



HAL
open science

Sur la nucléation de l'argent par voie électrolytique. Etude des cristallites multimaclés

Claire Digard

► **To cite this version:**

Claire Digard. Sur la nucléation de l'argent par voie électrolytique. Etude des cristallites multimaclés. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1975. Français. NNT : . tel-04659541

HAL Id: tel-04659541

<https://hal.science/tel-04659541>

Submitted on 23 Jul 2024

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 Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE présentée
pour l'obtention du
DIPLOME de DOCTEUR de 3^{ème} CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Sciences Physiques
Mention : Sciences des Matériaux

Par Mademoiselle Claire DIGARD

Sujet de la Thèse : *Sur la nucléation de l'argent par
voie électrolytique.
Etude des cristallites multimaclés.*

Soutenue le 5/11/1975
Devant la Commission composée de

M. AUTHIER

Président

M. OUDAR

Examineur

M. FROMENT

"

M. MAURIN

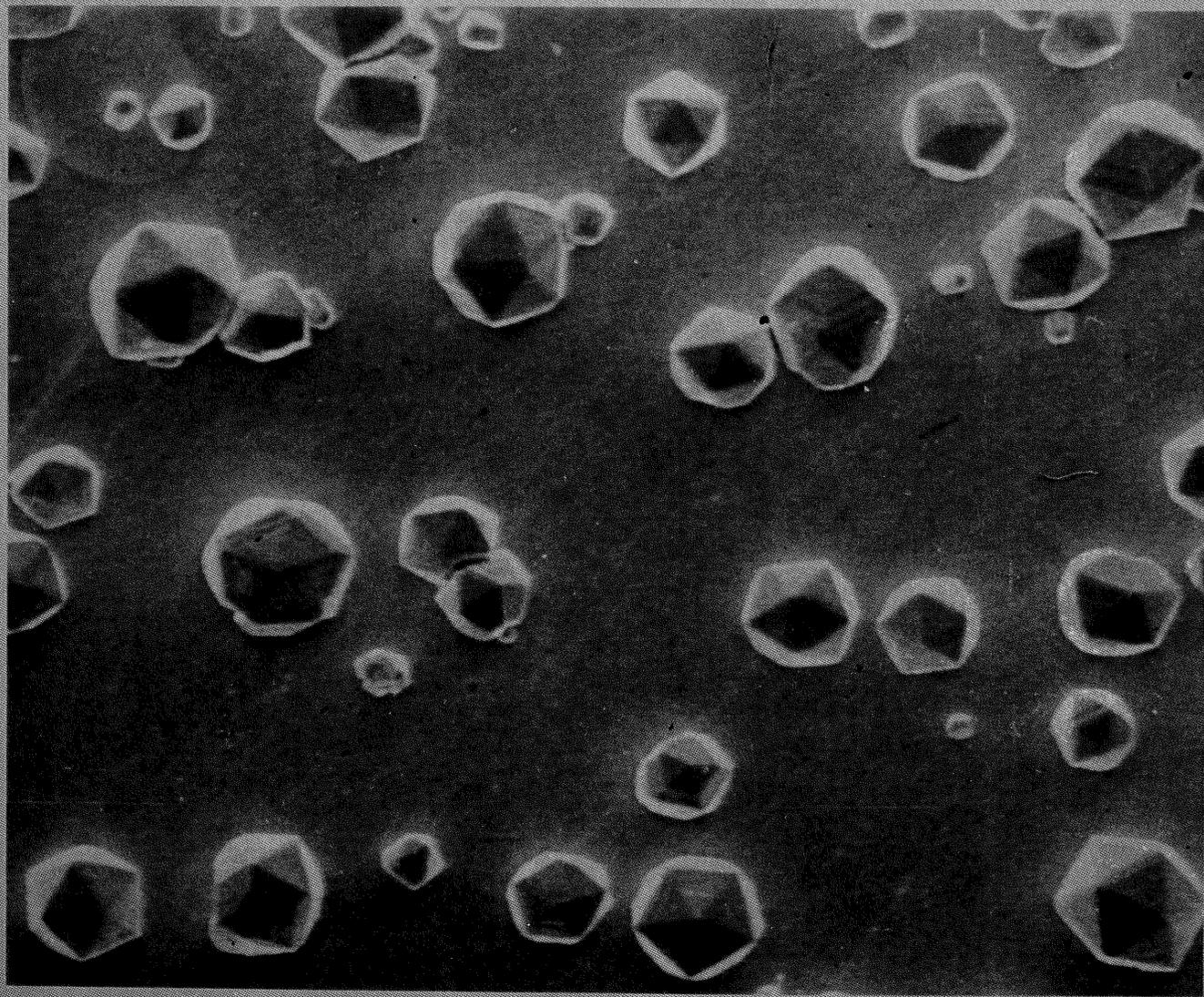
"

M. FARGE

Invité

SUR LA NUCLEATION DE L'ARGENT
PAR VOIE ELECTROLYTIQUE

ETUDE DE CRISTALLITES MULTIMACLES



(G x 750)

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur Le Professeur A. AUTHIER du Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de l'Université Pierre et Marie Curie qui m'a enseigné la Cristallographie et m'a accepté dans le 3ème cycle de Sciences des Matériaux.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université Pierre et Marie Curie et dirigé par Monsieur I. KPELBOIN. Je suis heureuse de lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

A Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a suivi mon travail avec une grande bienveillance, j'adresse mes vifs remerciements.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur G. MAURIN, Chargé de Recherche au C.N.R.S. qui m'a proposé ce sujet et m'a constamment guidé et encouragé dans mes recherches.

