notre travail a été abordé par le choix d'un système à transfert de charge rapide ne nécessitant pas de surtensions cathodiques élevées pour le dépôt métallique : c'est précisément le cas de l'argent lorsque l'électrolyte est un sel non complexe en solution aqueuse. Nous avons choisi d'opérer en milieu perchlorique, puisque des études antérieures conduites au laboratoire ont montré qu'un tel milieu permettait une excellente croissance épitaxiale lorsque le substrat était un monocristal d'argent convenablement poli, proche d'une face (100) ou (111) (C. CACHET, 1976).

L'objet de ce chapitre consiste à tenter de séparer ce qui concerne la nucléation de ce qui concerne la seule croissance dans les tout premiers instants. C'est pourquoi nous avons choisi d'opérer d'une part sur un substrat de carbone vitreux, qui est réputé totalement neutre au niveau de l'épitaxie et fournit donc un matériau idéal pour l'étude de la nucléation. Une deuxième partie traite au contraire de croissance sans a priori de nucléation, lorsque le dépôt ne fait que poursuivre le réseau cristallin du substrat, soit à partir de marches monoatomiques, soit à partir de défauts structuraux tels que des dislocations vis, par exemple.

III.2. NUCLEATION ET CROISSANCE DE GERMES D'ARGENT SUR CARBONE VITREUX

III.2.1. Etude cinétique

Cette étude consiste à enregistrer la réponse transitoire du courant traversant l'électrode de travail lorsqu'on lui applique un créneau de potentiel cathodique.

Nous avons limité l'enregistrement des courbes $I = f(t)$ à un temps de 25 ms, suffisant pour couvrir les phénomènes de nucléation dans le domaine de surtension exploré.

III.2.1.1. Interprétation des transitoires

L'ensemble des transitoires obtenues aux différentes surtensions comprises entre 50 et 154 mV présente l'allure typique de la Fig. 5.

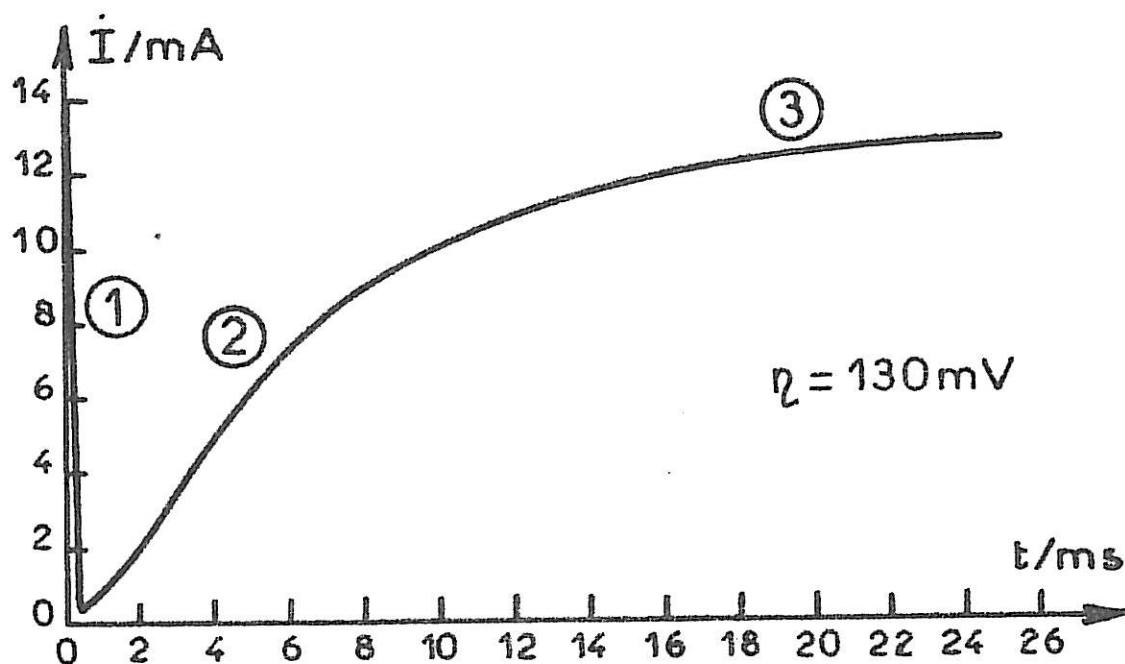


Fig 5 : Allure typique des TCTP pour une nucléation et une croissance de germes d'argent sur carbone vitreux en milieu perchlorique.

Chaque courbe débute par un pic de courant très intense, de durée inférieure à la milliseconde, dû à la charge de la capacité de double couche à l'interface carbone-électrolyte. Après passage par un minimum, le courant croît sous le double effet de l'augmentation du nombre de germes et de l'accroissement de superficie de cha-

cun d'eux, puis tend vers une valeur stationnaire.

Il est commode de transcrire les courbes enregistrées pour différentes surtensions en coordonnées logarithmiques. La figure 6 présente un ensemble de transitoires correspondant à des impulsions potentiostatiques de différentes amplitudes. On constate que ces courbes ont un comportement linéaire pendant des intervalles de temps d'autant plus longs que la surtension est faible. Ultérieurement, les courbes tendent à s'infléchir vers une droite horizontale correspondant au courant stationnaire. Nous avons calculé graphiquement les pentes des parties rectilignes : elles varient de 1,33 à 1,2 lorsque η passe de 50 à 154 mV. Donc on montre, en première approximation, que dans leur première partie les courbes suivent bien une loi du type $I \propto t^n$ comme le prévoit le modèle (J.A. HARRISON, 1971) basé sur l'hypothèse d'une croissance contrôlée par diffusion radiale et aboutissant aux équations (20) pour une nucléation instantanée et (21) pour une nucléation progressive ; bien que les valeurs expérimentales de l'exposant n ne soient ni $\frac{1}{2}$ ni $\frac{3}{2}$ comme le prévoient ces modèles, les valeurs trouvées (1,2 à 1,33) sont assez proches de $\frac{3}{2}$; autrement dit, les conditions expérimentales sont voisines d'un cas de nucléation progressive.

Pour mieux rendre compte de la forme des courbes, il est cependant préférable de ne pas s'en tenir aux cas limites de la nucléation soit instantanée, soit progressive. C'est pourquoi, nous avons repris l'équation (19) exprimant le courant total relatif à la nucléation et la croissance d'un ensemble de N germes, en y introduisant cette fois la loi générale de la nucléation (10) :

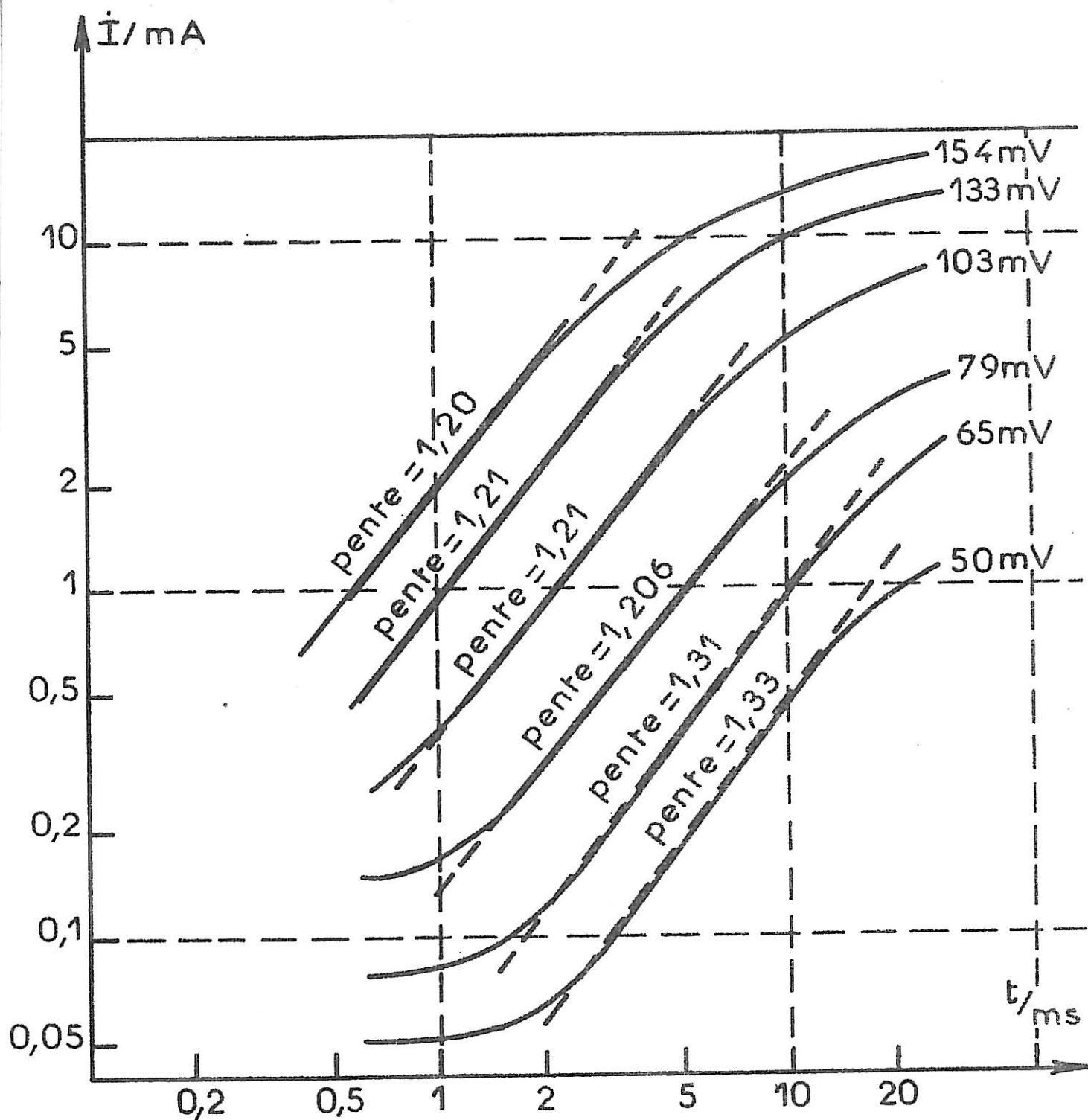


Fig 6 : Ensemble de TCTP à différentes surtensions, reportées en coordonnées logarithmiques.

$$I = \int_0^t \pi z F \left(\frac{8 D^3 C^3 M}{\rho} \right)^{1/2} u^{1/2} \left[\frac{\partial}{\partial t} N_0 (1 - \exp - At) \right] du \quad (41)$$

Cette équation (41) peut s' écrire sous la forme simplifiée

$$I = k A N_0 \int_0^t u^{1/2} \exp[A (u-t)] du \quad (42)$$

Nous avons tenté d'ajuster cette équation à nos résultats expérimentaux dans un nombre limité de cas au moyen d'un programme de calcul élaboré à cet effet. Le programme est conçu de sorte qu'à partir de 2 points expérimentaux choisis sur une courbe, on recherche le meilleur ajustement des paramètres A et kAN₀ pour que la valeur du courant calculée en un troisième point corresponde exactement à la valeur expérimentale. Bien entendu, nous avons essayé d'ajuster ces courbes sur un intervalle de temps le plus large possible.

Sur la figure 7 b , on constate qu'à basse surtension ($\eta = 65$ mV), l'accord entre calcul et expérience est excellent sur tout l'intervalle de temps exploré. Par contre, quand η augmente, la courbe expérimentale s'écarte de la courbe théorique pour tendre vers une limite horizontale (figure 7 a.) . Ainsi, pour $\eta = 154$ mV, l'écart est notable dès que t est supérieur à 5 ms.

Les valeurs du paramètre A obtenues par ajustement sont de 110 s^{-1} pour $\eta = 65$ mV et de 686 s^{-1} pour $\eta = 154$ mV. De même, le nombre de sites disponibles N₀ est évalué par le même ajustement à des valeurs respectives de 1,73 et 15,7 10^4 germes par mm^2 . Or la densité de germes réellement observée est notablement plus faible, de l'ordre de 2000 germes/ mm^2 pour $\eta = 100$ mV (SANCHEZ, 1979), ce qui signifie

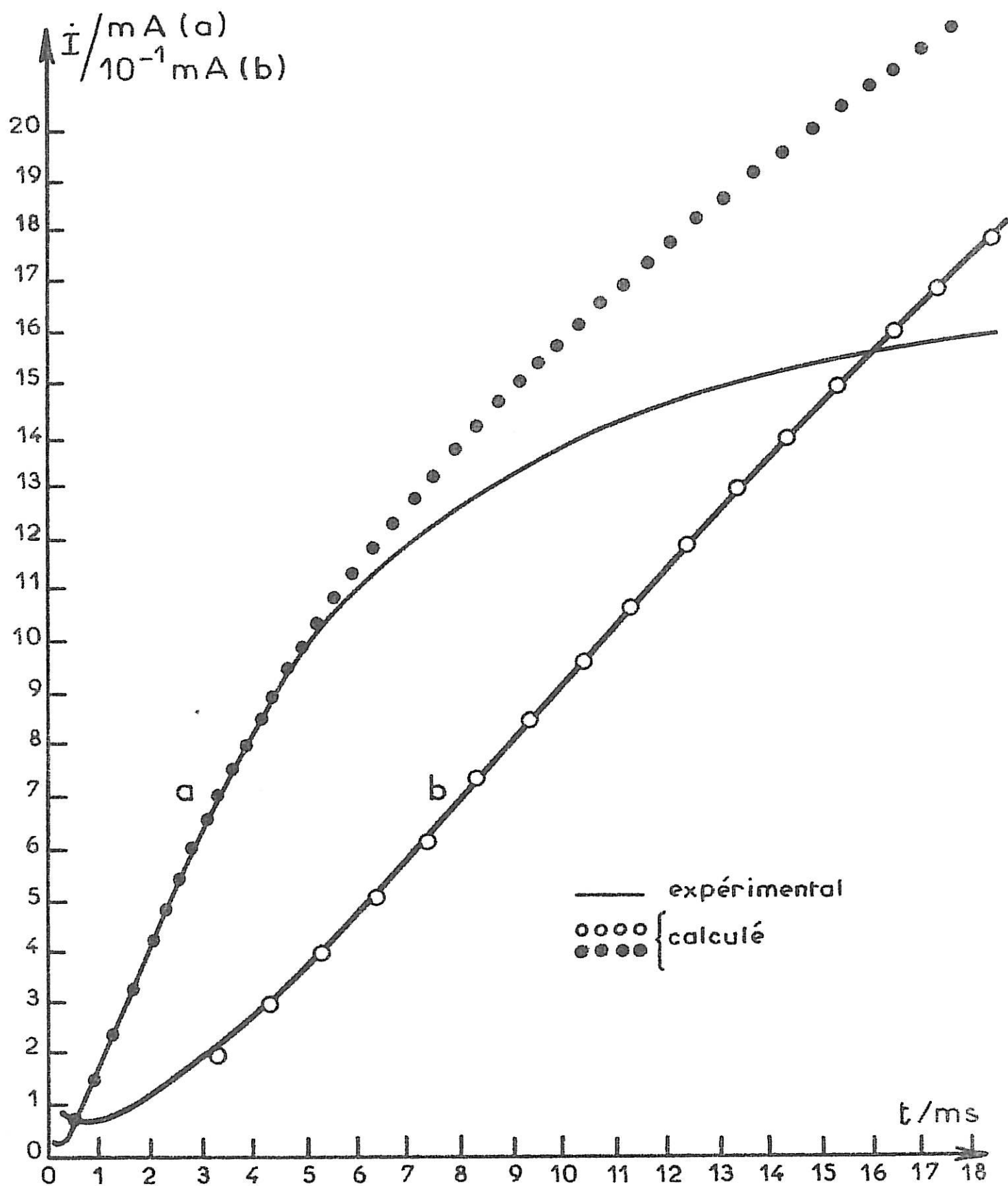


Fig 7 : Comparaison des TCTP expérimentales à celles calculées à partir de l'équation (41).

a - à surtension élevée $\eta = - 154$ mV

b - à basse surtension $\eta = - 65$ mV

que la nucléation s'effectue sur une très faible fraction des sites disponibles. L'ensemble des sites ne sera jamais entièrement saturé. Ceci met en évidence les limites de la validité du modèle, ainsi que l'existence d'un autre phénomène qui s'oppose à l'occupation complète des sites disponibles.

III.2.1.2. Mise en évidence des phénomènes de coalescence

Jusqu'à présent nous avons considéré que la surface comportait un nombre N_0 de sites de nucléation progressivement occupés par des germes, mais nous avons implicitement admis qu'il n'y avait pas d'interaction entre les germes. Or, il est évident que l'augmentation du nombre de germes ainsi que leur grossissement va à la longue rendre caduque cette hypothèse à cause du processus de coalescence. Cependant, les observations que nous avons effectuées au microscope électronique (balayage ou transmission) montrent de façon significative que, dans la gamme de temps utilisée pour former des germes visibles au microscope allant de quelques millisecondes à plusieurs minutes, les cristallites d'argent viennent rarement au contact direct et par conséquent l'aire qu'ils occupent au niveau de l'interface reste faible (planche I, photo a). Si coalescence il y a, c'est donc plutôt celle des zones de diffusion entourant les cristallites que celle des cristallites eux-mêmes qu'il faut envisager. Effectivement les micrographies montrent que chaque cristallite est entouré d'une zone où la nucléation a manifestement été empêchée. Nous verrons plus loin les conséquences importantes de ce phénomène sur la structure des dépôts à l'échelle macroscopique.

MARKOV et al. (1973) ont attribué l'origine de ces

"zones interdites" à une distribution radiale du potentiel autour de chaque germe à cause de la chute ohmique dans l'électrolyte. Ces auteurs ont proposé un modèle permettant d'évaluer le rayon des zones interdites en fonction du rayon des cristallites et du potentiel cathodique appliqué. Ils trouvent un bon accord avec leurs résultats expérimentaux acquis sur la nucléation du mercure en milieu nitrate, où la chute ohmique représente en effet une fraction importante du potentiel appliqué.

Dans nos conditions, nous venons de montrer que au moins dans les premiers instants, la croissance des germes est gouvernée par la diffusion des cations. Chaque germe est donc entouré d'une zone hémisphérique où s'établit un gradient de concentration entre la concentration C_{∞} au sein de l'électrolyte et la concentration C_s à la surface de l'argent. Cette concentration C_s peut être très faible, voire nulle. Ainsi à l'interface substrat/électrolyte, chaque germe est entouré d'une zone à concentration très inférieure à C_{∞} où la probabilité de nucléation est donc pratiquement annulée. Le rayon de cette zone est fonction du courant relatif au germe considéré et par conséquent de la surtension η et du rayon r du germe. Il pourrait être calculé à partir de la résolution des équations de Fick en coordonnées radiales. L'application du théorème d'AVRAMI, non pas aux germes eux-mêmes mais aux zones hémisphériques diffuses, devrait permettre de rendre compte de l'infléchissement de la courbe $I = f(t)$ et du nombre réel des cristallites qui reste considérablement inférieur au nombre N_0 des sites disponibles.

Pour illustrer ce phénomène, nous avons procédé à quelques expériences similaires à celles effectuées par les auteurs précédents. Nous avons appliqué une surtension continue très faible (13 mV) de façon à engendrer un nombre

limité de germes d'argent que nous avons laissé grossir durant plusieurs minutes. Puis nous avons superposé une impulsion rectangulaire brève mais très intense (200 mV ; 62 ms). La photo b (planche 1) met clairement en évidence l'existence d'une zone circulaire autour de chaque gros cristallite où la nucléation est pratiquement impossible. Une observation à plus fort grossissement permet néanmoins de détecter quelques germes dans cette zone, mais qui manifestement n'ont pu se développer à la même vitesse que ceux nés hors de la zone interdite (photo c, planche 1). Bien sûr, il n'est pas impossible que se superpose à cet effet dû à la diffusion un effet de distribution de potentiel causé par la chute ohmique dans l'électrolyte, toutefois la conductivité de l'électrolyte employé fait que cet effet reste ici secondaire.