Ce travail a été effectué en collaboration avec Madame J. ROBERT, Chef de Travaux à l'Ecole de Physique et Chimie de la Ville de Paris. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance en particulier pour avoir su me faire bénéficier de sa compétence dans le domaine expérimental.

Je remercie également l'ensemble des chercheurs, techniciens et secrétaires du laboratoire pour leur aide et la sympathie dont ils m'ont entourée.

INTRODUCTION

Ce mémoire est consacré à l'étude de la nucléation de cristallites d'argent par un processus d'électrocristallisation, dans une solution aqueuse de nitrate d'argent.

On sait que les principales caractéristiques structurales des dépôts électrolytiques métalliques polycristallins sont le résultat de la compétition entre deux phénomènes : la nucléation par laquelle de nouveaux germes cristallins sont formés, et la croissance cristalline par laquelle les germes tendent à se développer à partir de l'apport continu des atomes fournis par le processus électrochimique de décharge des ions.

Le travail présenté dans ce mémoire a consisté à étudier le rôle de la surtension cathodique sur la structure des germes d'argent. Il a porté plus particulièrement sur la structure des cristallites multimacles présentant des symétries apparentes d'ordre 5. Les pseudo-symétries avaient déjà été observées à diverses reprises dans des dépôts électrolytiques de métaux cubiques à face centrée sans qu'on sache si elles se forment en cours de croissance ou si elles existent dès le stade de la nucléation.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les grandes lignes des théories de la nucléation hétérogène en particulier dans le cas de l'électro-cristallisation.

Les méthodes expérimentales utilisées pour notre étude sont décrites dans le deuxième chapitre, notamment le procédé d'impulsion potentiostatique qui permet d'engendrer les germes d'argent, ainsi que la technique d'observation à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

Le troisième chapitre est un exposé des principaux résultats expérimentaux. Nous décrivons la morphologie et l'orientation des cristallites simples et des cristallites multimaclés en fonction de la hauteur de l'impulsion de tension qui les a engendrés.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons diverses approches théoriques relatives à l'origine des pseudo-symétries quinaires des germes cristallins et nous les confronterons à nos propres résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

THEORIES DE LA NUCLEATION

De nombreux travaux théoriques portent sur l'étude du phénomène de nucléation, c'est-à-dire sur la formation - à partir d'une solution ou d'une vapeur sursaturée - des premières particules de phase condensée susceptibles de se développer spontanément.

Ces premières particules peuvent se développer au sein même de la phase vapeur ou de la phase liquide, provoquant une nucléation dite homogène. Nous nous limiterons ici au rappel des théories classiques et atomistiques concernant la nucléation hétérogène, nucléation pour laquelle la phase liquide ou vapeur se condense sur un substrat qui lui est étranger.

A - THEORIE CLASSIQUE DE LA NUCLEATION HETEROGENE.

La théorie classique, basée sur les travaux de Volmer et Weber (1,2) s'applique principalement au phénomène de nucléation d'une phase vapeur sur un substrat supposé uniformément plan et exempt d'impureté.

1 - Différentes étapes du processus de condensation :

Le processus de condensation ne s'engage que si des conditions de sursaturation sont satisfaites, c'est-à-dire si la pression P équivalente au flux d'atomes arrivant sur la surface du substrat est supérieure à la pression P_0 de la phase condensée. La sursaturation est alors définie par le rapport $\frac{P}{P_0}$.

Lorsqu'un atome (ou une molécule) constituant la vapeur rencontre la surface du substrat, il peut :

- subir un choc élastique sans perdre d'énergie,
- perdre une partie de son énergie avant de rebondir,
- transférer son énergie et rester adsorbé.

Dans le dernier cas, suivant la température T du substrat et la force f du potentiel attractif, les atomes adsorbés pourront être totalement ou partiellement localisés dans des puits de potentiel ou mobiles à la surface du substrat.

La diffusion de surface des atomes adsorbés mobiles est accompagnée de chocs provoquant la formation d'agrégats atomiques qui croissent ou disparaissent.

2 - Energie libre de formation de germe.

On admet, en général, que l'énergie libre de formation d'un germe est la somme de deux termes :

$$\Delta G_i = \Delta G_{\text{condensation}} + \Delta G_{\text{surface}}$$

ΔG_i est l'énergie libre de formation d'un agrégat de i atomes à partir de i atomes isolés :

$$i A \rightleftharpoons (A_i)$$

Hirth et Pound (3) introduisent dans l'expression de ΔG_i un troisième terme $\Delta G_{\text{stat.}}$ dû aux différentes distributions possibles des N_1 atomes adsorbés dans les N_0 sites d'adsorption :

$$\Delta G_{\text{stat.}} = -kT \text{Log} \frac{N_0}{N_1}$$

Si on suppose que les germes ont une forme de calotte sphérique, l'angle de contact avec le substrat étant θ et le rayon de la sphère r, $\Delta G_{\text{cond.}}$ et $\Delta G_{\text{surf.}}$ ont pour expression :

$$\Delta G_{\text{cond.}} = -\frac{4}{3} \pi r^3 f_1(\theta) \frac{kT}{\Omega} \text{Log} \frac{P}{P_0}$$

$$\Delta G_{\text{surf.}} = \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{c-s} - \sigma_{s-v}) + 4 \pi r^2 f_2(\theta) \sigma_{c-v}$$

où : $f_1(\theta)$, $f_2(\theta)$: fonctions de l'angle de contact θ

Ω : volume de l'atome

σ_{c-s} : énergie libre interfaciale condensat-substrat

σ_{s-v} : " " " substrat-vapeur

σ_{c-v} : " " " condensat-vapeur

3 - Notion de germe critique :

L'expression $\Delta G_{\text{cond.}}$ est négative,

Les énergies interfaciales σ_{c-s} , σ_{s-v} , σ_{c-v} sont toutes des quantités positives liées par la relation :

$$\sigma_{s-v} = \sigma_{c-s} + \sigma_{c-v} \cos \theta$$

$\Delta G_{\text{surf.}}$ a donc une valeur positive.

La courbe ΔG_1 tracée en fonction du rayon r [Fig. 1] présente un maximum pour :

$$r^* = \frac{-2 \sigma_{c-v} \Omega}{kT \text{Log} \frac{P}{P_0}}$$

r^* est le rayon du germe critique.

Tout germe ayant un rayon $r < r^*$ est instable. Si un germe a un rayon $r = r^*$, ce germe a une taille critique ; il a alors, par définition, autant de chance de croître que de décroître.

Quand le germe a atteint une taille pour laquelle $r > r^*$, ce germe est stable et croît spontanément.

Le rayon du germe critique est une fonction de la sursaturation : la taille du germe critique diminue quand la sursaturation augmente.

B - THEORIE ATOMISTIQUE DE LA NUCLEATION.

Dans la théorie classique de Volmer et Weber (1,2), on applique des propriétés thermodynamiques macroscopiques aux agrégats atomiques. Cette théorie, satisfaisante pour des agrégats contenant plus d'une centaine d'atomes, ne peut être appliquée à des agrégats ne contenant que quelques atomes. En effet, pour de tels agrégats, les notions d'énergie de surface introduites dans le calcul de l'énergie libre de formation des germes doivent être remises en cause.