III.2.2. Etude structurale

L'observation au microscope électronique à balayage (SEM) permet de visualiser une proportion importante de germes présentant des symétries apparentes d'ordre 5. Ces cristallites semblent distribués sur la surface de façon à conserver autour de chacun d'eux une zone interdite. Même lorsque deux germes sont accolés, il n'y a pas de coalescence directe, c'est-à-dire un accolement avec formation d'un joint de grain. Les examens détaillés de leur morphologie complétés par des observations au microscope électronique à transmission (TEM) permettent d'affirmer qu'il s'agit toujours d'édifices multimaclés parfaitement définis. Des travaux antérieurs, effectués au laboratoire par MAURIN et DIGARD (1976) sur des substrats de platine en solution de nitrate et pour des surtensions de l'ordre de 50 à 80 mV font état d'une structure monopentagonale qui est un édifice constitué par l'accolement de 5 secteurs tétraédriques ayant un axe $\langle 110 \rangle$ en commun, chaque

secteur étant en position de macle (111) par rapport à ses deux voisins (Planche I, photo d). SANCHEZ (1979) a mis en évidence la même structure monopentagonale des germes d'argent sur substrat de carbone et, pour notre part, nous avons constaté qu'en milieu perchlorate, les germes ont même structure qu'en bain nitrate. D'autres travaux du laboratoire (THEVENIN, 1976) ont montré que des structures identiques sont obtenues dans les dépôts de nickel. Il apparaît ainsi qu'on est en présence d'un phénomène de caractère général et non pas spécifique de l'argent déposé dans des conditions particulières.

Aux surtensions plus cathodiques ($|\eta| > 80$ mV) cette structure monopentagonale subsiste, mais cette fois accompagnée d'une structure polypentagonale qui devient prépondérante. Cette structure est beaucoup plus complexe puisque formée de 20 tétraèdres ayant un sommet commun au centre de l'édifice, chacun d'eux étant en position de macle par rapport à ses trois voisins. En milieu nitrate, le faciès de ces polyèdres est constitué de plans (111) et les cristallites prennent l'aspect d'icosaèdres. En milieu perchlorate ces cristallites polypentagonaux sont parfois limités par des faces (110) et prennent l'aspect de dodécaèdres, les axes d'ordre 5 émergeant au milieu des faces (Planche I, micrographies e, f).

Rappelons que pour un cristal de taille suffisante en équilibre avec sa phase-mère, la théorie de WULFF prévoit comme faciès d'équilibre pour un réseau c.f.c. le cuboctaèdre, c'est-à-dire un polyèdre formé de 6 faces carrées (100) et de 8 faces triangulaires (111).

Comme il n'y a pas encore d'ordre à longue distance pour un germe très petit les lois de la cristallographie ne peuvent pas s'appliquer directement : on se trouve alors en

- PLANCHE 1 -

NUCLEATION/CROISSANCE DE GERMES 3 D D'ARGENT
SUR CARBONE VITREUX EN MILIEU PERCHLORIQUE

a - Distribution des germes d'argent pour une impulsion de 140 mV durant 25 ms (SEM).

b - Mise en évidence des "zones interdites" entourant chaque germe par la méthode de double impulsion :

La première impulsion ($\eta_1 = 13$ mV, $t_1 = 150$ s) a engendré les deux gros cristallites.

Les petits cristallites engendrés en grand nombre lors de la seconde impulsion ($\eta_2 = 200$ mV, $t_2 = 62$ ms) se sont développés à l'extérieur d'une zone interdite dont le rayon dépend du rayon des premiers cristallites (SEM).

c - Détail de la "zone interdite" autour du gros cristallite (SEM).

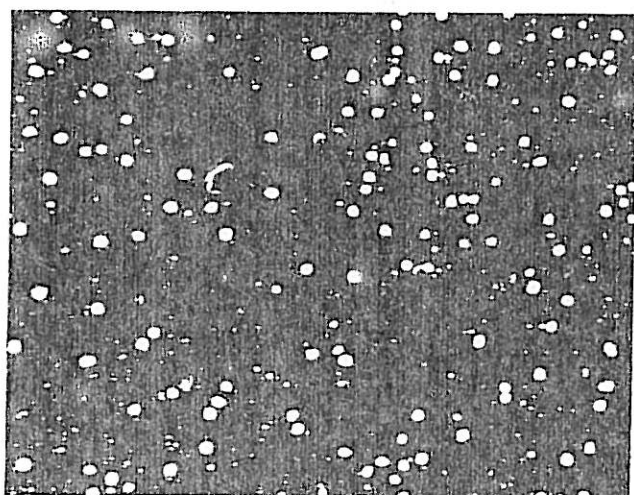
d - Cristallite d'argent monopentagonal provenant d'une brève impulsion $\eta = 200$ mV et observé en transmission suivant l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ autour duquel s'organise la pseudo symétrie 5 (TEM).

e - Cristallite d'argent polypentagonal.

Il a l'aspect d'un icosaèdre régulier, les faces étant des plans (111). Ce cristallite a subi une légère dissolution qui se traduit par l'apparition de piqures sur les traces des plans de macles. Ce germe a été engendré par une double impulsion ($\eta_1 = 200$ mV, $t_1 = 5$ ms) ($\eta_2 = 50$ mV, $t_2 = 3,6$ s) (SEM).

f - Emergence de l'axe de pseudo symétrie quinaire au centre d'une face (110) d'un dodécaèdre pentagonal (SEM).

PLANCHE 1



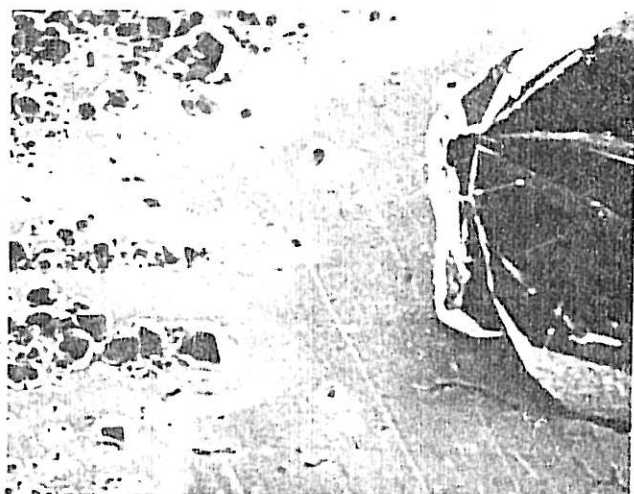
a

100 μ



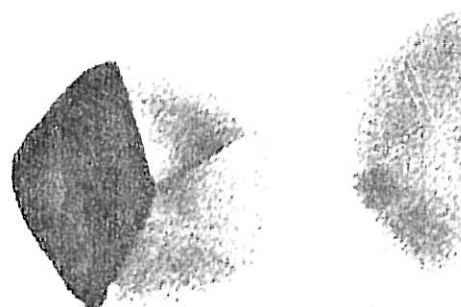
b

100 μ



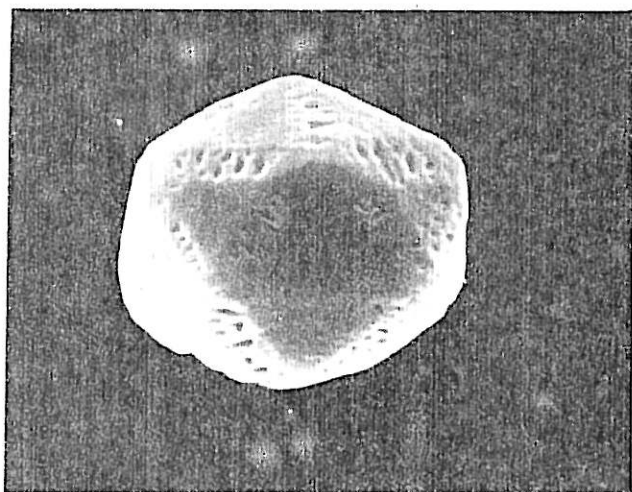
c

20 μ



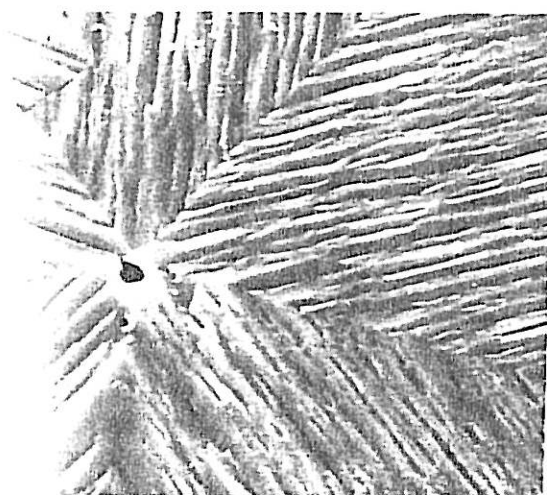
d

200 $\text{\AA}$



e

2 μ



f

2 μ

présence d'un agrégat atomique. Actuellement de nombreux travaux sont entrepris pour simuler à l'aide de l'ordinateur la structure de ces agrégats atomiques. Différents modèles sont envisagés suivant les hypothèses posées : HOARE et PAL (1972) considèrent un potentiel de forces centrales du type Lennard-Jones et laissent relaxer l'agrégat jusqu'à ce qu'il trouve sa position d'énergie minimum. JULG et BOURG (1972) assimilent l'agrégat à une molécule et font un calcul d'orbitales moléculaires. Ces calculs montrent que l'arrangement structural de l'agrégat ne coïncide pas nécessairement avec celui du cristal massif ; en particulier, des structures icoaèdriques ou décaèdriques peuvent être plus stables. Ces structures sont caractérisées par une ou plusieurs symétries d'ordre 5, ce qui est fondamentalement incompatible avec un réseau cristallin. FARGE (1975) a mis en évidence par diffraction électronique de telles symétries dans de petits agrégats d'argon. E. et M. GILLET (1972) et KOMODA (1968) ont observé au microscope électronique des particules métalliques de quelques dizaines d'Angstroems.

Théoriquement, lorsqu'une structure icosaèdrique ou décaèdrique grossit, elle devient instable et tend spontanément par relaxation à adopter la structure cristalline c.f.c.. Dans la pratique, et pour une raison qui n'est pas clairement établie, on constate que ces particules se transforment parfois en systèmes multimaclés à symétrie pseudo-pentagonale. On n'a plus alors qu'une symétrie 5 approximative car l'angle de deux plans (111) est de $70^{\circ}32'$, soit un peu inférieur à $\frac{2\pi}{5}$. Dans le cas de l'électrocristallisation, MAURIN a montré que les structures multimaclées à pseudosymétrie 5 sont très fréquentes dans les métaux CFC (nickel, plomb, argent) et que la fréquence d'apparition de ces symétries pseudopentagonales dépend de la surtension appliquée (MAURIN, 1976 a,b). Le caractère

défectueux de ces structures peut leur conférer une croissance plus rapide que celle des germes non défectueux. Il s'ensuit qu'au cours du dépôt électrolytique, une sélection s'opère au terme de laquelle seuls subsistent les germes défectueux, observables parce qu'ayant grossi de façon significative.

III.3. CROISSANCE EPITAXIALE SUR MONOCRISTAL (100) D'ARGENT

Il s'agit là d'une situation complètement différente, puisque la cristallisation peut s'effectuer sans nucléation à partir de défauts structuraux superficiels en nombre toujours suffisant, sauf cas très particuliers (E. BUDEVSKI, 1966). Ces défauts de structures comprennent, au sens large, tout ce qui fait que la surface réelle du monocristal s'écarte de l'idéal d'une surface lisse à l'échelle monoatomique : on sait qu'il est inconcevable de pouvoir réaliser un plan de coupe parfait strictement parallèle à un plan réticulaire dense, ici (100). L'angle de coupe sera rattrapé par une succession de marches de hauteur h (mono ou polyatomiques), séparées par des paliers de longueur l . Aux faibles surtensions, le dépôt va donc consister en une progression de ces marches pré-existantes ; il peut de même s'initier à partir de l'émergence de dislocations-vis, toujours nombreuses dans un monocristal de qualité courante.

Toutes ces considérations s'appliquent, bien entendu, à un substrat monocristallin ayant subi un polissage très soigné et présentant donc en surface la structure monocristalline même qu'il possède en épaisseur. Le choix du mode de préparation sera guidé par la conservation du caractère monocristallin, à la fois au point de vue structural (éviter l'écrouissage) et au point de vue chimique (éviter toute contamination).

III.3.1. Contrôle de l'épitaxie à partir des transitoires

L'allure des TCTP semble un moyen commode de contrôler si la croissance s'effectue bien couche par couche, auquel cas on doit retrouver la forme régulièrement décroissante de la Figure 3. Au contraire, toute perturbation de ce processus va se traduire par une nucléation locale, soit à la faveur d'une anomalie de structure, soit par suite d'une contamination (traces d'oxydes, de produits gras, d'impuretés ...), et entraîner à la fois une perte locale d'épitaxie et un comportement se rapprochant du cas de la croissance de l'argent sur substrat neutre.

La Figure 8 montre l'allure des deux types de transitoires que l'on obtient expérimentalement, selon le traitement préalable que l'on fait subir au substrat : si ce traitement est un décapage chimique en solution chlorochromique, comme décrit au chapitre précédent, la transitoire a bien la forme théorique prévue par le modèle de J.A. HARRISON (1968) pour une croissance couche par couche (Figure 8 a). Ceci prouve que le décapage chimique est un procédé permettant bien de retrouver en surface le caractère monocristallin du substrat.

Ce caractère semble par contre notablement altéré lorsqu'on fait subir au monocristal un polissage mécanique à l'alumine suivi d'un rinçage à l'eau distillée aux ultrasons. Dans le cas où l'électrode est introduite encore humide en solution, on enregistre une transitoire ayant l'allure de la Figure 8 b. Une telle allure semble intermédiaire entre la forme a, puisque le courant commence par décroître rapidement, et l'allure des transitoires obtenues dans le cas de la nucléation tridimensionnelle de l'argent sur carbone vitreux (Figures 5 et 6). On peut donc supposer que l'électrode est le siège de deux modes concurrents de cristallisation, suivant le degré plus ou

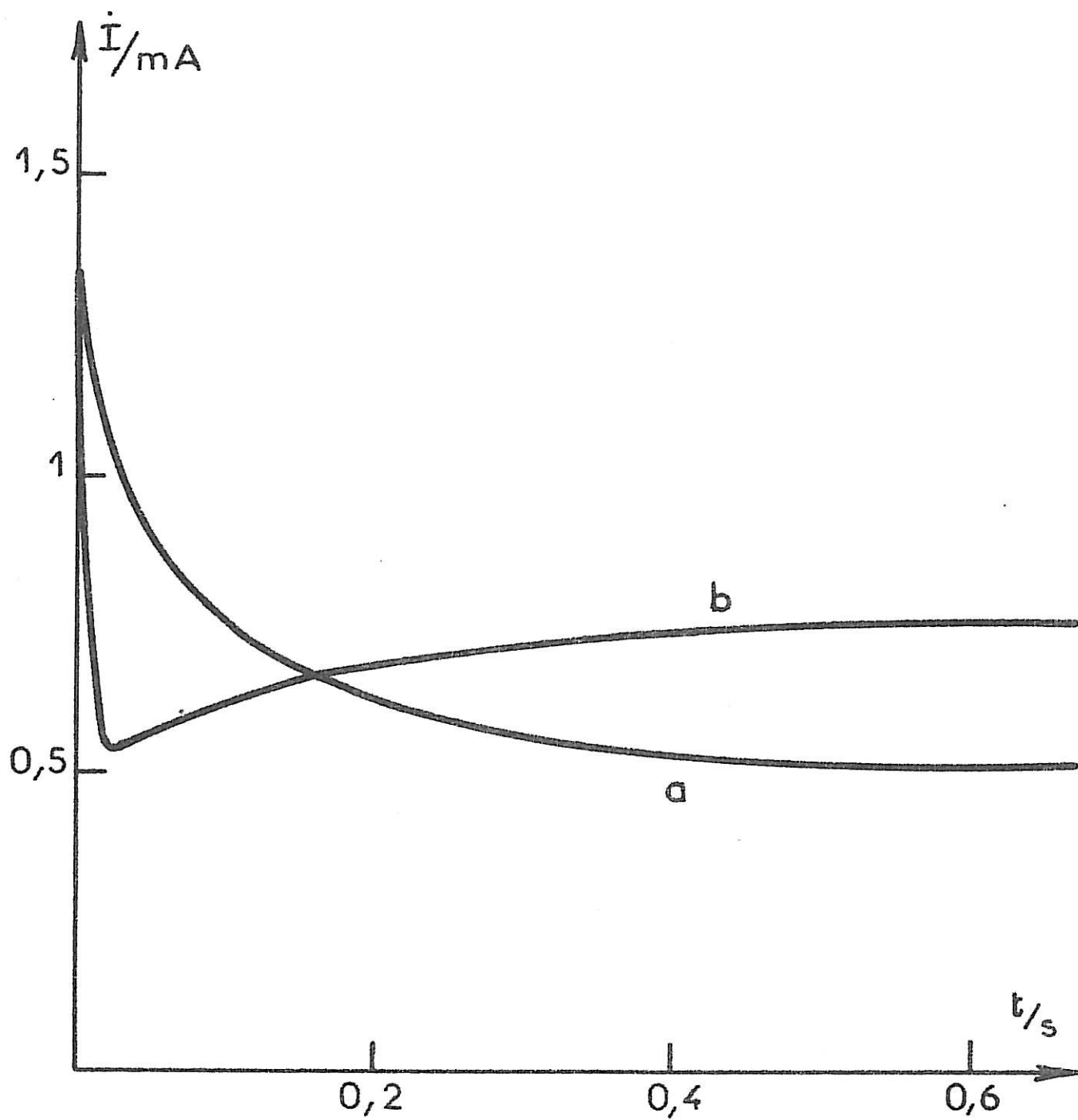


Fig 8 : Diverses allures des TCTP selon le type de préparation de la face (100) d'un monocristal d'argent pour une surtension $\eta = -20$ mV.

a - décapage chlorochromique

b - polissage mécanique, électrode non séchée.

moins inhibé (par contamination) de la surface : on aurait alors épitaxie locale dans les zones propres du substrat et nucléation + croissance tridimensionnelles dans les zones contaminées.

III.3.2. Contrôle de l'épitaxie par microscopie électronique

L'investigation structurale confirme que dans ce dernier cas le dépôt consiste, outre une fraction épitaxique, en cristallites tridimensionnels de contour sphérique. On remarquera en particulier au centre de la photo a de la planche II un cristallite de forme nettement icosaédrique présentant sur le dessus une face (111) parallèle au plan du dépôt. Ce fait met clairement en évidence la perte de l'épitaxie puisque le plan du substrat est (100).

Les photos b et c de la planche II, relatives à un dépôt obtenu sur monocristal décapé chimiquement, confirment également les prévisions du paragraphe précédent : on a bien dans ce cas un régime de croissance couche par couche, qui s'effectue soit par avancée de gradins polyatomiques (planche II, photo b), soit à partir d'une dislocation -vis (planche II, photo c). La forme carrée du contour hélicoïdal sur cette dernière micrographie est encore une preuve de l'excellente épitaxie du dépôt sur la face (100) du monocristal support.

Il faut signaler enfin un cas où les prévisions cinétiques et les investigations structurales sont en désaccord : c'est celui où le substrat est poli mécaniquement à l'alumine, puis rincé aux ultrasons, mais cette fois séché à l'air comprimé avant d'être introduit dans la cel-

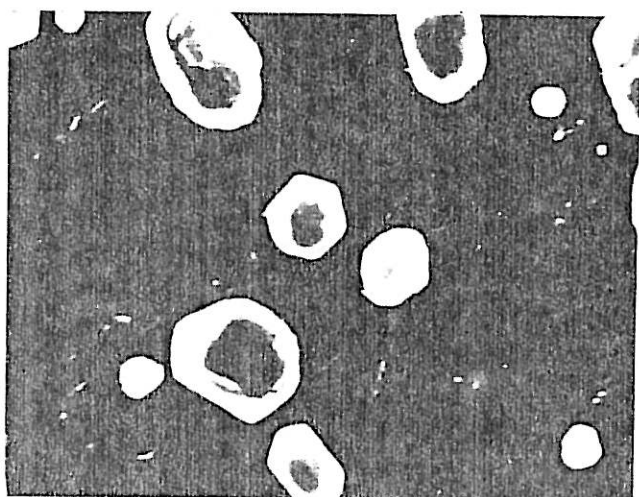
lule. On n'a plus alors de transitoire type b (Figure 8). comme lorsque l'électrode était introduite humide en solution, mais une allure de transitoire du type a semblant indiquer une croissance couche par couche. Or la microscopie électronique révèle dans ce cas l'apparition systématique de germes plats à contour hexagonal dressés verticalement sur la surface cathodique (planche II, photos d, e). Ces germes sont parallèles à un plan (111) et croissent suivant une direction [110] ou [211]. Leur extrême minceur les fait paraître transparents au microscope à balayage avec une tension d'accélération de 25 kV. A l'inverse des germes plats de Pb trouvés par D. MERCIER (1976), ceux-ci ne contiennent ni plan de macles, ni joint de torsion. Ils dégénèrent pourtant assez rapidement en dendrites (planche II, photo f). L'allure des transitoires relevées dans cet exemple ne suffit donc pas à diagnostiquer à coup sûr une parfaite épitaxie ; encore faut-il que ce comportement soit confirmé par les observations de structure. On peut supposer en effet que la fraction de courant relative à ces germes plats très minces est au départ très faible en regard du courant global, si bien que cet écart à l'épitaxie reste inaperçu dans le comportement d'ensemble de l'électrode.