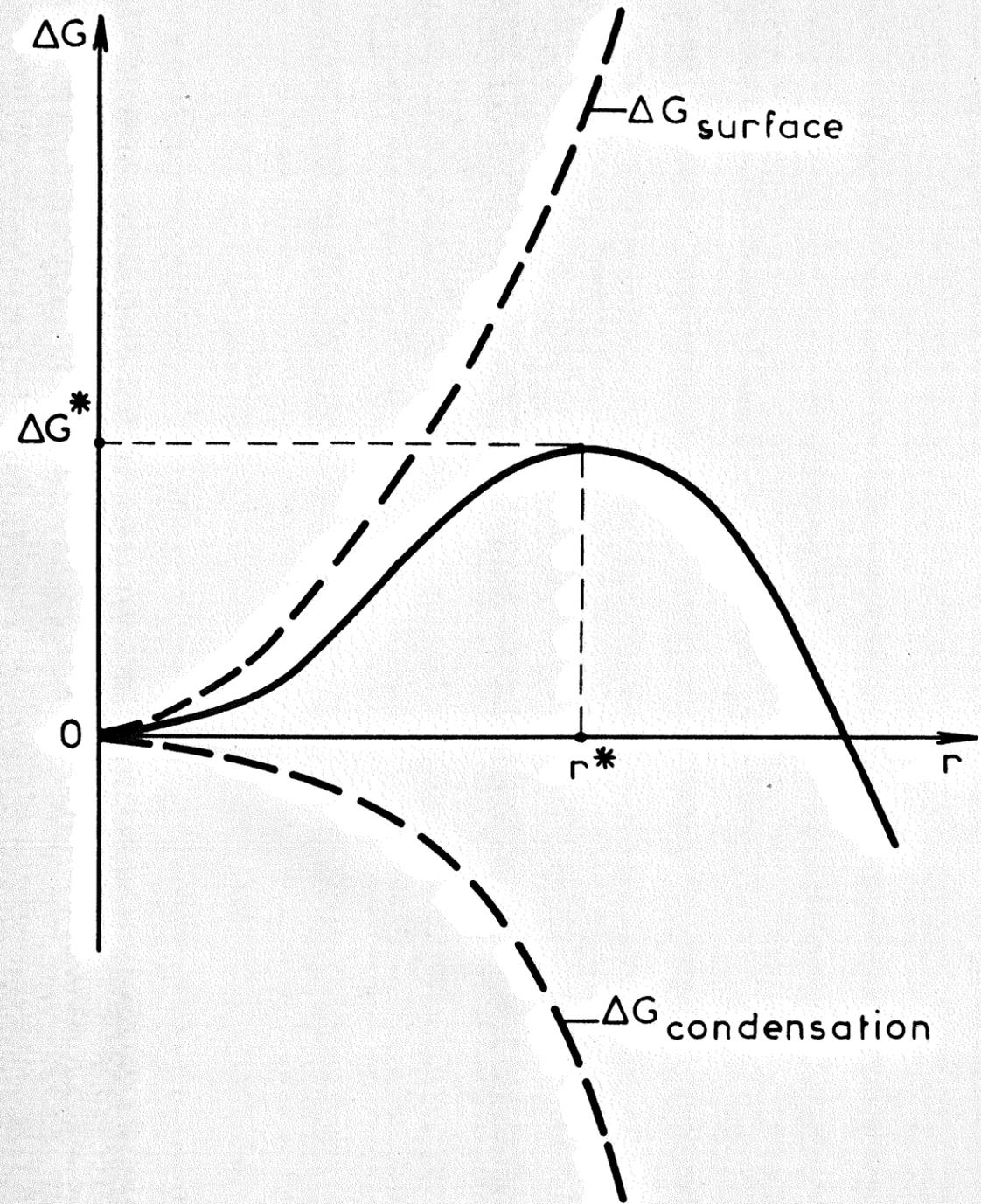


Fig. 1 - Energie libre d'un germe en fonction de son rayon.

C'est la raison pour laquelle, dans la théorie atomistique de la nucléation, au lieu de définir une énergie libre de formation, on évalue pour chaque agrégat contenant i atomes une énergie de liaison E_i qui est la somme des énergies de liaison entre plus proches voisins, dans la configuration la plus stable.

En exprimant, d'une part la fonction de partition relative aux N_1 atomes adsorbés dans les N_0 sites du substrat, d'autre part la fonction de partition relative aux N_i agrégats de i atomes d'énergie E_i dans les N_0 sites, on obtient la relation formulée pour la première fois par Walton (4) :

$$\frac{N_i}{N_0} = \left(\frac{N_1}{N_0} \right)^i \exp \frac{E_i}{kT}$$

La fonction de distribution des agrégats de différentes tailles la plus probable présente un minimum correspondant aux agrégats ayant la taille critique.

Walton (4) en déduit la densité N_i de germes critiques ce qui lui permet de calculer la vitesse de nucléation I .

Cette vitesse I correspond au nombre de germes critiques qui, par addition d'un atome supplémentaire, deviennent stables pendant l'unité de temps et par unité de surface :

$$I = \Gamma N_i$$

où N_i est la densité de germes critiques,

Γ la fréquence avec laquelle un germe critique capte un atome.

C - ELECTROCRISTALLISATION.

Les deux paragraphes précédents ont été consacrés à la nucléation hétérogène en phase vapeur ; dans la théorie classique, les grandeurs fondamentales ont été exprimées en fonction de la sursaturation.

Dans le cas de l'électrocrystallisation, la sursaturation se laisse percevoir par l'apparition d'une surtension η .

Selon Erdey-Gruz et Volmer (5), sursaturation et surtension sont, dans ce cas, liées par l'expression :

$$\eta = \frac{RT}{zF} \text{Log} \frac{a}{a_0}$$

où z est la charge de l'ion, F le nombre de Faraday, $\frac{a}{a_0}$ le rapport des activités des ions actifs, " a " près de la surface, a_0 à l'équilibre.

Le rayon du germe critique devient, dans ces conditions, une fonction inverse de la surtension :

$$r_c = \frac{Q A}{zF |\eta|}$$

où A est la surface couverte par une mole dans une couche monoatomique et Q est l'énergie libre de bord.

1 - Théorie de la germination bidimensionnelle - Travaux de Budewski.

Lors de la croissance d'un cristal, les atomes s'incorporent préférentiellement dans les sites constitués par les gradins ou marches de croissance.

Suivant la structure initiale du cristal, les mécanismes de croissance peuvent être essentiellement différents :

- Dans la plupart des cas, le cristal en cours de croissance présente des défauts structuraux qui jouent un rôle important lors de la croissance. Ainsi, Frank (6) a montré que l'émergence de dislocations-vis entretient la présence d'une marche de croissance qui ne peut disparaître. Les atomes viennent s'incorporer sur cette marche qui, en s'enroulant autour de la dislocation-vis, engendre tout le cristal. Ce mécanisme de croissance ne nécessitant à aucun moment l'intervention du phénomène de nucléation, la croissance du cristal peut se perpétuer à des sursaturations très inférieures à la sursaturation du germe critique.

- Dans de très rares cas, le cristal, en cours de croissance peut présenter une structure parfaite. D'après la théorie classique de Stranski-Kossel (7,8), la nucléation intervient alors non seulement au premier stade de la formation du cristal, mais tout au long de sa croissance.

En effet, considérons une face cristalline parfaite. Pour former une nouvelle couche, il est nécessaire, dans un premier temps, qu'il se produise une nucléation bidimensionnelle. La marche monoatomique formée à la périphérie du germe devient un site d'incorporation facile pour les atomes suivants. On assiste alors à la propagation latérale d'une couche monoatomique, qui s'interrompt aux extrémités du substrat.

La formation de la couche suivante nécessite une nouvelle nucléation bidimensionnelle avec le franchissement de la sursaturation critique.

Sur le plan expérimental, Budewski (9,10), a pu vérifier la périodicité de la nucléation bidimensionnelle lors de la croissance d'un cristal parfait. Toutes ces expériences ont été réalisées dans le domaine de l'électrocristallisation, cette technique permettant de maîtriser la sursaturation par maintien d'une surtension déterminée. Cette étude a permis en outre d'obtenir une première valeur de la surtension critique.

Pour étudier la croissance de plans cristallins parfaits, Budewski a mis au point une technique de croissance électrolytique d'un monocristal d'argent d'orientation [100], présentant une face parfaitement lisse et exempte de dislocation-vis.

Le cristal croît alors couche par couche, chaque couche étant engendrée par la création d'un germe bidimensionnel. La création d'un germe surcritique n'est possible que si la surtension η est supérieure à une surtension critique η^* qui, dans les conditions où il opère, est de l'ordre de 7 mV.

Sous une tension inférieure à η^* , de l'ordre de 5 mV, un germe bidimensionnel peut être créé par l'envoi d'une impulsion de tension. Ce processus peut être répété, chaque impulsion donnant lieu à la formation d'un germe à partir duquel se propage une nouvelle couche...

Les résultats expérimentaux ont permis, d'une part de vérifier que la couche formée à chaque impulsion est bien monoatomique, d'autre part de calculer la vitesse de propagation du front de croissance.

2 - Théorie de Pangarov.

Le concept de la germination bidimensionnelle permet d'aller plus loin, et en particulier de prévoir le rôle joué par la surtension cathodique dans l'orientation cristallographique des germes. Ce problème est très important, car on sait depuis longtemps que l'orientation primitive du substrat monocristallin ne se prolonge pas indéfiniment dans le dépôt par épitaxie. Ce dernier tend à acquérir une structure polycristalline qui, dans la majorité des cas, présente une texture de fibre : tous les germes constituant le métal ont un même axe cristallographique orienté suivant la normale à la surface du dépôt. L'axe de texture peut prendre différentes orientations liées aux conditions d'électrolyse et en particulier à la surtension cathodique. Pangarov (11 à 16) a admis que les dépôts électrolytiques sont engendrés par des germes bidimensionnels. Il a développé une théorie selon laquelle l'orientation de ces germes, et donc de la texture qui en découle, dépend de la surtension.

Pour effectuer le calcul théorique du travail de formation de germes bidimensionnels de type {h k l}, il utilise l'expression donnée par Brandes (17)

$$W_{hkl} = \frac{1}{2} \sum L_i K_i$$

où K_i est l'énergie spécifique de bord de la ième rangée de longueur L_i .

Pour calculer le nombre n_i d'atomes de la rangée de longueur L_i , il utilise la relation :

$$\frac{1}{m N} (\mu - \mu_{hkl}^o) = \phi_{hkl}^o - \bar{\phi}$$

μ est le potentiel chimique de la vapeur au voisinage du germe bidimensionnel à l'équilibre.

μ_{hkl} le potentiel chimique de la vapeur en équilibre au voisinage d'un plan réticulaire (h,k,l) infini

m est le nombre d'atomes dans une molécule de gaz.

ϕ_{hkl}° le travail de séparation d'un atome d'une position de demi-cristal

$\bar{\phi}$ le travail moyen de séparation d'un atome d'une rangée périphérique.

Pangarov admet que, dans le cas de l'électrocristallisation, μ et μ_0 peuvent être remplacés par le potentiel électrochimique μ^* :

$$\mu^* = \mu + z F \varphi$$

où φ est le potentiel de l'électrode, z la charge de l'ion, F le nombre de Faraday. Après quelques modifications, il obtient une expression du travail de formation d'un germe bidimensionnel de type [hkl] :

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{zF}{N} (\varphi - \varphi^{\circ}) - A_{hkl}}$$

Dans cette expression, $(\varphi - \varphi^{\circ})$ représente la surtension η ; A_{hkl} et B_{hkl} sont des paramètres caractéristiques du germe de type [hkl] :

$$A_{hkl} = \phi^{\circ} - \phi_{hkl}^{\circ}$$

ϕ° désigne le travail de séparation d'un atome - en position de demi-cristal - d'un cristal à trois dimensions.