- PLANCHE 2 -

NUCLEATION/CROISSANCE D'ARGENT SUR UNE FACE (100)
D'UN MONOCRISTAL D'ARGENT

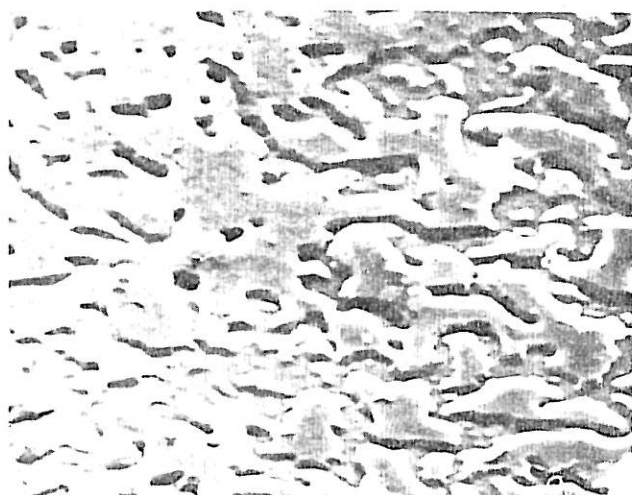
- a - Nucléation/croissance de cristallites tridimensionnels d'argent engendrés par une impulsion de 20 mV durant 6 s sur un monocristal d'argent poli à l'alumine. Le cristallite au centre de la photo a la forme d'un icosaèdre dont un axe ternaire est perpendiculaire au substrat (SEM).
- b - Croissance couche par couche d'argent sur monocristal d'argent décapé chimiquement (SEM).
- c - Croissance hélicoïdale à partir de dislocations-vis du monocristal d'argent (100) (SEM).
- d - Germes plats d'argent à contour hexagonal apparaissant sur des électrodes polies mécaniquement et séchées (SEM).
- e - Germes plats observés en microscopie électronique par transmission (TEM).
- f - Démarrage d'une structure dendritique des germes plats (SEM).

PLANCHE 2



a

4 μ



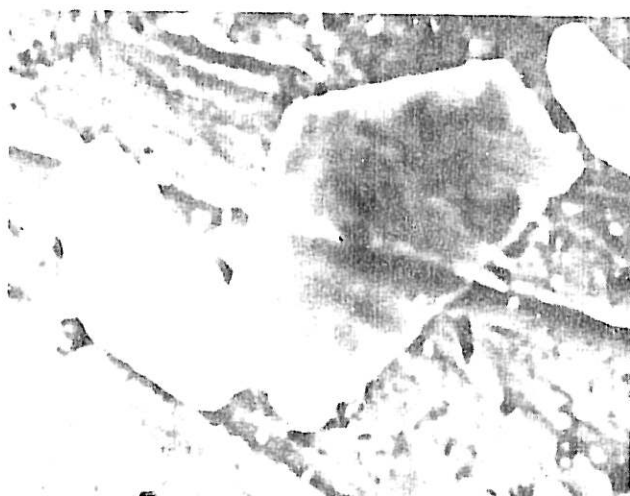
b

4 μ



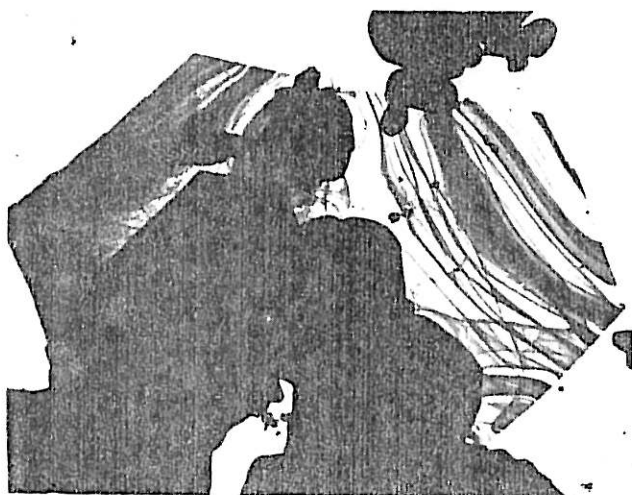
c

10 μ



d

2 μ



e

0,1 μ



f

4 μ

CHAPITRE IV

ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL : ETUDE EXPERIMEN-

TALE DES PREMIERS INSTANTS

IV.1. INTRODUCTION

Le cas du nickel se présente a priori comme très différent de celui de l'argent. Du point de vue cinétique, il ne s'agit plus d'un système à transfert de charge rapide, si bien que la réaction de transfert peut devenir l'étape limitant la vitesse de l'ensemble du processus électrochimique. Par ailleurs les surtensions cathodiques nécessaires pour obtenir un dépôt sont couramment de quelques centaines de millivolts (M. JOUSSELIN, 1981) au lieu des quelques dizaines qui suffisaient pour l'argent. C'est probablement la raison pour laquelle il existe très peu d'études de la littérature consacrées aux tout premiers instants de l'électrocristallisation du nickel, alors que ces études ne sont pas rares s'agissant de systèmes plus rapides tels que Ag (C. DIGARD, 1976), Hg (S. TOSCHEV, 1969), Pb (F. PALMISANO, 1979), etc...

Du point de vue structural, les dépôts de nickel sont d'abord caractérisés par leur granulométrie très fine, leur compacité et, dans la plupart des cas, les très fortes orientations préférentielles de leurs cristallites. Du fait de l'importance industrielle considérable du nickel, on dispose d'une connaissance relativement solide du régime de croissance stationnaire qui montre que ce régime, une fois établi, conduit à des dépôts possédant des propriétés physico-chimiques qui dépendent curieusement assez peu de substrat et, par contre, d'une manière cruciale des conditions d'électrolyse (pH et composition de l'électrolyte, potentiel cathodique, etc...). C'est ainsi que, dans des conditions de forte influence épitaxiale (où le dépôt commence par répéter la structure de son support, monocristallin par exemple), l'expérience montre toujours un af-

faiblissement progressif de l'épitaxie, jusqu'à ce que le dépôt finisse par adopter la structure polycristalline texturée qu'il aurait eue - dans les mêmes conditions d'électrolyse - en l'absence de toute influence épitaxique (J. THEVENIN, 1974). On constate seulement que cette dégradation inéluctable est très rapide si l'on part d'un plan (111) et beaucoup plus lente sur un substrat monocristallin de nickel proche d'un plan (100). Il est donc de toute première importance d'essayer de comprendre en quoi et comment les conditions d'électrolyse imposent cette dégradation et ceci probablement dès les premiers instants de l'électrocristallisation du nickel sur support orienté.

IV.2. CROISSANCE EPITAXIQUE SUR SUBSTRATS MONOCRISTALLINS

Nos résultats, tant cinétiques que structuraux, concernent ici des dépôts de nickel effectués soit sur des monocristaux de cuivre soit sur des monocristaux de nickel. Un support de cuivre présente en effet l'avantage d'être aisément séparable par dissolution chimique sélective une fois le dépôt effectué et donc de permettre l'observation en TEM des premières couches épitaxiques. Par ailleurs le faible écart des deux réseaux cristallins ($< 2\%$) autorise une épitaxie a priori excellente (L. PERALDO BICELLI, 1981).

IV.2.1. Observations cinétiques

Comme dans l'exemple de l'argent, nous avons d'abord cherché quel type de polissage des monocristaux de cuivre permettait d'accéder à une croissance latérale (couche par couche), signe d'une parfaite épitaxie entre le dépôt et

son support. Au niveau cinétique, la première exigence est d'obtenir des TCTP reproductibles d'une expérience à l'autre, ce pourquoi nous avons d'emblée éliminé un polissage de type mécanique (alumine) : aussi soigné soit-il, un tel polissage ne permet pas d'obtenir un recouvrement homogène du dépôt sur la cathode et conduit donc à des transitoires très peu reproductibles.

Un décapage chimique du cuivre en solution sulfochromique semble satisfaisant dans la mesure où il conduit à des transitoires bien reproductibles et à des dépôts très homogènes, de même qu'un polissage électrolytique suivi ou non d'un décapage sulfochromique. Nous avons reporté sur la Fig. 9 l'allure des TCTP obtenues sur un même substrat [Cu (111)] suivant les trois modes possibles de préparation. Deux de ces courbes accusent une remontée sensible aux temps très longs, qui peut être l'indice d'une nucléation/ croissance de germes 3D et donc d'une perte d'épitaxie. Les observations structurales présentées plus loin confirmeront ce point. Il reste donc un seul mode de préparation véritablement satisfaisant, le polissage électrolytique, conduisant à des transitoires régulières (Fig. 9b), reproductibles, et à des dépôts épitaxiaux. Ces conclusions sont également valables pour des substrats monocristallins de nickel.

L'étude des TCTP de la Fig. 10 confirme l'inadéquation d'un décapage au sulfochromique comme mode de préparation des supports monocristallins : bien que les trois transitoires diffèrent légèrement suivant l'orientation du monocristal de cuivre, la forme reste globalement la même avec, en particulier, une remontée sensible du courant pour des temps très longs. On remarquera également un pic de courant au début de chaque courbe qui provient probable-

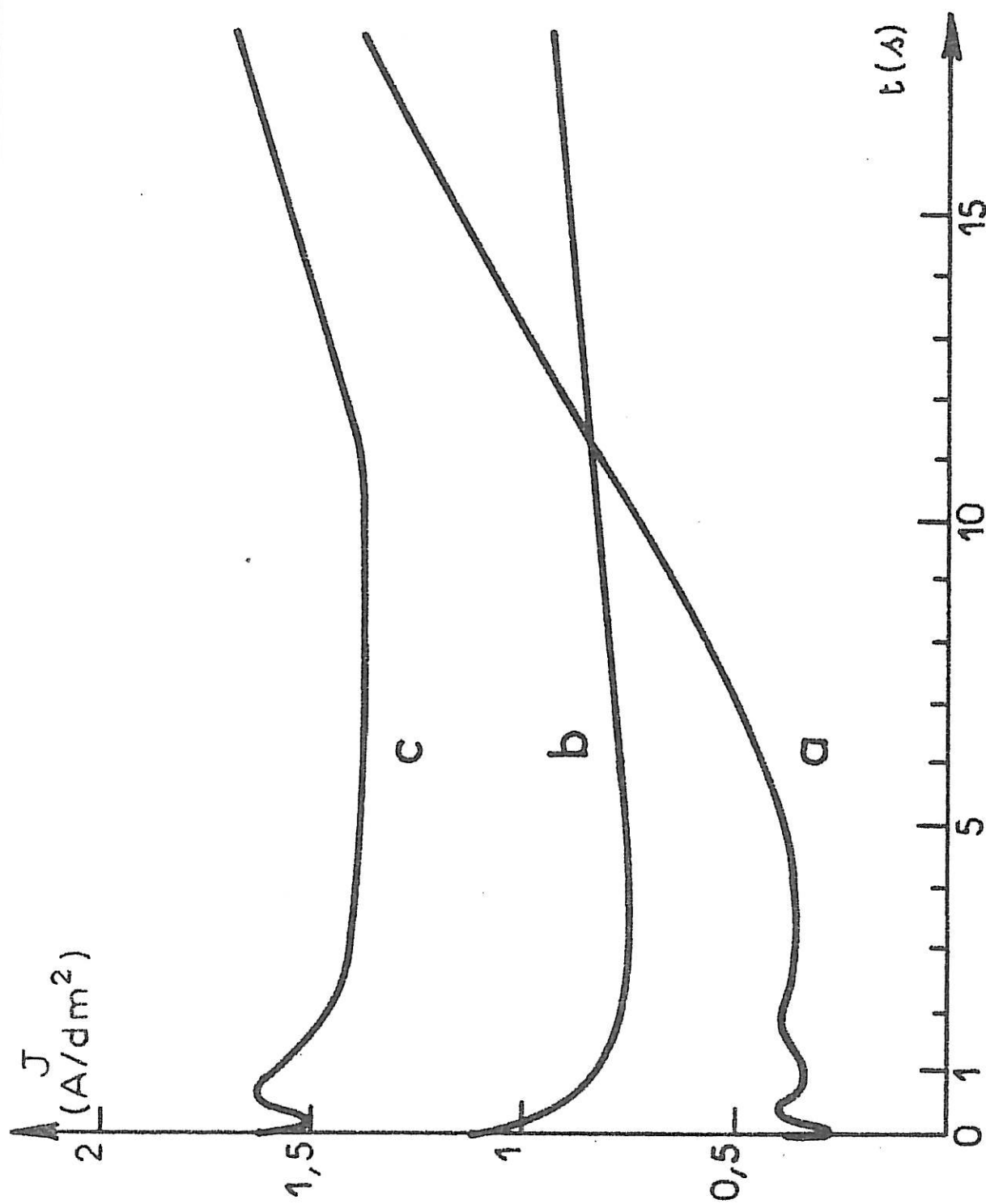


Fig 9 : Diverses allures des TCTP selon le type de préparation du cuivre (III) pour un même potentiel cathodique $E = -960 \text{ mV/ECS}$.

- a - décapage en solution sulfocromique
- b - polissage électrolytique (15 minutes)
- c - polissage électrolytique + décapage sulfocromique.

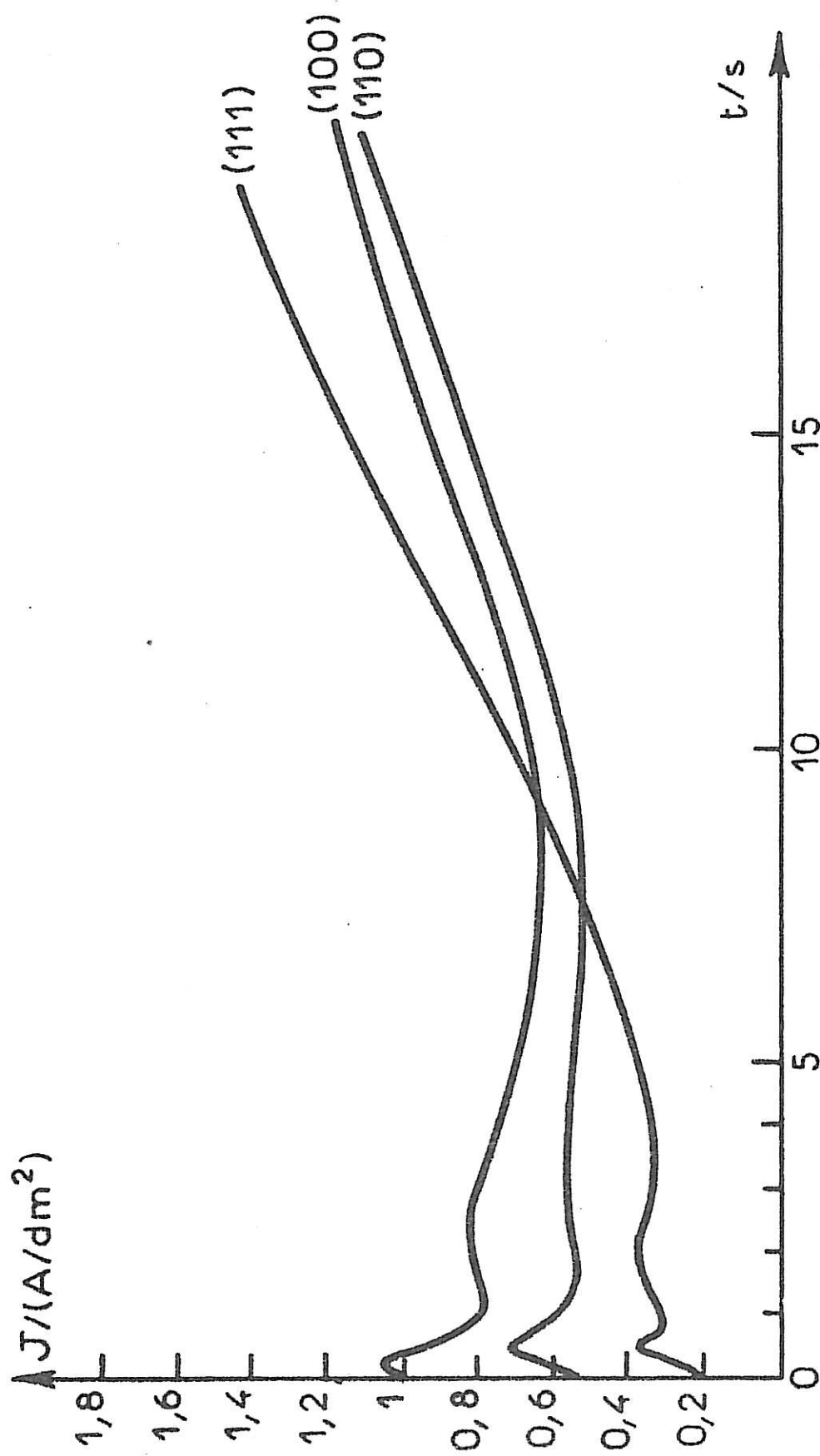


Fig 10 : TCFP pour un même potentiel cathodique ($E = -960$ mV/ECS) selon l'orientation du substrat de cuivre décapé en solution sulfochromique.

ment de la réduction cathodique d'espèces oxydées formées en surface au cours du traitement au sulfochromique. La contamination du monocristal par ces espèces oxydées pourrait être à l'origine de la perte de l'épitaxie.

Partant d'un monocristal de cuivre poli électrolytiquement, il est maintenant possible d'obtenir des résultats reproductibles pour les TCTP (Fig. 11), mettant en relief une anisotropie de comportement selon l'orientation monocristalline du substrat. Bien qu'il s'agisse dans les trois cas étudiés de croissance épitaxique, ainsi que nous le verrons plus loin grâce à l'investigation structurale, la forme des TCTP varie notablement d'une orientation à l'autre. On remarquera qu'après une période de fluctuation (~ 5 s), c'est la face (100) qui donne à la fois la croissance la plus régulière et le plus fort courant. Cette conclusion reste valable si, au lieu d'opérer avec des monocristaux de cuivre, on choisit des substrats monocristallins de nickel (Fig. 12). La forme de la transitoire relative à la face (100) reste la même, sauf que cette fois le domaine de fluctuation s'étend sur seulement deux secondes (voir l'encart Fig. 12 détaillant les premiers instants de la courbe, à comparer à la courbe correspondante Fig. 11). On peut penser que ces fluctuations correspondent à l'adsorption lente sur la surface cathodique d'intermédiaires, probablement hydroxylés, participant à la réaction de décharge des ions Ni^{++} et que cette adsorption est plus rapide sur le nickel que sur le cuivre.