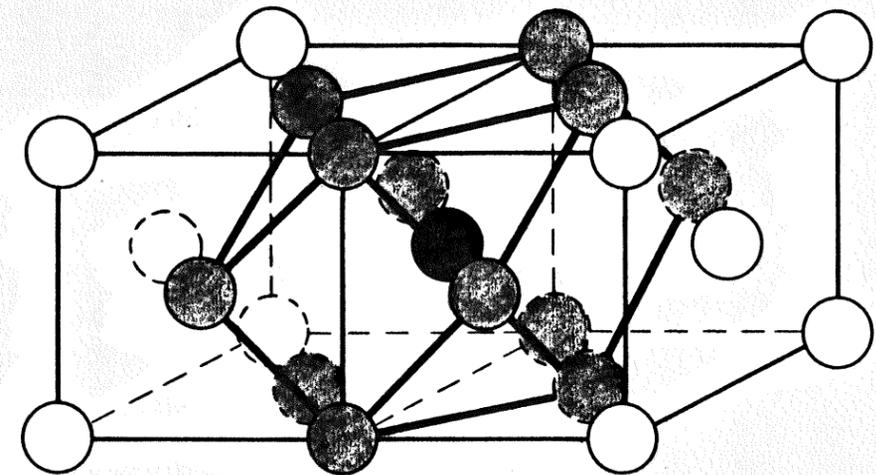


Fig.2 - Réseau cubique à faces centrées

- atome de référence
- atomes premiers_voisins

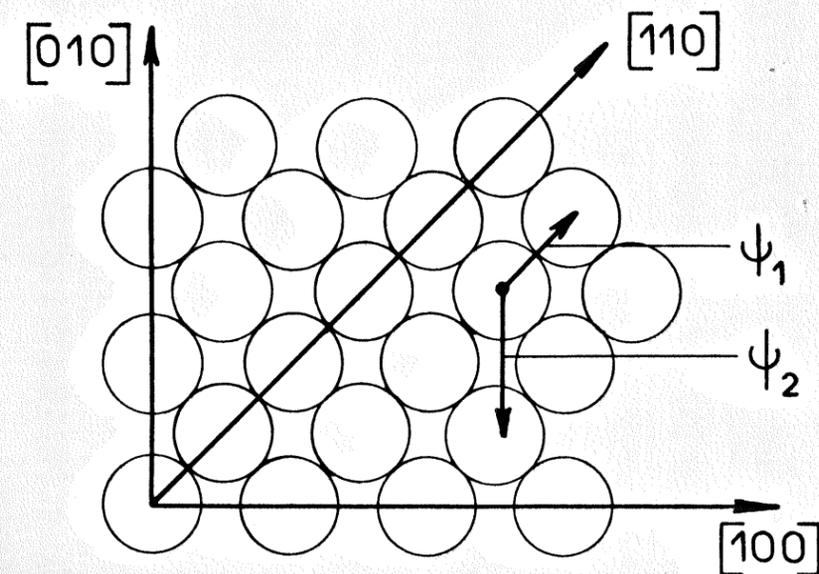


Fig.3 - Arrangement des atomes dans la plan (100) du réseau C.F.C.

Pour un réseau cubique à faces centrées (Fig. 2), en ne faisant intervenir dans le calcul que les forces de liaison entre les premiers, seconds et troisièmes voisins :

$$\phi^{\circ} = 6\psi_1 + 3\psi_2 + 12\psi_3$$

ψ_i étant le travail nécessaire pour rompre une liaison entre deux ièmes voisins.

Dans le cas particulier d'un plan réticulaire (100) d'un réseau C.F.C. (Fig. 3), le travail de séparation ϕ_{100}° d'un atome d'une position de demi-cristal s'écrit :

$$\phi_{100}^{\circ} = 2\psi_1 + 2\psi_2 + \psi_0$$

où ψ_0 est le travail de séparation d'un atome du substrat.

On en déduit la valeur de A_{100} :

$$A_{100} = 4\psi_1 + \psi_2 + 12\psi_3 - \psi_0$$

Le calcul de B_{hkl} pour le plan (100) donne :

$$B_{100} = \psi_1^2 + \psi_2^2 + 4\psi_1\psi_2$$

Les courbes W_{hkl} tracées en fonction de la surtension η permettent de déterminer l'orientation qui, pour une surtension η donnée, représente le travail de formation minimum (Fig. 4).

Ainsi, pour la structure c.f.c., lorsque la sursaturation croît, les germes bidimensionnels stables devraient avoir successivement pour orientation :

{111}, {100}, {110}, {311}, {210}.

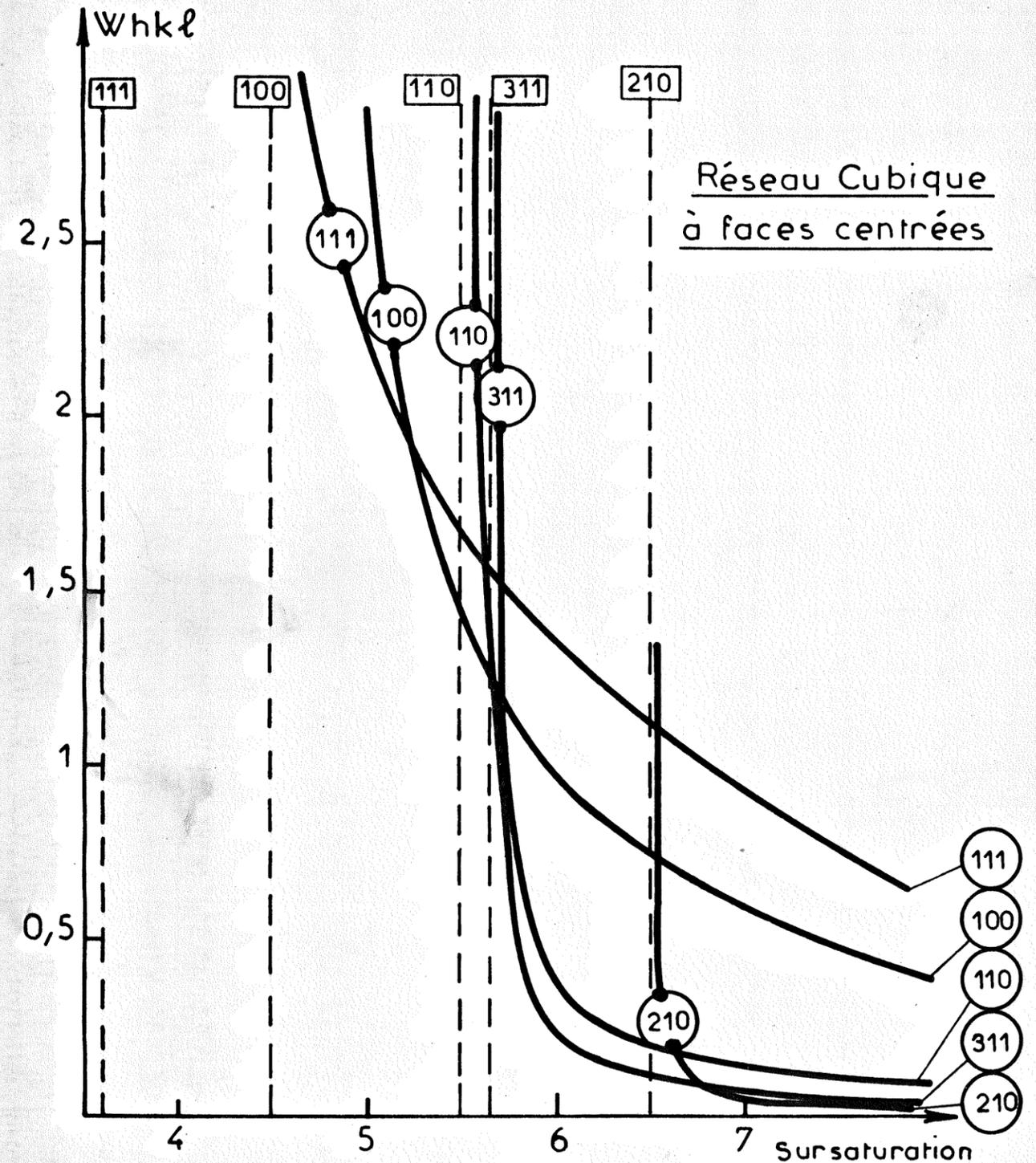
et par suite, les textures de fibre des dépôts polycristallins devraient présenter successivement les directions :

[111], [100], [110], [311], [210].

Les résultats expérimentaux concernant les textures de fibre des dépôts électrolytiques sont très nombreux. Bien qu'il ne soit pas toujours facile de les comparer en raison de la grande disparité des conditions expérimentales utilisées par les auteurs, il apparaît néanmoins que les prévisions de Pangarov ne donnent pas entièrement satisfaction.

- d'une part, la séquence des textures prévues par cette théorie coïncide rarement avec celles observées expérimentalement.

- d'autre part, des textures de fibre - non prévues par Pangarov - ont été observées, notamment sur le nickel. Ainsi, en étudiant par microscopie électronique des lames minces et des répliques de dépôts électrolytiques de nickel, Maurin (19) a pu mettre en évidence deux textures [110] et une texture [211]. Signalons dès à présent que la croissance suivant ces deux directions fait systématiquement intervenir des plans de macles groupés parallèlement dans le cas des textures $[110]_{A_2}$ et $[211]$ et en étoile dans le cas des textures $[110]_{A_5}$.



Travail de formation des germes bidimensionnels en fonction de la sursaturation et de leurs orientations (d'après Pangarov).