Cette hypothèse est renforcée par les expériences résumées sur les courbes a et b de la Fig. 13 : on y compare l'allure des transitoires obtenues pour deux surtensions différentes sur des substrats (100) de nickel préparés suivant le protocole habituel (polissage électroly-

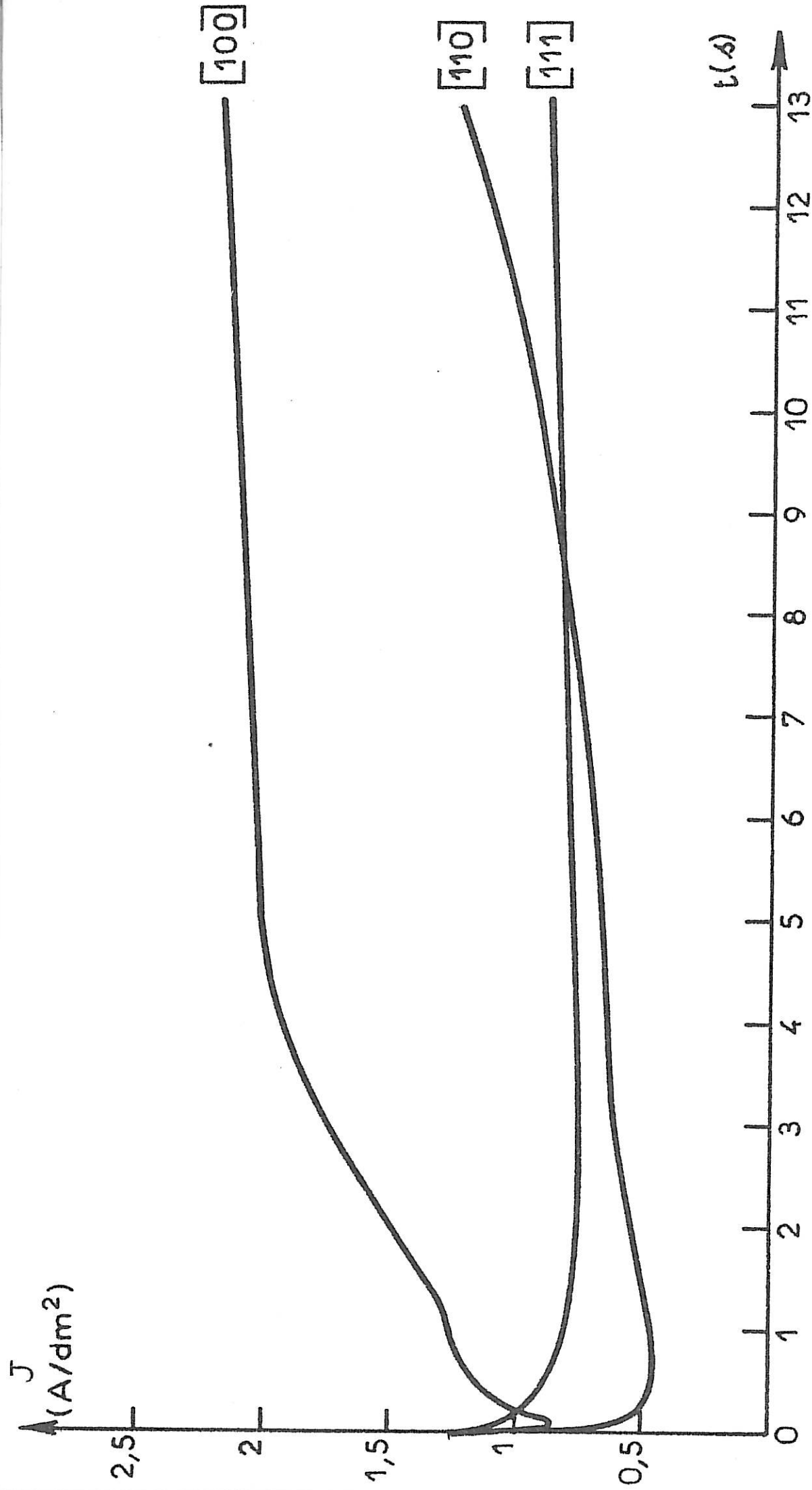


Fig 11 : TCTP pour un même potentiel cathodique ($E = - 990$ mV/ECS) selon l'orientation du substrat de cuivre poli électrolytiquement.

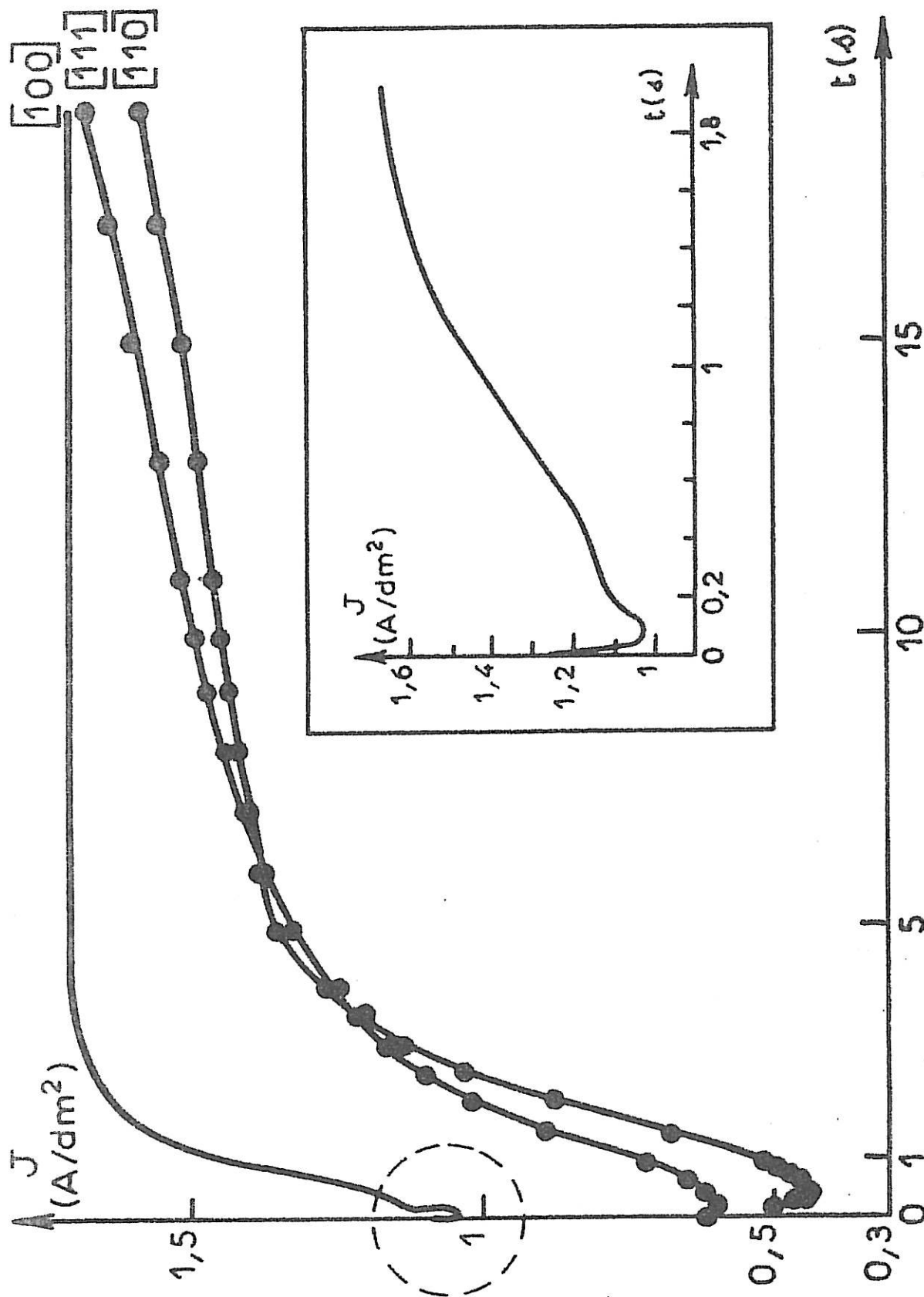


Fig 12 : TCTP pour un même potentiel cathodique ($E = -960$ mV/ECS) selon l'orientation du substrat de nickel poli électrolytiquement. Détail de la zone initiale de la TCTP relative à la face (100).

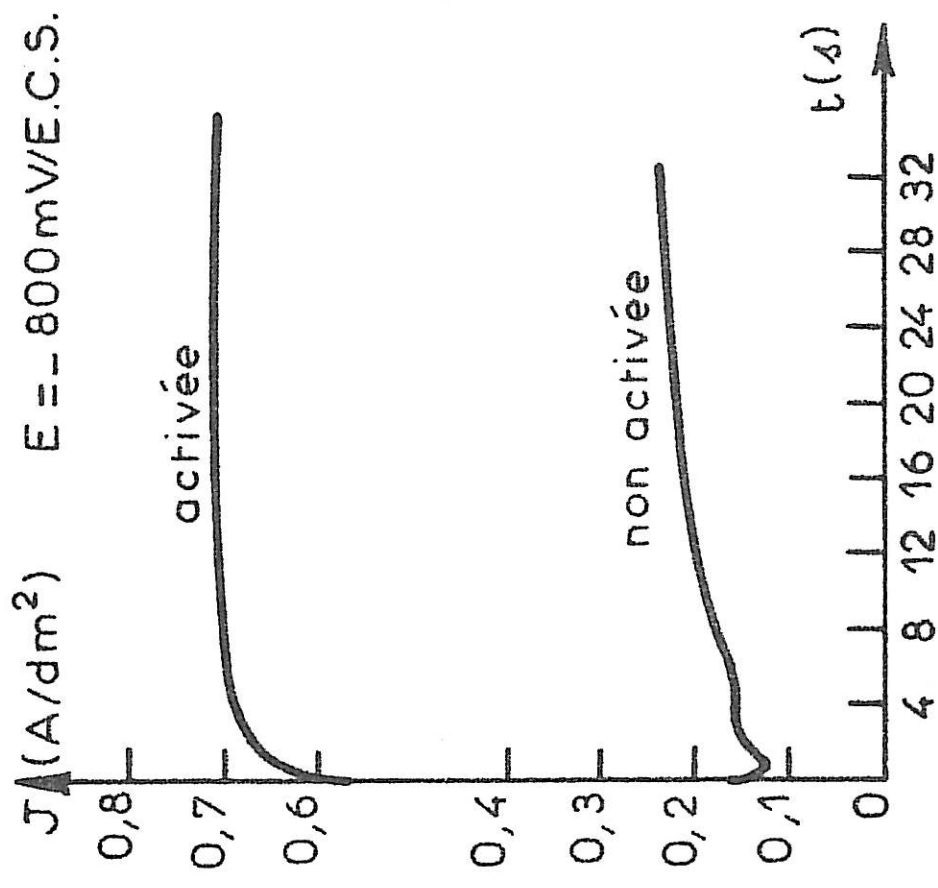
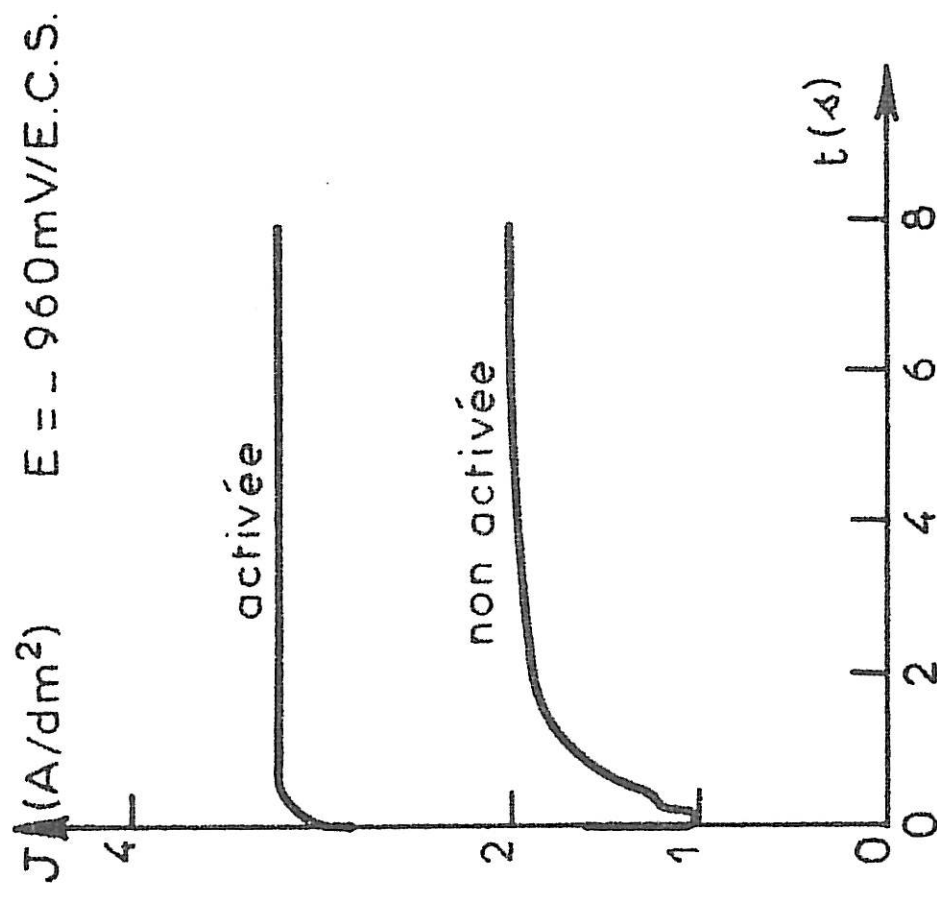


Fig 13 : Influence de "l'activation" du substrat (100) de nickel sur la forme de la TCP.

a - pour un potentiel cathodique de -960 mV/ECS

b - pour un potentiel cathodique de -800 mV/ECS .

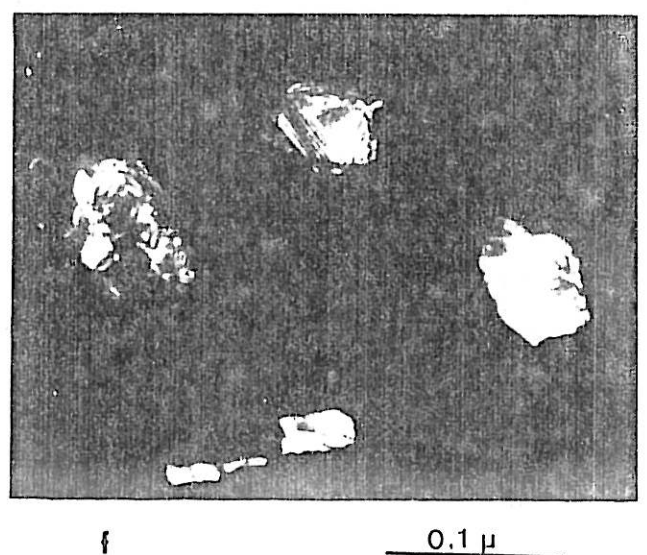
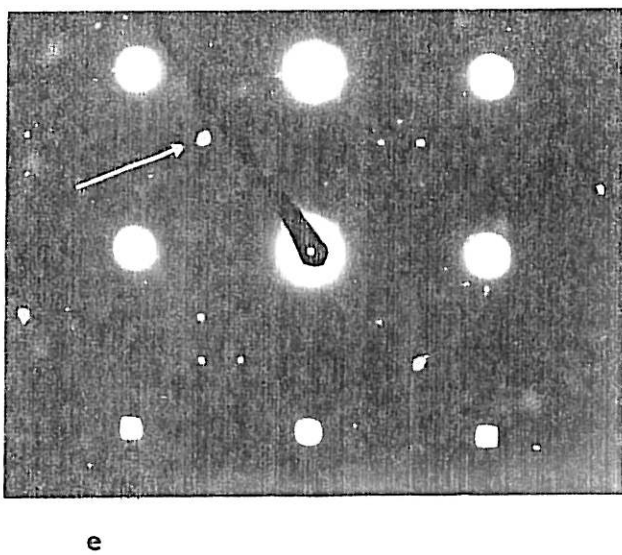
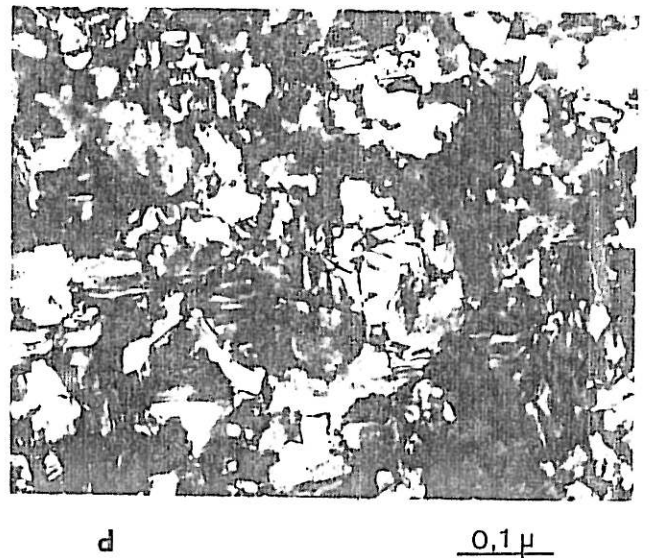
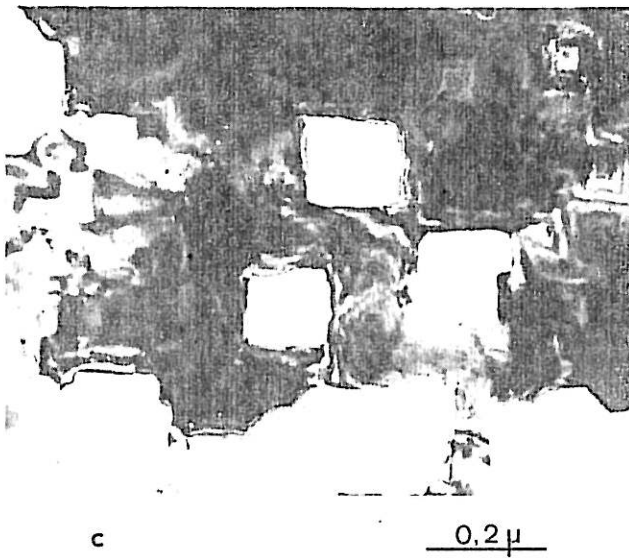
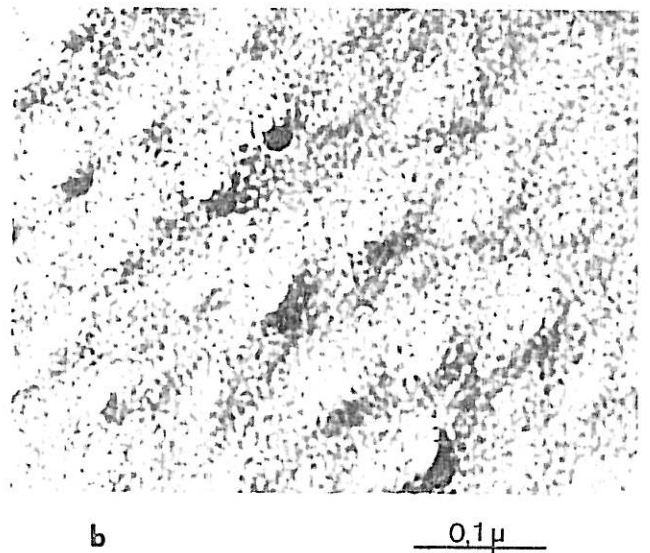
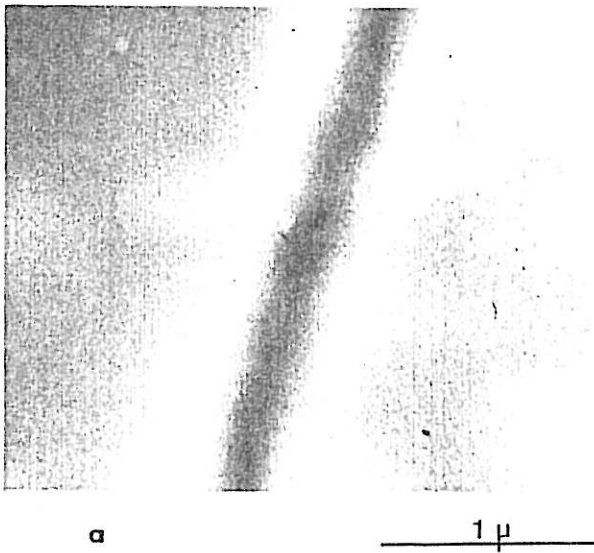
tique, rinçage à l'eau permutée aux ultra-sons, séchage à l'air comprimé) à celle des transitoires obtenues avec la même impulsion potentiostatique sur des substrats "activés". L'activation consiste à effectuer un premier dépôt au potentiel cathodique choisi (resp. - 960 et - 800 mV/ECS) puis à revenir au potentiel de repos ($E_0 = - 500\text{mV/ECS}$) pendant les deux minutes nécessaires à l'enregistrement de la TCTP correspondante, avant de répéter une fois l'opération. Si le premier dépôt conduit bien alors à la forme de transitoire caractéristique de la face (100) déjà repérée sur les Fig. 11 et 12, en revanche le second conduit à un courant beaucoup plus élevé et une allure de transitoire atteignant beaucoup plus vite le régime de croissance stable. Nous avons vérifié en outre que la TCTP "activée" est la même pour les trois orientations monocristallines, de sorte que l'anisotropie observée sur la Fig. 12 pour les trois types de monocristaux de nickel non activés est peut être à mettre au compte de leur diversité de comportement vis-à-vis de la formation d'intermédiaire de réaction hydroxylés plutôt qu'à des différences de nature structurale.

En résumé il semble difficile, à partir de la seule forme des transitoires, de tirer des conclusions nettes concernant la croissance épitaxiale du nickel durant les premières secondes de dépôt, dans la mesure où une étape lente dans la chaîne des réactions conduisant au métal peut masquer des évolutions de surface plus nettement reliées à des caractéristiques structurales (croissance de germes 3 D non épitaxiaux ou croissance épitaxiale). Seules dans ce cas les méthodes d'investigation structurale sont susceptibles d'apporter des informations décisives autorisant des conclusions sûres.

DEPOTS EPITAXIQUES DE NICKEL SUR MONOCRISTAUX (100)
FOLIS ELECTROLYTIQUEMENT

- a - L'observation au SEM ne permet pas de distinguer une différence morphologique entre le dépôt (à gauche) et le substrat de nickel (à droite) qui a été masqué par un vernis.
- b - L'examen par TEM de répliques de surface permet cependant de mettre en évidence un très faible microrelief.
- c - Dépôt épitaxial effectué sur une face (100) de cuivre, puis détaché par dissolution sélective du support. Observation en transmission d'une zone de bonne qualité.
- d - Observation en transmission d'une zone épitaxiale défectueuse caractérisée par de nombreuses micromacules.
- e - Diagramme de diffraction électronique correspondant à (d). Outre les taches typiques d'une coupe (100), on remarquera des taches supplémentaires provenant de zones cristallines en position de double macule.
- f - Ces zones apparaissent sur cette micrographie en champ noir, obtenue à partir de la tache supplémentaire marquée d'une flèche sur (e) (TEM).

PLANCHE 3



IV.2.2. Observations structurales

Nous avons rassemblé sur la planche 3 les résultats relatifs aux dépôts de nickel obtenus dans les meilleures conditions d'épitanie, soit sur substrat monocristallin (100) de nickel, soit sur monocristal de cuivre de même orientation. Le polissage électrolytique préalable de ces substrats permet une excellente épitanie, de sorte qu'au microscope à balayage il est impossible de distinguer le dépôt (partie gauche de la photo a planche 3) de son substrat (à droite). Cette micrographie a été obtenue sur un monocristal de nickel partiellement recouvert d'un vernis durant le temps de l'impulsion (40 s. à $E = -960$ mV). L'épaisseur théorique du dépôt est de $0,3 \mu\text{m}$. Une double réplique observée en TEM (photo b) permet de deviner un très faible microrelief constitué d'ondulations de quelques centaines d'Å en plus du contraste provenant du film de carbone.

Il n'est donc pas simple d'accéder à plus d'informations structurales si l'on se cantonne à l'homo-épitanie nickel/nickel. L'utilisation d'un substrat monocristallin de cuivre dissous une fois le dépôt effectué permet une observation plus complète, même au prix de l'introduction de contraintes supplémentaires assurant le rattrapage de dimension des deux réseaux (J.P.G. FARR, 1978). Les micrographies c et d de la planche 3 résultent de l'observation en T.E.M. d'un dépôt épitanique de $\sim 1500\text{Å}$ effectué sur la face (100) d'un monocristal de cuivre avec une impulsion de 20 s à -960 mV/ECS dans une solution à pH 3,8. La photo c correspond à une zone de bonne qualité parfaitement épitanique, tandis qu'une zone de moins bonne qualité (photo d) contient déjà de nombreuses micromacles, ainsi que le prouve le cliché de microdiffraction corres-

pendant (photo e). La tache supplémentaire marquée d'une flèche est caractéristique de zones cristallines en position de double macle et permet de former en champ noir (photo f) l'image de ces zones maclées. Ainsi dans les meilleures conditions possibles d'épitaxie il apparaît déjà des zones défectueuses qui bien qu'en relation d'ordre avec le substrat, représentent un écart à la structure monocristalline et sont donc probablement à l'origine de la dégénérescence de cette structure que l'on observe toujours aux plus grandes épaisseurs.

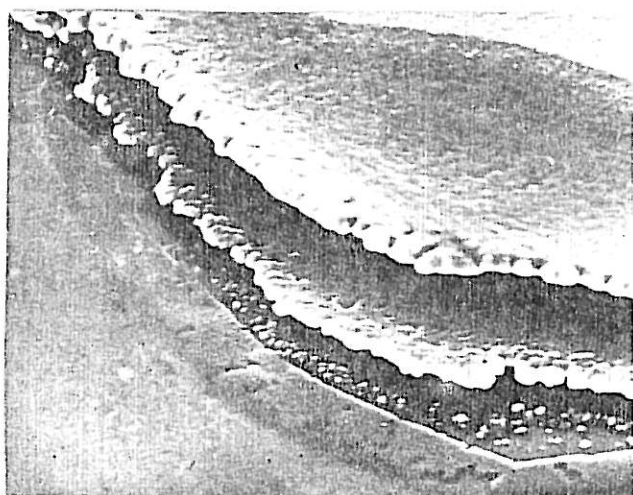
La planche 4 regroupe un certain nombre d'observations structurales correspondant à de moins bonnes conditions d'épitaxie, soit parce que les dépôts sont effectués sur des substrats de cuivre ayant subi un décapage sulfochromique, soit parce que l'orientation du substrat poli électrolytiquement est différente de (100) : c'est le cas de la micrographie e correspondant à un dépôt d'épaisseur théorique $\sim 440 \text{ \AA}$, résultant d'une impulsion de 5 secondes à -960 mV/ECS sur une face (111) de cuivre. On distingue en transmission des tétraèdres de fautes d'empilement caractéristiques de cette orientation (M. FROMENT 1970 et 1973/74), à partir desquels semble s'initier une croissance plus rapide qui dégénère très vite en croissance polycristalline (J. THEVENIN, 1974). On notera que pour la même épaisseur de dépôt aucune figure de croissance n'est encore perceptible avec les deux autres orientations.

Toutes les autres photos correspondent à une perte totale d'épitaxie : quelle que soit l'orientation initiale du monocristal de cuivre, ou même que le substrat soit polycristallin, on obtient sensiblement les mêmes résultats. A savoir que les dépôts de nickel sur support de cuivre décapé au sulfochromique sont constitués de sphéroï-

DEPOT DE NICKEL SUR DIVERS MONOCRISTAUX DE CUIVRE

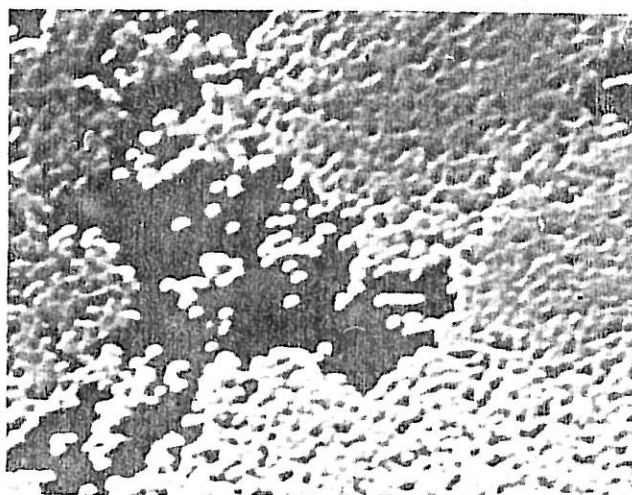
- a - Substrat (110) décapé en solution sulfochromique. Le dépôt très peu adhérent est constitué de plusieurs couches de sphéroïdes (SEM).
- b - Mise en évidence de la coalescence imparfaite d'une couche de sphéroïdes (SEM).
- c - Les résultats sont identiques sur un substrat d'orientation différente (ici (111)) ayant subi le même traitement. L'observation détaillée de la morphologie fait apparaître le caractère polycristallin des gros sphéroïdes (SEM).
- d - Ces sphéroïdes se développent à partir de cristallites à structure radiale multi-croisée tels que celui-ci, évoquant un germe polypentagonal vu suivant un axe ternaire (TEM).
- e - Un polissage électrolytique du substrat de cuivre (ici (111)) permet de retrouver la croissance épitaxiale. La croissance s'effectue plus rapidement à partir de certains défauts tels que des micromacles et des tétraèdres de fautes d'empilement (TEM).
- f - Diffraction électronique localisée montrant le caractère polycristallin d'un sphéroïde en condition de non-épitaxie.

PLANCHE 4



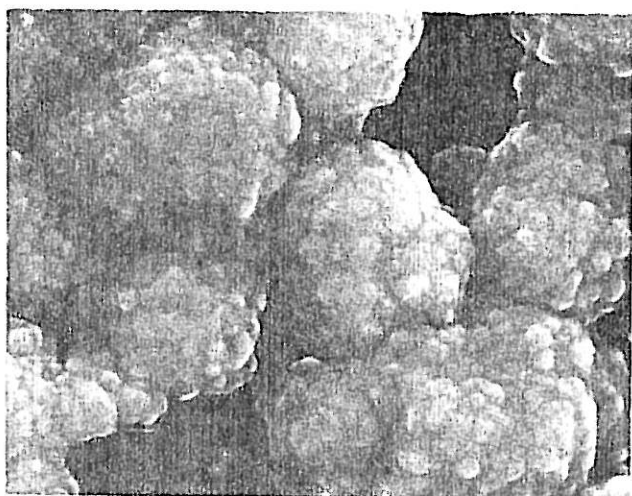
a

10 μ



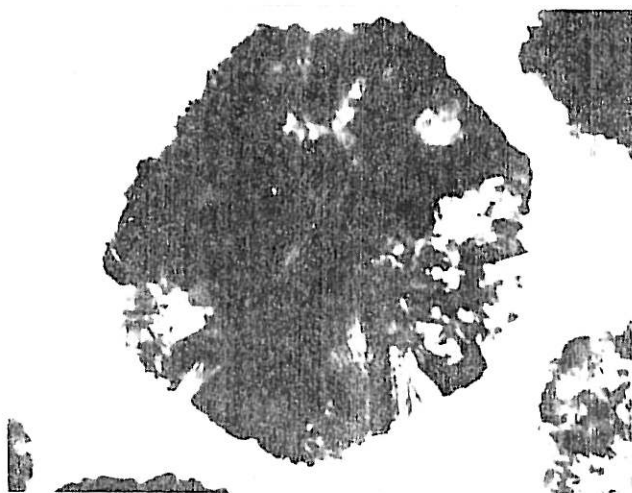
b

2 μ



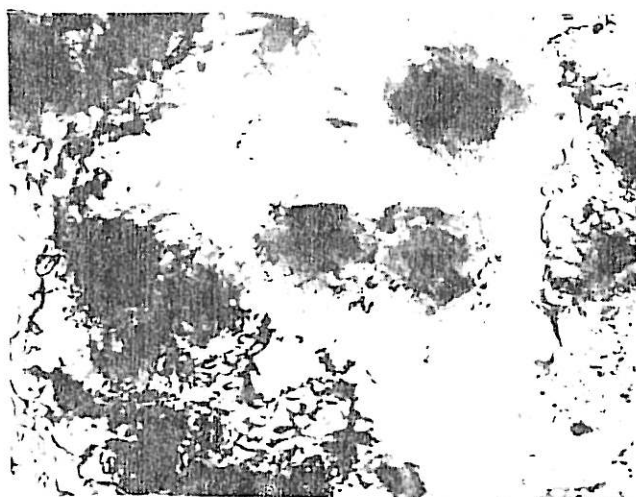
c

0.5 μ



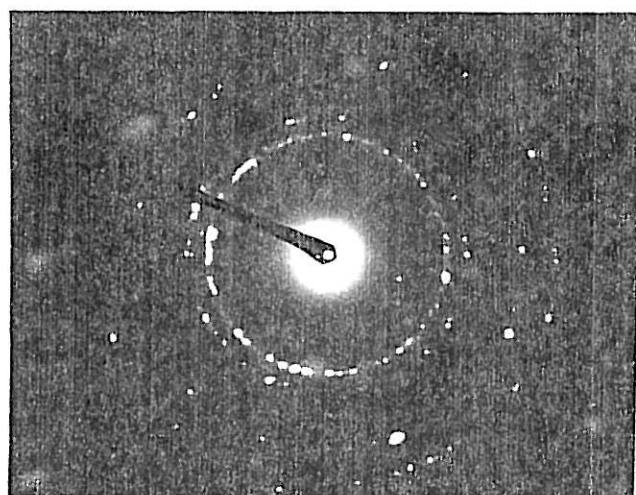
d

0.2 μ



e

0.2 μ



f

des nettement polycristallins (micrographie c et diffraction correspondante en f) qui résultent de la dégénérescence de germes tridimensionnels à structure radiale multi-maillée (photo d). La micrographie b montre que cette nucléation tridimensionnelle est pratiquement instantanée et l'observation au balayage de dépôts plus épais montre qu'ils sont constitués de plusieurs couches compactes de sphéroïdes présentant entre elles une très mauvaise adhérence (planche 4 photo a). L'ensemble de ces résultats montre que le décapage du cuivre en solution sulfochromique est catastrophique du point de vue de l'épitaixie, sans doute par suite des espèces chimiques formées en surface au cours d'un tel traitement.

IV.2.3. Comparaison au cas de l'argent

On ne peut manquer d'être frappé par l'étonnante lenteur de l'électrocristallisation du nickel, au moins dans sa phase de démarrage, par rapport à celle de l'argent : cette phase dure couramment plusieurs secondes dans le premier cas au lieu des quelques 10^{-2} secondes suffisantes pour l'argent. Si l'on ajoute que cette électrocristallisation très lente suppose de surcroît des surtensions cathodiques dix fois plus élevées, on conçoit que le dépôt électrochimique de nickel soit présenté parfois comme un processus essentiellement inhibé (J. AMBLARD, 1979). Sans pouvoir encore préciser plus avant la nature exacte de cette inhibition, on doit sans aucun doute pouvoir la relier au caractère d'élément de transition du nickel, d'où sa faculté de donner des complexes très stables et, à l'état métallique, de chimisorber nombre d'espèces a priori étrangères au processus de réduction cathodique des ions Ni^{++} .

Ce dernier point explique sans doute l'extrême sensibilité des résultats au protocole de préparation des substrats où s'effectue la croissance épitaxiale : seul un polissage électrolytique préalable est à même d'initier cette croissance, encore ne procède-t-elle pas par un dépôt couche par couche mais plus probablement par croissance et coalescence de cristallites épitaxiales tridimensionnels (TEC), comme l'indique R. WEIL (1980).

On notera encore la grande diversité de forme des T.C.T.P. dès lors même qu'on opère sur un support monocristallin (cuivre ou nickel) ayant subi un polissage électrolytique, selon l'orientation de ce support. Cette diversité ne peut guère être attribuée à des particularités structurales, puisque pour les trois types de surface étudiées [(100), (110) et (111)] on finit toujours par atteindre le même courant stationnaire tout en restant dans le domaine épitaxial. Il ne reste donc qu'une hypothèse permettant de rendre compte de l'anisotropie de comportement des substrats, c'est d'envisager que le dépôt de métal s'effectue par l'intermédiaire d'espèces complexes se formant lentement sur la cathode et que cette formation dépend de la géométrie à l'échelle atomique du substrat. Dans la mesure où une telle hypothèse est vraie, ce qui sera à vérifier à l'avenir, on conçoit qu'il ne soit guère possible de tirer de conclusions sur la structure des dépôts dans leur phase transitoire à partir des seules données cinétiques. Seule une corrélation cinétique/structure nous permet d'attribuer les aléas des TCTP des Fig. 11, 12 et 13 non pas à des variations de la surface géométrique du dépôt (comme dans le cas de l'argent) mais à des étapes lentes, sensibles à la structure, dans la chaîne des réactions conduisant les ions Ni^{++} à l'état métallique.

Cette même lenteur de réactions rend compte de la dernière grande différence entre le nickel et l'argent, l'influence, nulle dans le cas du nickel et prépondérante dans celui de l'argent, des phénomènes de diffusion. Avec pour principale conséquence que la coalescence est possible pour les cristallites de nickel alors que pour ceux d'argent cette coalescence n'intervient qu'entre les zones de diffusion interdisant de ce fait l'obtention de dépôts compacts.

On notera enfin la forme pratiquement sphérique des cristallites 3D non épitaxiques formés sur un support de cuivre décapé en solution sulfochromique. Une telle forme se retrouve, comme nous le verrons ci-après, lorsque l'on part d'un substrat inerte n'induisant aucune épitaxie (carbone vitreux). C'est dire que ce mode de préparation du cuivre le laisse dans un état comparable à celui d'un substrat inerte, sans doute par suite d'une contamination massive de la surface (oxydation ?) rendant beaucoup plus difficile l'ancrage des espèces intermédiaires initiant le dépôt de nickel.

IV.3. NUCLEATION ET CROISSANCE DE GERMES DE NICKEL SUR CARBONE VITREUX

Ce dernier point de notre étude expérimentale a été abordé avec deux objectifs principaux. D'une part vérifier les résultats obtenus dans les mêmes conditions par M.Y. ABYANEH (1980, 1981) : à partir de seules considérations cinétiques cet auteur a proposé un modèle de croissance rendant bien compte de la forme des TCTP expérimentalement obtenues, mais il a été pour cela conduit à faire des hypothèses tout à fait discutables ainsi que

nous l'avons déjà souligné au premier chapitre (cf. § I, 2,2,6).

D'autre part tenter d'apporter quelques lumières sur la façon dont s'organise la texture des dépôts épais à partir des premiers germes déposés : selon un important travail maintenant classique (N.A. PANGAROV, 1965) la texture doit résulter en effet de l'orientation initiale préférentielle des premiers germes bidimensionnels formés sur un substrat inerte et cette orientation ne doit dépendre que de la surtension cathodique. Nous vérifierons donc si, en fonction de la surtension, le type de germes de nickel formés évolue conformément à de telles prévisions.

IV.3.1. Etude des transitoires

IV.3.1.1. Allure générale et reproductibilité des TCTP

Bien que les paramètres de notre étude, le potentiel cathodique E et le pH de la solution de Watts, soient définis avec précision, nous avons d'abord constaté une grande dispersion des transitoires obtenues selon l'état de surface de l'électrode de travail en carbone vitreux. C'est pourquoi nous avons élaboré le protocole de préparation très précis décrit au chapitre II (§ II.3). En dépit de ces précautions on observe toujours une dispersion, ainsi qu'en témoignent les TCTP de la Fig. 14bis obtenues en appliquant le même potentiel ($E = -960$ mV/ECS) durant le même temps (4 secondes) à une série d'électrodes identiques, polies de la même façon, puis immergées dans la même solution de Watts (pH 3,5) sous le même potentiel de départ ($E_0 = 500$ mV/ECS), quelques dixièmes de seconde avant d'envoyer l'impulsion. On notera que toutes

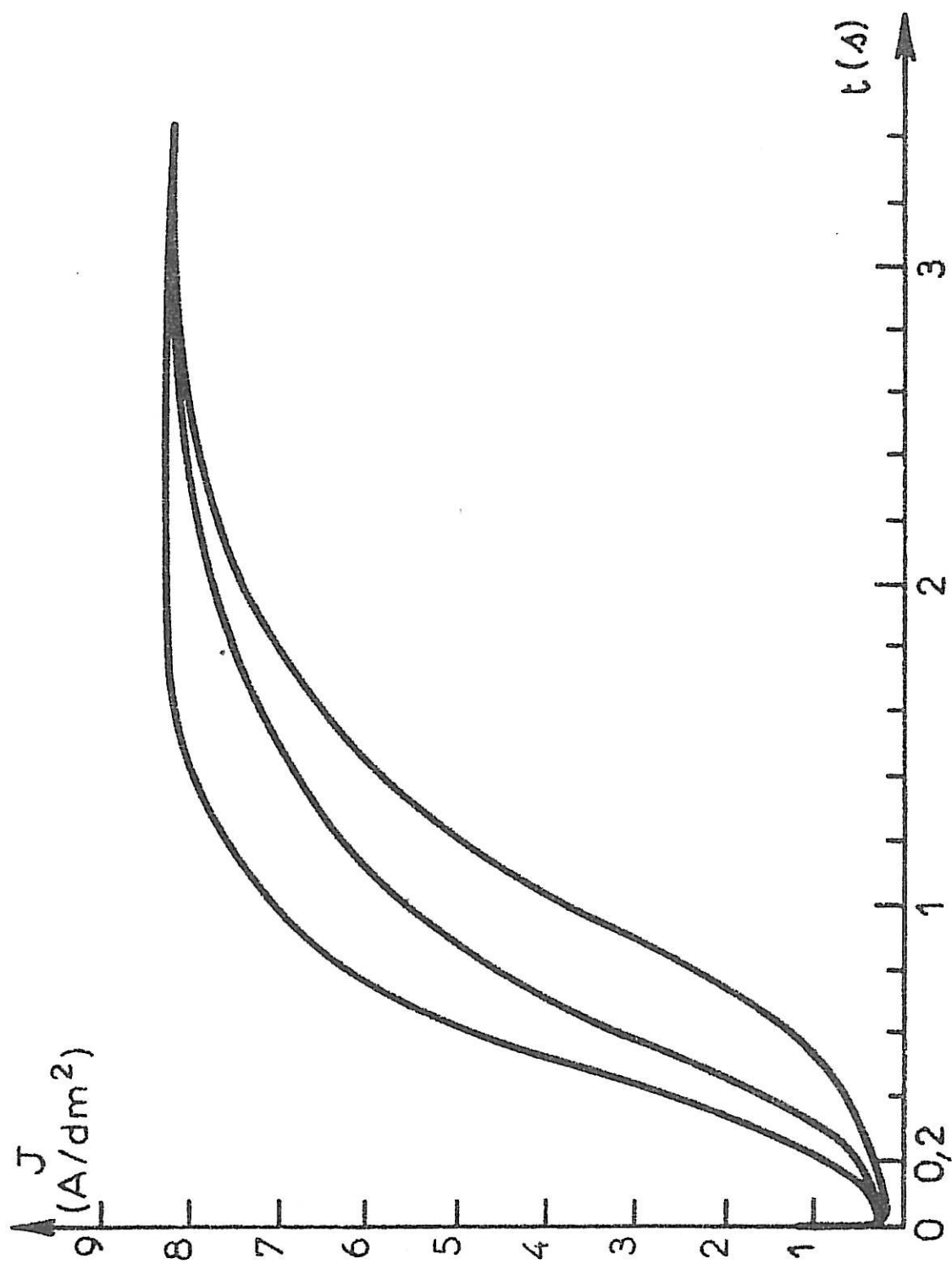


Fig 14 bis : Dispersion des TCTF obtenues dans les mêmes conditions de dépôt (pH 3,5 ; $E = -960 \text{ mV/ECS}$) sur des substrats de carbone vitreux identiques préparés suivant le même protocole.

ces courbes tendent, plus ou moins rapidement, vers le même courant stationnaire qui ne dépend que du potentiel E et, à un moindre degré, du pH de l'électrolyte.

On notera également que ces courbes conservent la même allure générale, reproduite sur la Fig. 14.

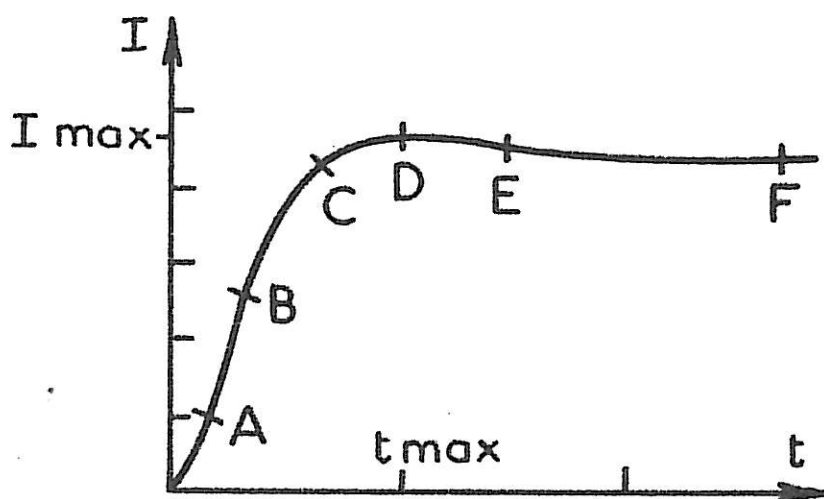


Fig 14 : Allure typique des TCTP pour une nucléation/croissance de germes de nickel sur carbone vitreux en solution de Watts.

La première partie montre une augmentation rapide du courant liée à la nucléation de germes 3D et à leur croissance consécutive. Puis le courant passe par un maximum $J_{\max}$ au bout d'un temps $t_{\max}$, avant de se stabiliser à sa valeur stationnaire, légèrement plus faible que $J_{\max}$. Nous montrerons que cette forme générale se conserve lorsque l'on fait varier soit le potentiel cathodique E soit le pH de la solution de Watts.

IV.3.1.2. Influence du potentiel cathodique et du pH sur les TCTP

La fig. 15 montre comment se modifie l'allure des transitoires lorsque pour un même pH (ici 3,7) le potentiel de l'impulsion devient moins cathodique. On constate qu'alors la valeur de $t_{\max}$ augmente cependant que celle de $J_{\max}$ diminue. Ces variations sont suffisamment nettes pour n'être plus masquées par la dispersion soulignée au paragraphe précédent.

Il n'en va pas de même pour l'influence du pH qui semble beaucoup moins décisive, c'est pourquoi nous avons dû nous placer à deux pH très différents de manière à pouvoir tout de même la mettre en relief. La Fig. 16a montre l'allure de la TCTP obtenue à pH 5 et pour un potentiel cathodique de $E = -960$ mV/ECS. Dans de telles conditions le rendement faradique est proche de l'unité (M. JOUSSELIN, 1981) et nous donnons donc la courbe expérimentale telle quelle. Pour la Fig. 16 b par contre, relative à la TCTP obtenue à un pH de 0,5 au même potentiel, nous savons que la réaction prépondérante n'est plus le dépôt métallique mais la décharge de l'hydrogène (J. AMBLARD, 1977), aussi avons-nous dû corriger la courbe expérimentale du rendement faradique, estimé à 30 %. On constate alors en comparant ces deux courbes que, d'une part la densité de courant est d'autant moins élevée que l'électrolyte est acide et que, d'autre part, le temps $t_{\max}$ devient plus important.

IV.3.2. Corrélation cinétique/structure

Instruits par l'expérience de la croissance épitaxiale du nickel, nous savons que pour interpréter correc-

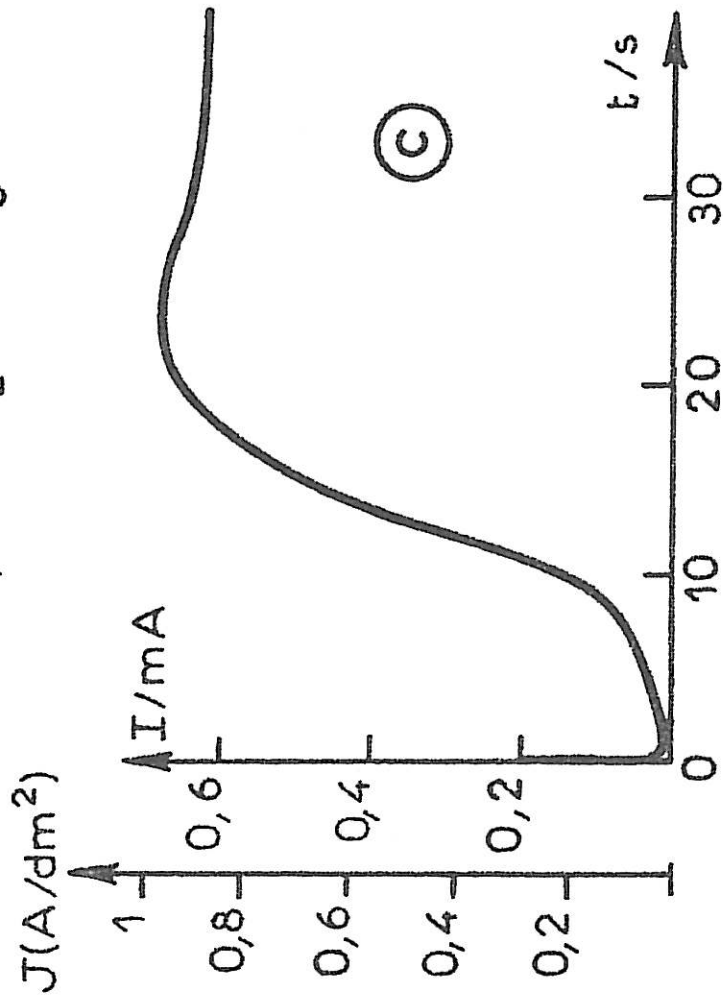
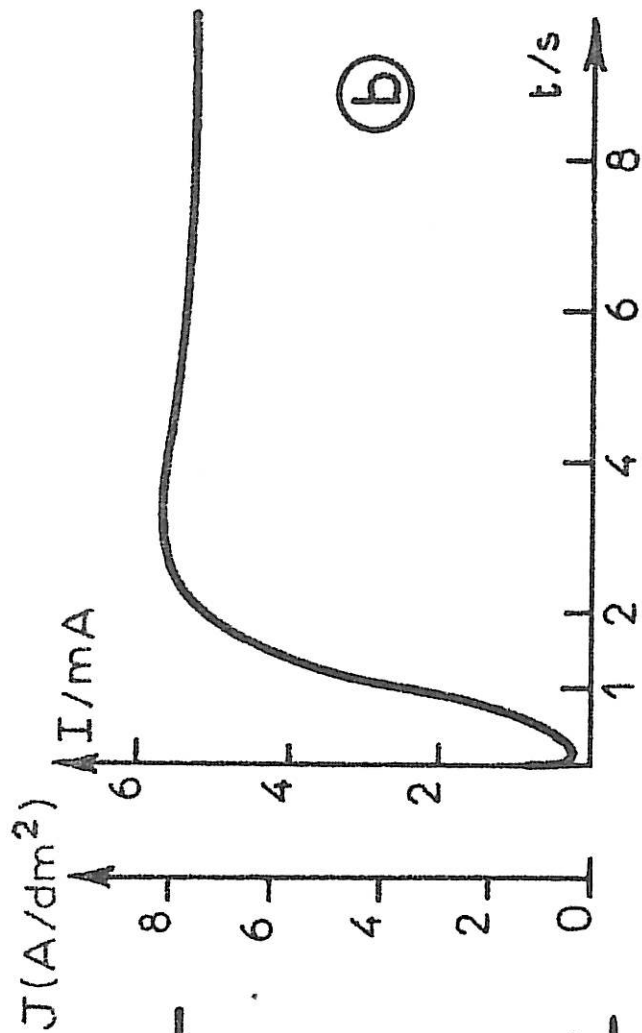
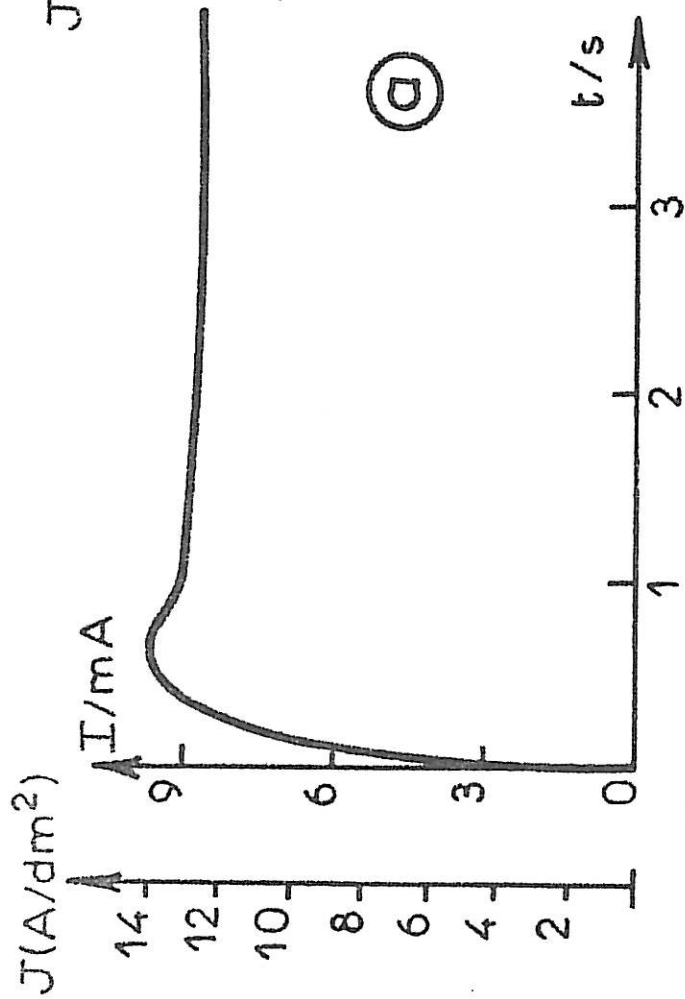


Fig 15 : Modification des TCTP à pH constant = 3,7
selon le potentiel cathodique appliqué :

a -	E = - 1180 mV/ECS
b -	E = - 960 mV/ECS
c -	E = - 800 mV/ECS

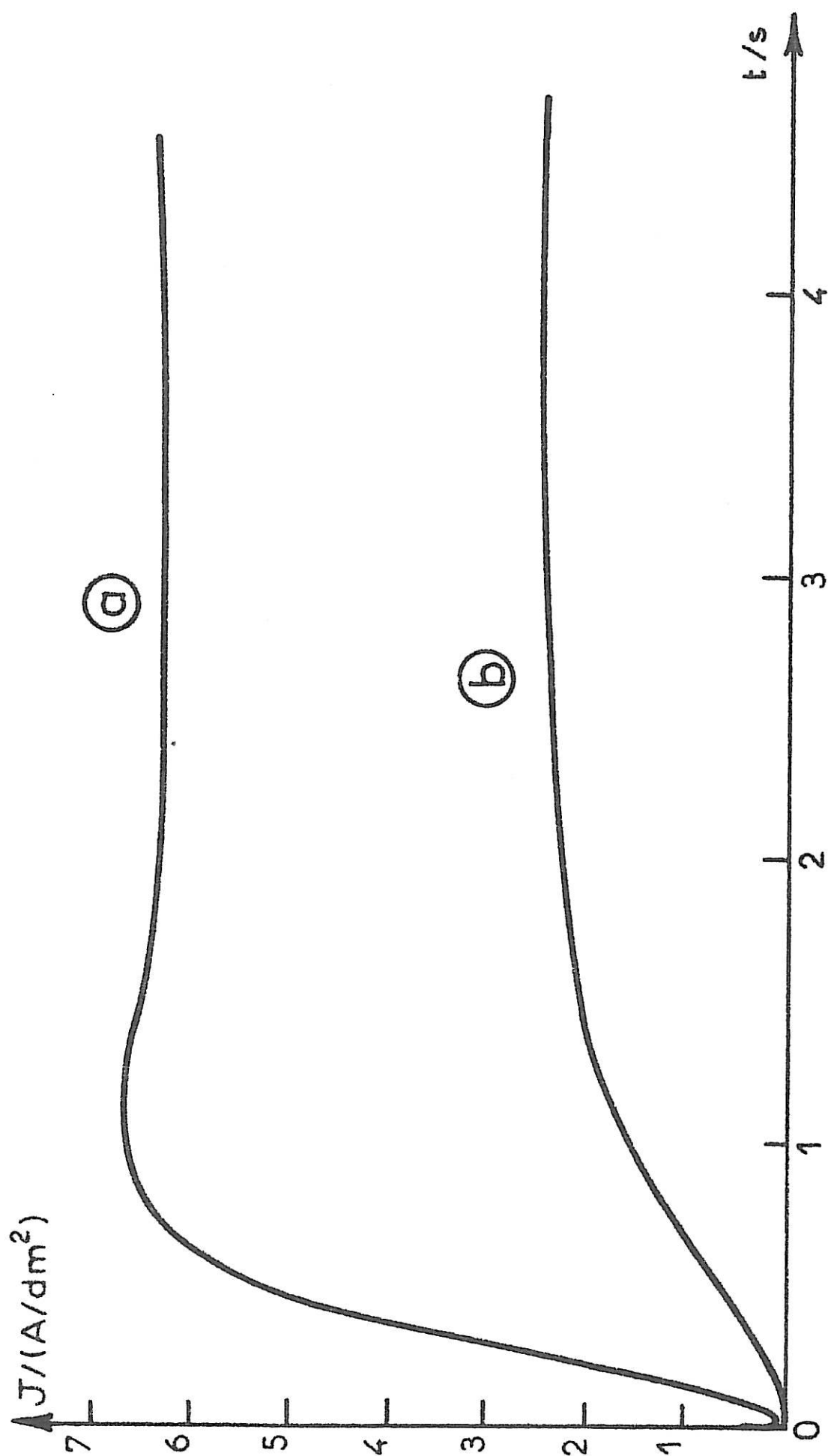


Fig 16 : Modification des TCTP lors d'une acidification de l'électrolyte pour un même potentiel cathodique $E = -960 \text{ mV/ECS}$. Courbes corrigées du rendement faradique.

a - $\text{pH} = 5$
 b - $\text{pH} = 0,5$.

tement la forme des TCTP il nous faut acquérir des informations d'ordre structural. C'est pourquoi nous avons suivi l'évolution de la nucléation et de la croissance des cristallites de nickel par microscopie électronique à transmission (TEM). Ces observations nous ont permis d'associer à chaque partie de la transitoire (points A, B, C, D de la Fig. 14) la micrographie correspondante, mettant ainsi en évidence les différentes étapes de nucléation/croissance. Ainsi les 4 premières micrographies (a, b, c, d) de la planche 5 sont relatives à des dépôts obtenus, pour des durées différentes, au même potentiel cathodique ($E = - 960 \text{ mV/ECS}$) dans la même solution de Watts à pH 0,5. Ces photos prises au même grandissement sont directement comparables. Pour une durée d'électrolyse d'une seconde (point A de la Fig. 14, photo a de la planche 5), le dépôt est constitué de cristallites 3 D répartis de façon aléatoire sur la surface de carbone, avec une densité $N_0 \approx 50$ germes par micron carré et un diamètre moyen d'environ 500 Å. La faible dispersion des diamètres évoque plutôt une nucléation instantanée.

Après deux secondes (point B Fig. 14, photo b, planche 5) le diamètre moyen des cristallites a doublé, amenant certains germes nés très proches les uns des autres à un début de coalescence. Ce phénomène s'amplifie au bout de 4 secondes (point C fig. 14, photo c planche 5) où il devient difficile de définir avec précision le contour d'un germe. Le diamètre moyen atteint alors $0,14 \mu\text{m}$. L'étape suivante correspond au maximum de la transitoire (point D de la Fig. 14) et l'on constate que la majorité des germes a déjà coalescé (photo d de la planche 5). Au bout de six secondes le diamètre des germes est de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$. L'étape finale (point F de la Figure 14) correspond à un dépôt tout à fait compact tel que celui

- PLANCHE 5 -

ETAPES SUCCESSIVES DE LA CROISSANCE DE GERMES 3 D DE NICKEL
SUR CARBONE VITREUX. OBSERVATIONS AU TEM.

Les photos a, b, c, d, prises à la même échelle permettent de suivre l'évolution de la croissance de germes engendrés par une impulsion de - 960 mV/ECS en solution de Watts à pH 0,5.

a - Après une seconde (réplique extractive).

b - Après 2 s (double réplique).

c - Après 4 s (réplique extractive).

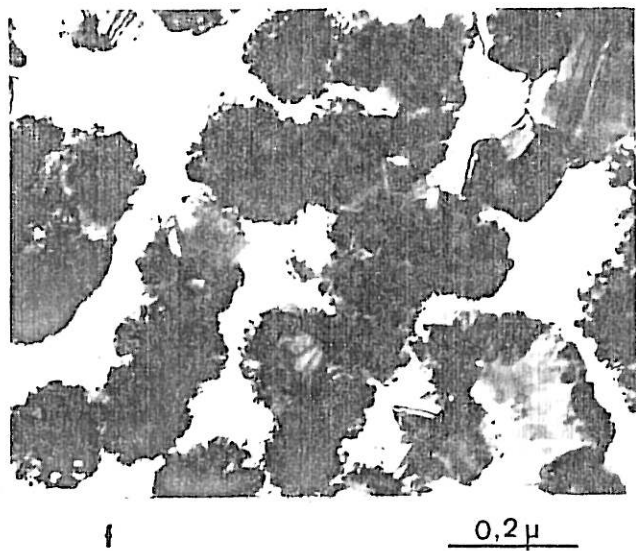
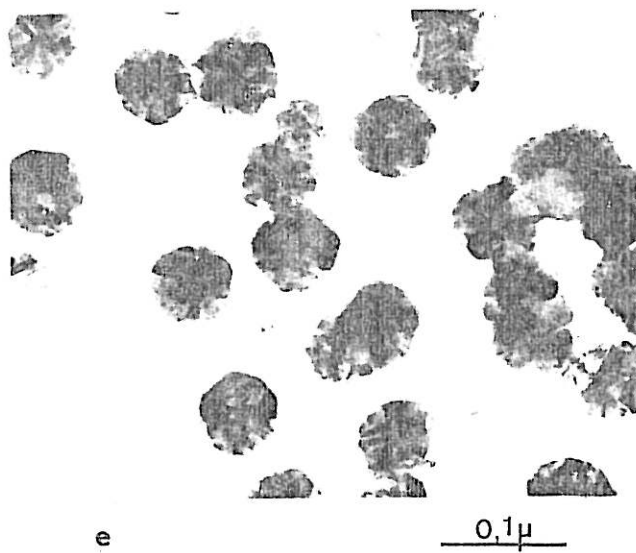
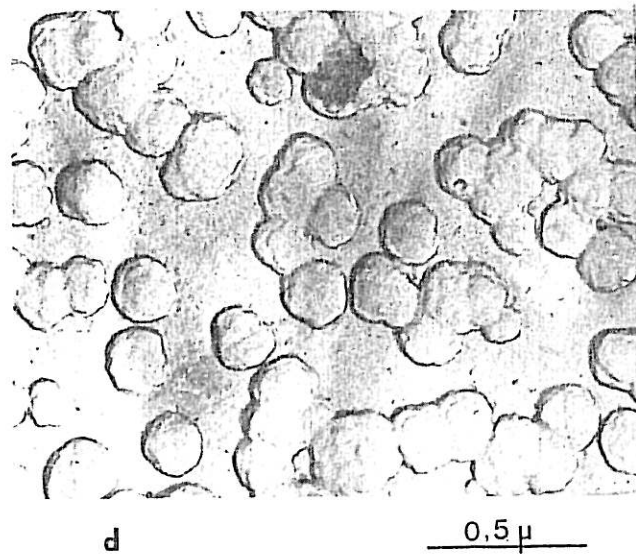
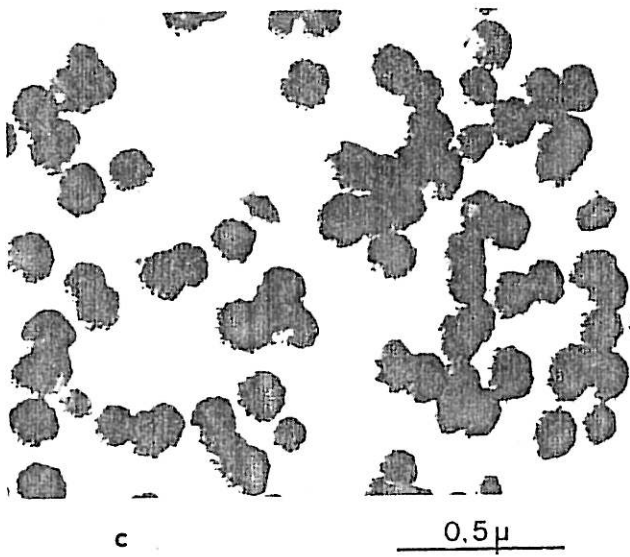
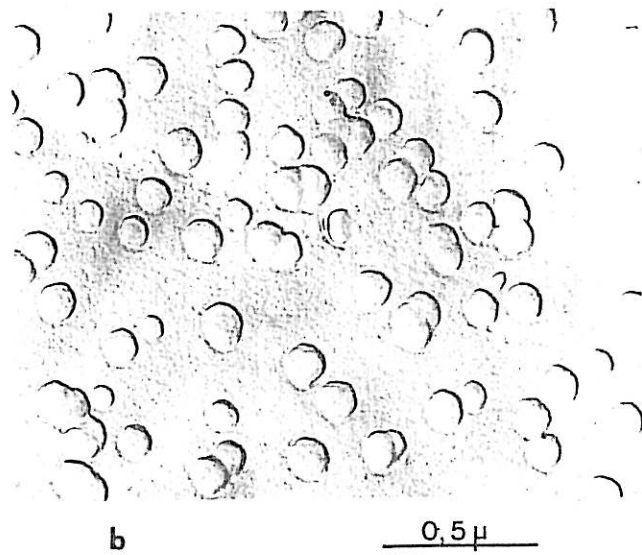
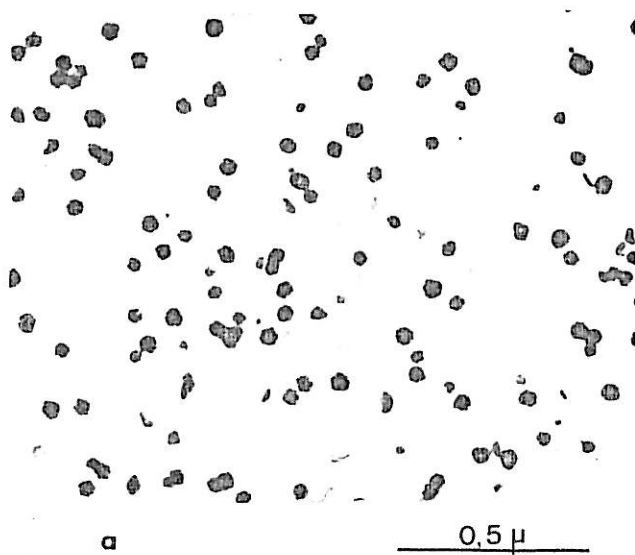
d - Après 6 s (double réplique).

Les photos e et f, obtenues à partir de répliques extractives, permettent d'accéder à des détails structuraux.

e - Après une seconde, les cristallites sont déjà tous maclés et présentent très souvent une structure radiale de type icosaédrique.

f - Au moment de la coalescence ($t \sim 4$ s), la multiplication des maclages confère à chaque cristallite un caractère quasiment polycristallin.

PLANCHE 5



présenté sur la micrographie d de la planche 6 ; il n'est plus possible alors de distinguer chacun des cristallites à l'origine du dépôt.

Ainsi l'observation simultanée des TCTP et des micrographies électroniques nous a permis de noter la coïncidence entre le passage du courant par un maximum sur la transitoire avec le moment où la majorité des germes formés arrive à coalescence. Ce point sera décisif pour l'élaboration du modèle de croissance que nous donnons ci-après.

IV.3.3. Evolution structurale du dépôt. Origine des textures

L'observation détaillée de la morphologie des plus petits cristallites impose deux premières évidences claires, toutes deux en contradiction avec les hypothèses de N.A. PANGAROV (1965) : les germes initiaux sont tridimensionnels et ne présentent pas d'orientation préférentielle. On notera sur la micrographie a de la planche 6 le contour quasiment hémisphérique des cristallites, observable ici grâce à la courbure de la réplique extractive. On notera également que la micrographie b de la même planche rassemble trois germes hémisphériques suffisamment éloignés les uns des autres pour permettre leur identification par microdiffraction localisée : le germe en bas à gauche est monocristallin avec une orientation $[111]$ parfaite, celui du milieu est un $[110]$ maclé et celui de droite a une orientation proche de $[100]$. De nombreux autres germes présentent des structures complexes multimaclées laissant parfois apparaître des pseudosymétries pentagonales (photo e planche 5) et ces structures se compliquent davan-

tage encore par maclages successifs (photo f planche 5), jusqu'à conférer à chaque cristallite une structure quasiment polycristalline désorientée. Au moment où le dépôt est parfaitement compact la diffraction tangentielle ne permet pas de déceler une quelconque orientation préférentielle (diffraction e planche 6), alors qu'un dépôt nettement plus épais (15 μm) manifeste très clairement une texture, ici $\langle 211 \rangle$ (photo f planche 6). L'ensemble de ces observations montre que l'origine de la texture des dépôts épais n'est en aucun cas le résultat d'une compétition au niveau de la nucléation, mais qu'elle doit résulter plutôt d'une compétition de croissance s'exerçant entre les différents cristallites constituant les dépôts compacts. Ainsi peut-on déjà reconnaître parmi les cristallites constituant le dépôt de la micrographie d, planche 6, certaines structures caractéristiques déjà observées dans les dépôts texturés plus épais. De tels cristallites en position de croissance favorable finissent par envahir le dépôt tout entier. On a ainsi confirmation de l'hypothèse sur l'origine des texture avancée par J. AMBLARD ces dernières années (1977, 1978, 1979).

Enfin, la comparaison des micrographies c des planches 5 et 6 illustre l'effet du pH sur le taux de nucléation. Ces dépôts ont été obtenus avec la même impulsion potentiostatique ($E = -960 \text{ mV/ECS}$, durée 4 s.) à des pH respectifs de 0,5 et 5. On constate que le dépôt préparé à pH 5 correspond à un état quasi compact alors que celui obtenu en milieu plus acide n'est pas encore entièrement coalescé. L'effet global exercé par le pH s'apparente donc à un effet de surtension : une acidification de l'électrolyte équivaut à imposer à l'électrode un potentiel moins cathodique.

- PLANCHE 6 -

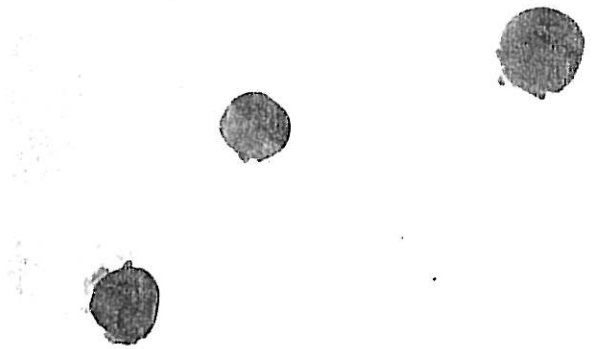
- a - Profil hémisphérique de germes de nickel engendrés sur carbone vitreux.
- b - Trois germes 3 D d'orientations différentes, suffisamment éloignés pour permettre leur identification par microdiffraction. Il n'y a donc pas, à potentiel donné ($E = -960$ mV), de nucléation préférentielle.
- c - Effet du pH sur le taux de nucléation. Ce dépôt, obtenu à pH 5 avec la même impulsion potentiostatique que celui de la micrographie c de la planche 5, montre un état de coalescence beaucoup plus avancé.
- d - Dépôt tout à fait compact obtenu à pH 4,3 avec une impulsion ($E = -960$ mV, $t = 6$ s). Sans qu'il y ait encore de texture décelable par diffraction, on notera que certains cristallites présentent déjà les structures caractéristiques observables dans les dépôts épais texturés.
- e - La diffraction tangentielle d'un dépôt compact (pH 4,8 ; $E = -1010$ mV/ECS ; $t = 2$ s) ne permet pas de déceler une quelconque orientation préférentielle. L'épaisseur du dépôt est proche de 300 Å.
- f - Diffraction tangentielle d'un dépôt de nickel beaucoup plus épais (~ 15 µm) présentant une texture $\langle 211 \rangle$.

PLANCHE 6



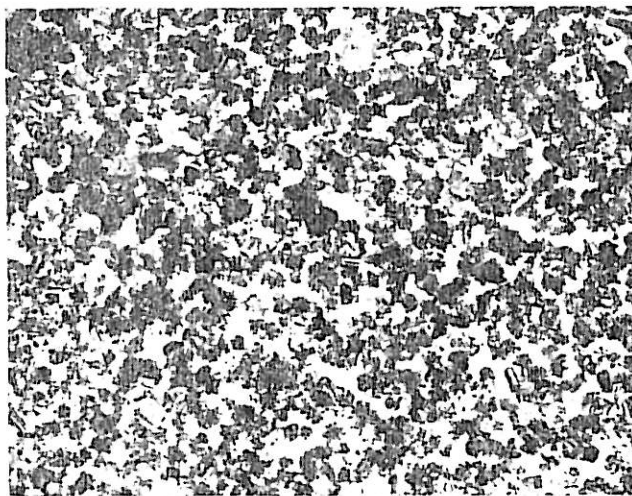
a

0.2 μ



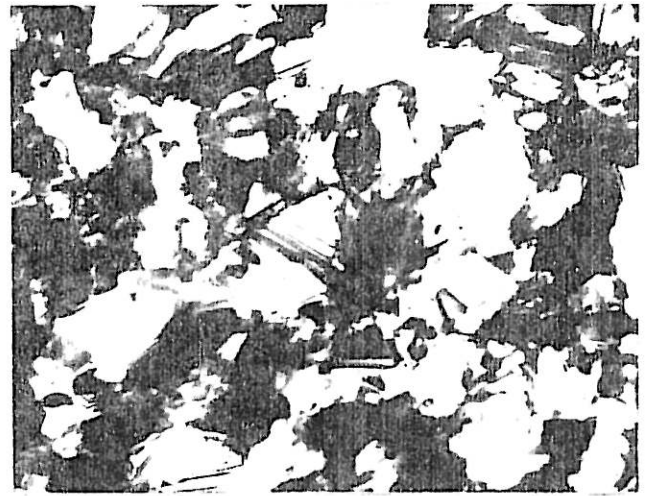
b

0.1 μ



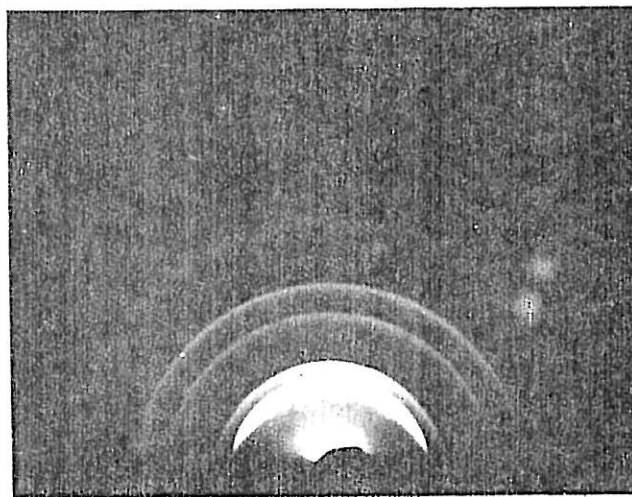
c

0.2 μ

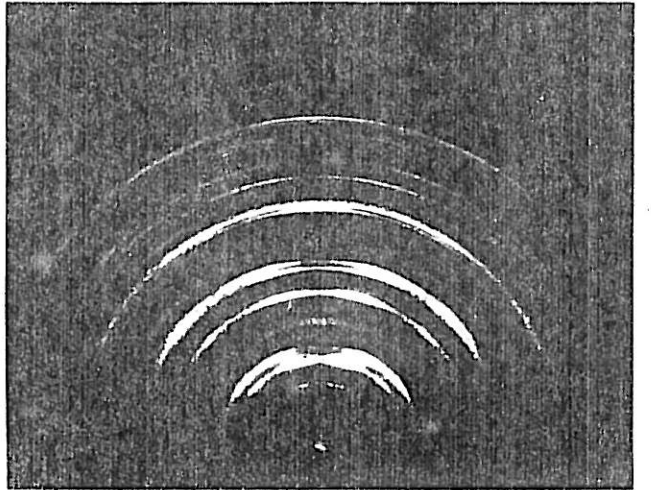


d

0.1 μ



e



f

IV.3.4. Critique du modèle d'Abyaneh. Elaboration d'un autre modèle.

Bien que nos résultats cinétiques confirment pleinement les résultats présentés par M.Y. ABYANEH (1980, 1981) en ce que nous obtenons les mêmes allures de transitoires pour la nucléation/croissance de germes de nickel sur carbone vitreux, les résultats de nos investigations structurales prouvent que les deux hypothèses sur lesquelles cet auteur fonde son modèle de croissance sont totalement erronées : les cristallites de nickel en cours de croissance n'ont pas une forme conique mais plutôt hémisphérique. En outre nous n'avons trouvé nulle évidence de l'existence d'un processus de mort (death) et renaissance (rebirth) des cristallites, tel que celui qu'invoque M.Y. ABYANEH pour rendre compte de l'existence d'un maximum de courant sur les transitoires. Il nous faut donc examiner à notre tour comment, compte tenu de nos observations structurales, il est possible de justifier l'existence de ce maximum.

Nous avons élaboré dans ce but un nouveau modèle dont l'idée essentielle repose sur la coalescence de cristallites tridimensionnels de forme hémisphérique, conformément au schéma de croissance présenté sur la Fig. 17. Les cristallites proviennent de la croissance radiale (vitesse V_r) de germes hémisphériques formés par nucléation instantanée et répartis aléatoirement sur la surface cathodique. Pour tenir compte de leur coalescence progressive, il suffit d'appliquer le théorème d'Avrami à chaque strate d'épaisseur dx située à la hauteur x . Dans ces conditions le courant sera proportionnel à la surface effective du nickel qui tend effectivement à diminuer une fois la coalescence achevée. Sa valeur est donnée par l'équation

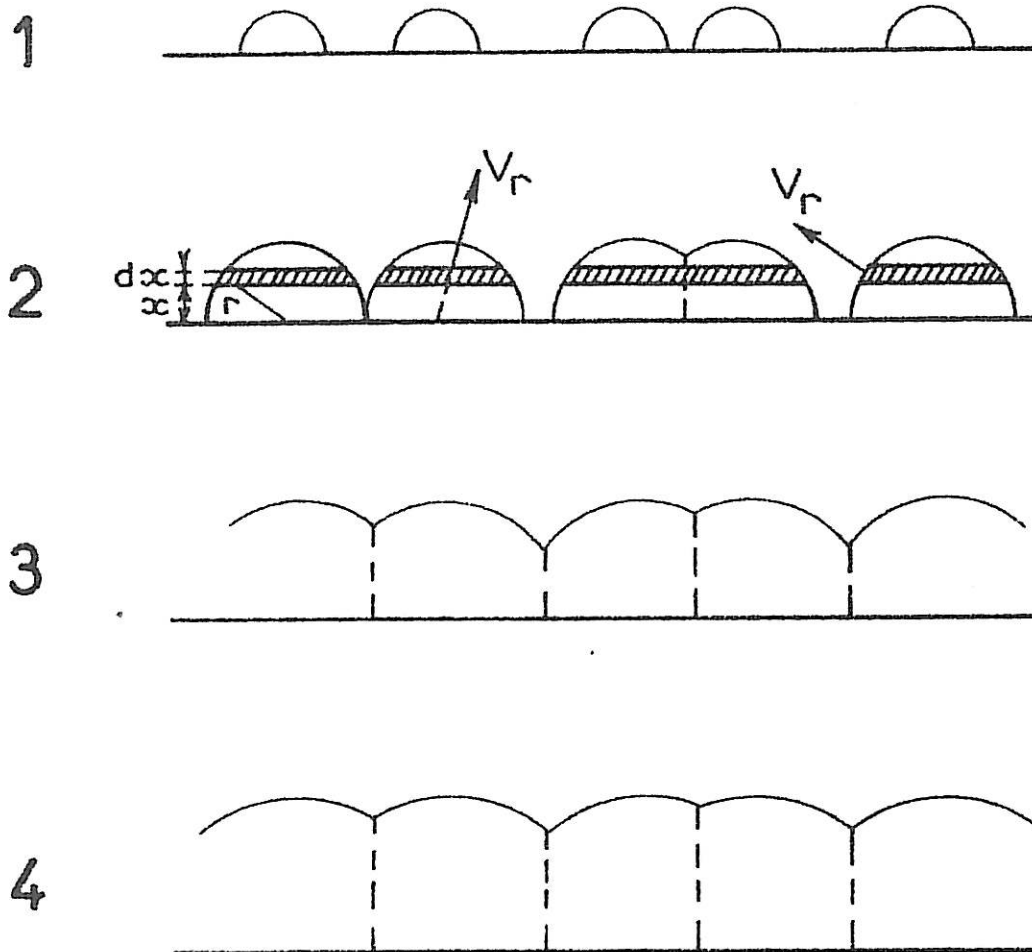


Fig. 17 : Modèle de croissance et coalescence de germes hémisphériques issus d'une nucléation instantanée et distribués en surface de façon aléatoire.

$$i = \frac{z F \rho}{M} \cdot \int_0^{V_r t} 2 \pi N_o V_r^2 t \exp \left[- \pi N_o (V_r^2 t^2 - h^2) \right] dh \quad (43)$$

conformément au calcul donné par R.D. ARMSTRONG (1966) en se fondant sur les mêmes hypothèses. Bien que non calculable sous forme analytique, cette intégrale peut être intégrée numériquement en y injectant les valeurs de N_o et V_r déterminées expérimentalement. Ainsi nous avons pu simuler la transitoire a de la Fig. 18 avec les valeurs numériques suivantes : $z = 2$; $M = 58,71 \text{ g}$; $\rho = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$; $N_o = 50.10^8 \text{ cm}^{-2}$ et $V_r = 25.10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$. La forme de la transitoire obtenue est tout à fait comparable à l'allure générale des TCTP expérimentales présentée sur la Fig.14, sauf que le maximum théorique est plus marqué que celui que nous obtenons effectivement. On peut penser que ceci provient de ce que l'hypothèse d'une nucléation instantanée n'est vraie qu'en première approximation et que le caractère plus ou moins progressif de la nucléation réelle a pour effet d'estomper le maximum de courant. On doit s'attendre d'ailleurs à ce que cette disparition du maximum soit encore plus nette aux potentiels faiblement cathodiques, lorsque la nucléation s'effectue de manière de plus en plus progressive.

Les courbes b et c de la Fig. 18 montrent comment évoluent les transitoires en fonction des paramètres N_o et V_r , c'est à dire grosso modo en fonction de l'état de surface du substrat et de la surtension. Si la densité superficielle des germes varie, mais que leur vitesse de croissance reste la même (courbe b), la coalescence intervient plus tard mais la valeur de $J_{\max}$ est inchangée. Ceci explique la dispersion de nos transitoires expérimentales illustrée par la Fig. 14 bis : suivant l'état de surface du substrat, le nombre de sites activés par la nuclé-

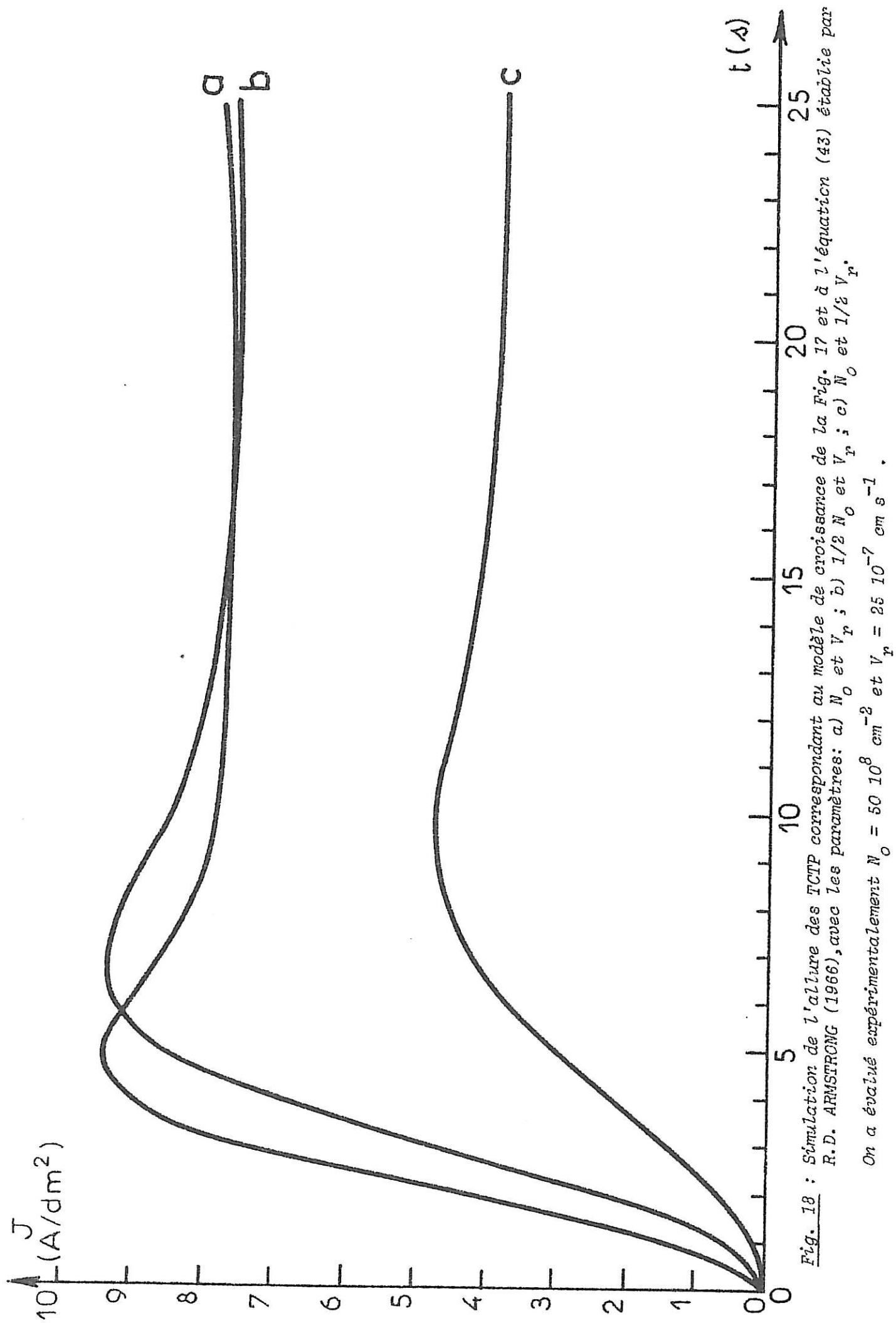


Fig. 18 : Simulation de l'allure des TCP correspondant au modèle de croissance de la Fig. 17 et à l'équation (43) établie par R. D. ARMSTRONG (1966), avec les paramètres: a) N_0 et V_r ; b) $1/2 N_0$ et V_r ; c) N_0 et $1/2 V_r$.

On a évalué expérimentalement $N_0 = 50 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ et $V_r = 25 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$.

tion diffère mais le potentiel cathodique impose une même vitesse de croissance. Par contre si le potentiel cathodique varie, et avec lui V_r , on aura des valeurs différentes de $J_{\max}$ et du courant stationnaire, même si la densité de germes est initialement la même : c'est le cas de la courbe c, où la valeur de N_0 est la même que pour la courbe a, mais où la vitesse de croissance est divisée par deux. On constate alors à la fois un temps plus long pour la coalescence et une valeur moitié plus faible pour $J_{\max}$. C'est conforme à ce que l'on observe expérimentalement, soit lors d'une acidification de l'électrolyte, soit lors de l'emploi d'une surtension plus faiblement cathodique.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail nous a permis d'apporter un certain nombre d'éléments concernant la manière dont procède l'électrocristallisation des métaux dans deux cas aussi différents que celui du nickel et celui de l'argent . Soulignons-en d'abord les traits communs avant d'en détailler les nombreuses différences.

La première étape du processus d'électro-cristallisation consiste , sauf cas très particulier , par une nucléation tridimensionnelle d'agrégats métalliques présentant soit déjà la structure cristalline C.F.C. du matériau massif , soit une structure non-cristalline du type décaédrique ou ico-saédrique caractérisée par la présence d'un ou plusieurs axes de pseudo-symétrie d'ordre cinq . Dans ce dernier cas , les agrégats dégénèrent au cours de la croissance ultérieure en édifices cristallins C.F.C. mais multimaclés de telle sorte que l'arrangement des plans de macle conserve le souvenir de leur structure d'origine . Ces agrégats sont plus nombreux à surtension cathodique élevée et donc prépondérants dans le cas du nickel .

A l'échelle des temps nécessaires pour visualiser les premiers cristallites (quelques 10 ms dans le cas de l'argent , quelques secondes dans le cas du nickel) on peut considérer la nucléation comme plutôt progressive dans le cas de l'argent et plutôt instantanée dans celui du nickel . On notera que dans ce dernier cas la conclusion est d'autant plus vraie que la surtension est plus élevée et qu'aux plus faibles surtensions la nucléation tend à devenir progressive .

Dans le cas particulier où le substrat est un monocristal convenablement poli la croissance démarre directement sans nucléation préalable par simple réactivation des défauts superficiels tels que gradins mono ou polyatomiques , émergences de dislocations-vis , etc... Ceci n'est vrai que dans

la mesure où le monocristal support présente effectivement en surface une structure monocristalline non altérée par les traitements mécaniques (écrouissage) ou chimiques (contamination) qu'il a subi avant la cristallisation. Toute altération se traduit par une nucléation tridimensionnelle locale et entraîne donc la perte de l'épitaxie. Mais là ne réside pas la seule cause possible de la perte d'épitaxie : celle-ci peut également résulter du processus électrochimique lui-même, en particulier dans le cas où le dépôt métallique s'accompagne d'une réaction secondaire d'électrode qui est bien souvent la réduction cathodique de l'hydrogène. Cette réaction secondaire implique l'adsorption d'espèces chimiques étrangères au dépôt métallique, conférant aux sites où elle s'effectue un caractère localement inerte et, par suite, peut favoriser une nucléation tridimensionnelle en moindre relation d'ordre avec le substrat. On peut voir là une des raisons essentielles de ce que l'épitaxie sur nickel est comparativement plus difficile que la poursuite de la croissance monocristalline de l'argent.

C'est cependant au cours de l'étape ultérieure de croissance des premiers germes 3D formés sur le substrat que réside la différence de comportement la plus nette entre le nickel et l'argent. La réaction de transfert rapide des ions Ag^+ fait que ceux-ci sont déchargés et incorporés dès qu'ils parviennent à l'interface, d'où une cinétique de croissance régie par la diffusion radiale autour des premiers germes formés. C'est l'existence de cette zone de diffusion qui explique celle des zones interdites pour la nucléation que nous avons pu mettre en évidence grâce à la technique de double impulsion : il n'y a pas, ou pratiquement pas, de renucléation possible au voisinage des cristallites d'argent en cours de croissance. On rend compte de ce fait également de la structure non-compacte des dépôts métalliques à cinétique de transfert rapide, la seule coalescence possible étant celle des zones de diffusion. Notons toutefois qu'il reste possible d'obtenir des dépôts compacts

d'argent , précisément en ralentissant suffisamment la réaction de transfert de telle sorte que la diffusion ne soit plus l'étape limitant le processus . On obtient généralement ce ralentissement en utilisant un sel complexe (cyanure , tartrate...) dont la lente dissociation contrôle alors le processus de dépôt métallique .

Le cas du nickel se présente d'emblée de manière différente du fait de sa très lente réaction de transfert . Cette lenteur s'explique sans doute par l'exceptionnelle stabilité des aquocomplexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ en solution et par le fait que leur décharge doit s'effectuer par étapes impliquant entre autres des intermédiaires adsorbés monovalents (M. JOUSSELIN , 1981) . On remarquera que de tels intermédiaires , très lents à former sur la surface cathodique , se comportent ensuite comme catalyseurs de l'électrocristallisation du nickel et l'on ne manquera pas de rapprocher ce fait de la structure radiale des germes à structure icosaédrique initiant le dépôt de nickel sur support inerte (ou même sur support monocristallin contaminé) . On notera également l'importance des phénomènes de maclage lors de la dégénérescence polycristalline de ces premiers cristallites avant même qu'ils n'en viennent à coalescer: la complexité croissante des édifices cristallins de nickel , par comparaison à la relative simplicité des cristallites d'argent même aux très grandes dimensions (10 μm) doit sans doute être reliée à la réaction concurrente de décharge des ions H^+ . On peut imaginer que cette réaction concurrente s'effectue plus volontiers sur les plans de type (111) , d'où une épitaxie beaucoup plus difficile sur ces mêmes plans et d'où , en revanche , une probabilité de maclage bien plus importante .

Au total l'électrocristallisation du nickel paraît relever d'un processus bien plus complexe que celle de l'argent . Ceci se traduit , non seulement au niveau structural, mais encore sur l'allure des transitoires que l'on peut enregistrer dans l'un et l'autre cas . On a vu que cette allure reflète assez fidèlement les événements structuraux dans l'exemple de l'argent , à tous égards plus aisément modélisable . Mais il n'en va plus du tout de même pour le nickel puisque , dans le cas le plus simple a priori , celui de la croissance monocristalline sans nucléation ,

la forme des transitoires dans les premières secondes dépend surtout d'un phénomène non directement lié à l'évolution de la structure et que nous avons pour notre part attribué à l'adsorption lente d'un intermédiaire de réaction . Il restera à décrire en détail en quoi cette adsorption est sensible à la structure du substrat et si l'intermédiaire formé est bien le même sur les trois plans réticulaires considérés .

L'exemple du nickel est donc celui qui illustre le mieux l'intérêt de la corrélation cinétique/structure que nous nous sommes donné comme principal outil de travail . Mais c'est curieusement dans le cas beaucoup plus simple de la nucléation/croissance du nickel sur carbone vitreux que cet outil a apporté le plus de fruits: l'examen parallèle de la forme des transitoires et de la structure des cristallites nous a en effet permis d'invalider définitivement le modèle de croissance établi récemment par M.Y. ABYANEH (1980 , 1981) , à partir de résultats purement cinétiques . A l'encontre de cet auteur qui attribue l'existence d'un maximum sur les transitoires à l'interruption de la croissance (death) de cristallites en forme de cônes puis à une renucléation (rebirth) , nous avons pu établir que ce même maximum traduisait simplement la coalescence de cristallites hémishériques répartis de façon aléatoire sur la surface cathodique . Un modèle très simple fondé sur l'hypothèse d'une nucléation tridimensionnelle hémisphérique instantanée nous a permis de simuler correctement la forme des transitoires . Mais dans la mesure où le maximum de courant sur certaines courbes expérimentales est plus estompé que sur les courbes simulées , nous devons à l'avenir tenir compte du caractère progressif que peut alors présenter la nucléation .

Enfin l'examen structural attentif des cristallites de nickel , à la fois en microscopie et diffraction électroniques nous a permis de rejeter radicalement l'hypothèse avancée par N.A. PANGAROV (1965) pour expliquer la formation des textures dans les dépôts épais de nickel . Selon cet auteur l'orientation s'impose , dès l'étape de nucléation , par la formation préférentielle de germes bidimensionnels particuliers dont l'orientation dépend seulement de la surtension cathodique . Or

nous avons vu que la nucléation est toujours tridimensionnelle et qu'elle ne conduit même pas à des germes possédant la même orientation. De plus , de très nombreux germes 3D possèdent une structure de type icosaédrique ou dodécaédrique qui n'est en aucune façon prise en compte dans la théorie citée . Il reste donc à expliquer comment selon nous , se forment les textures . Aucun indice d'orientation préférentielle n'apparaît avant la coalescence des premiers cristallites , au contraire tout indique une tendance croissante à la polycristallinité . C'est donc que la texture des dépôts épais résulte d'une compétition de croissance favorisant certains types de cristallites au détriment des autres: il suffit en effet d'un très faible écart dans la cinétique de croissance des différents cristallites pour voir s'imposer aux plus grandes épaisseurs (quelques microns) ceux dont la croissance est la moins inhibée . Quant au facteur qui règle quel type de cristallites se trouve ainsi favorisé suivant les conditions d'électrolyse (pH de l'électrolyte , surtension) , il est à rechercher du côté de l'interaction des différents espèces chimiques présentes à l'interface avec les différents types de faciès que présentent les nombreux cristallites de nickel en cours de croissance .

B I B L I O G R A P H I E

M.Y. ABYANEH

Ph. D., Université de Southampton (1980).

M.Y. ABYANEH et M. FLEISCHMANN

J. Electroanal. Chem., 119 (1981) 187, 197.

J. AMBLARD, M. FROMENT et N. SPYRELLIS

Surf. Technol., 5 (1977) 205.

J. AMBLARD et M. FROMENT

Faraday Disc. Chem. Soc., Faraday Symposium 12 (1978) 136.

J. AMBLARD, I. EPELBOIN, M. FROMENT et G. MAURIN

J. Appl. Electrochem., 9 (1979) 233.

J. AMBLARD, M. FROMENT, G. MAURIN et E. TREVISAN-PIKACZ

Comm. à la 32e réunion de l'I.S.E., Dubrovnik (sept. 1981).

R.D. ARMSTRONG, M. FLEISCHMANN et H.R. THIRSK

J. Electroanal. Chem., 11 (1966) 208.

R. BECKER et W. DÖRING

Ann. Phys., 24 (1935) 719.

A. BEWICK, M. FLEISCHMANN et H.R. THIRSK

Trans. Far. Soc., 58 (1962) 2200.

E. BUDEVSKI, V. BOSTANOV, T. VITANOV, Z. STOINOV, A. KOTZEVA et R. KAISCHEV

Electrochimica Acta, 11 (1966) 1697.

C. CACHET, M. FROMENT, M. KEDDAM et R. WIART

Electrochimica Acta, 21 (1976) 879.

P. DELAHAY

"New instrumental methods in Electrochemistry", Interscience, New York (1954).

J. FARGE, M.F. de FERAUDY, B. RAOULT et G. TORCHET

J. Physique, Coll. C2, 36 (1975)

J.P.G. FARR et A.J.S. Mc NEIL

Faraday Disc. Chem. Soc., Faraday Symposium 12 (1978) 145.

A. FICK

Pogg. Ann., 94 (1855) 59.

M. FLEISCHMANN et H.R. THIRSK
Electrochimica Acta, 1 (1959) 146.

M. FLEISCHMANN et H.R. THIRSK
"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Paul Delahay
Ed., Interscience, New-York, 3 (1963) 123.

M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN
Métaux, Corrosion, Industrie, n° 536 (1970) 123.

M. FROMENT et J. THEVENIN
Electrodep. Surf. Treatment, 2 (1973/74) 355.

E. et M. GILLET
J. Cryst. Growth, 13-14 (1972) 212.

G.A. GUNAWARDENA
Ph. D., Université de Southampton (1976).

J.A. HARRISON
J. Electroanal. Chem., 18 (1968) 337.

J.A. HARRISON et H.R. THIRSK
J. Electroanal. Chem., 5 (1971) 68.

G.J. HILLS, J. THOMPSON et D.J. SCHIFFRIN
Electrochimica Acta, 19 (1974) 657.

M.R. HOARE et P. PAL
J. Cryst. Growth, 17 (1972) 77.

M. JOUSSELLIN
Thèse de 3e Cycle, Paris VI (1981).

A. JULG et M. BOURG
Surf. Sci., 34 (1972) 709.

R. KAISCHEV et B. MUTAFTSCHIEV
Electrochimica Acta, 10 (1965) 643.

R. KAISCHEV, S. TOSCHEV et I. MARKOV
Acad. Bulg. des Sci., Comm. du Départ. de Chimie, 2 (1969) 463.

T. KOMODA
Jap. J. Ap. Phys., 37 (1968) 27.

I. MARKOV, A. BOYNOV et S. TOSCHEV
Electrochimica Acta, 18 (1973) 377.

G. MAURIN
Oberfläche-Surface, 11 (1970) 297, 309 et 12 (1971) 8, 24, 47, 54.

G. MAURIN et C. DIGARD

Métaux, Corrosion, Industrie, n^{os} 611-612 (1976) 613.

G. MAURIN et D. MERCIER

C.R. Acad. Sci. Paris, 282B (1976) 99.

G. MAURIN

"*Growth and Properties of Metal Clusters*", J. BOURDON Ed., Elsevier (1980) 101.

D. MERCIER et DIEP THE HUNG

Scripta Metallurgica, 13 (1979) 999.

F. PALMISANO, E. DESIMONI, L. SABBATINI et G. TORSI

J. Appl. Electrochem., 9 (1979) 517.

N.A. PANGAROV

J. Electroanal. Chem., 9 (1965) 70.

L. PERALDO BICELLI et B. RIVOLTA

Surf. Technol., 12 (1981) 361.

M. SANCHEZ

D.E.A., Paris VI (1979).

J. THEVENIN

Thèse, Paris VI (1974) n^o C.N.R.S. A.O. 10542.

S. TOSCHEV et I. MARKOV

Ber. Bunsenges. physik. Chem., 73 (1969) 184.

M. VOLMER

"*Die Kinetik der Phasenbildung*", Steinkopff, Dresden und Leipzig (1939).

R. WIART

Oberfläche-Surface, 9 (1968) 213, 241, 273.

R. WEIL

Comm. à la 158e réunion de l'Electrochem. Soc., Hollywood, Floride (oct. 1980) 993.