Figure 4

Pangarov a lui-même entrepris une étude expérimentale pour vérifier ses travaux théoriques (18). Il s'est intéressé au cas de l'argent qui présente l'avantage de se déposer sous forme de germes isolés et permet ainsi d'étudier les germes indépendamment les uns des autres. Les germes sont formés sur la section d'un fil de platine. Une faible tension η_1 est appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse ; à cette tension η_1 sont superposées des impulsions de durée τ et de tension η_2 contrôlées. La morphologie des germes formés pendant une impulsion est observée au microscope optique.

Pour des surtensions croissantes, il trouve la succession d'orientations :

[111] , [100] , [110] , [311] , [210] .

Il observe aussi des germes maclés dont la probabilité de formation augmente avec la surtension et qui, selon Pangarov, résultent d'un maclage postérieur à la nucléation bidimensionnelle.

L'observation des échantillons faite par microscopie optique ne permet de voir que les germes les plus importants. Or, selon la théorie de la sélection géométrique (20), les germes ont initialement toutes les orientations possibles ; seuls ceux ayant une position favorable croissent vite et tendent à former une texture.

D'autre part, la faible profondeur de champ du microscope optique ne permet pas d'étudier la morphologie des germes dans les trois dimensions, ce qui peut interdire l'identification de certaines structures.

Le principe des expériences de Pangarov, c'est-à-dire la génération de cristallites d'argent par des impulsions de tension, nous a semblé néanmoins très intéressant. En particulier, nous avons pensé que ce pouvait être là un moyen d'étudier la nucléation et la croissance des cristallites présentant des symétries pseudo pentagonales dues à des arrangements spécifiques de plans de macles {111}. Ainsi, nous avons entrepris un travail de recherche basé sur l'utilisation de cette technique, mais nous l'avons adaptée de façon à pouvoir étudier les cristallites d'argent au moyen d'un microscope électronique à balayage. Cet appareil nous permet non seulement d'obtenir des grossissements et des profondeurs de champ très supérieures à ce que donne la microscopie électronique, mais de plus, rend possible une observation sous n'importe quel angle, ce qui est très favorable pour une étude morphologique.

Dans le texte qui va suivre, nous présenterons, au cours du second chapitre, le dispositif expérimental ainsi que le mode opératoire que nous avons mis au point pour engendrer les cristallites d'argent, puis nous donnerons des précisions sur la méthode utilisée pour observer la morphologie.

Le chapitre suivant sera consacré à l'exposé de nos principaux résultats expérimentaux. Nous y insisterons particulièrement sur la description des différents types de cristallites multimaclés présentant des symétries pseudo-pentagonales.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons les grandes lignes de différentes hypothèses d'ordre théorique relatives aux pseudo-symétries pentagonales à partir desquelles nous discuterons nos résultats et nous tenterons d'expliquer l'origine des structures multimaclées.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

En utilisant une méthode impulsioneuse analogue à celle déjà utilisée par Pangarov (18), nous obtenons, par voie électrolytique, la formation de quelques cristallites d'argent isolées sur la section polie d'un fil de platine. Le couple argent-platine a été choisi en raison des faibles interactions entre ces deux métaux et de l'absence du phénomène d'épitaxie avec l'argent.

Dans ce chapitre, nous décrirons d'une part la préparation des échantillons, d'autre part les différentes techniques utilisées pour leur observation.

A - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

11 - Electrolyte.

La solution électrolytique employée est une solution concentrée acidifiée de nitrate d'argent, solution à partir de laquelle l'argent se dépose sous forme de cristallites indépendants. La composition de cette solution est 5 N en nitrate d'argent et 0,5 N en acide nitrique. La solution est acidifiée afin de ralentir le processus de transformation à la lumière du nitrate d'argent en argent.

Quelques expériences ont été faites en solution diluée de nitrate d'argent, de façon à étudier la croissance de dendrites d'argent. Deux solutions 0,5 N et 0,1 N en nitrate d'argent ont été alors employées.

Toutes les solutions utilisées ont été préparées avec des produits "purs pour analyse" et de l'eau permutée distillée.

2 - Cellule d'électrolyse.

La cellule utilisée (Fig. 5) est un récipient en verre à fond plan optique permettant l'observation in situ au moyen d'un microscope métallographique inversé. La cathode est constituée par la section droite d'un fil de platine d'un millimètre de diamètre. Le fil de platine est centré dans une gaine thermorétractable qui isole sa surface latérale, puis sa section est polie avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante. L'électrode utilisée est toujours fraîchement polie puis rincée à l'eau permutée.

L'anode est un disque d'argent percé en son centre pour permettre la visée optique des germes formés sur la cathode. La distance entre l'anode et la cathode et le centrage de la cathode par rapport à l'anode sont imposés par la géométrie de la cellule.

Avant et pendant chaque expérience, la solution est soumise à un barbottage d'argon qui exclut l'oxygène de la solution et permet de travailler sous atmosphère inerte.

3 - Méthode impulsionnelle.

Une tension η_1 , inférieure à la tension critique η^* de formation d'un germe, est appliquée aux bornes de la cellule. Cette tension η_1 est fournie par un potentiostat conçu et réalisé au laboratoire pour ces expériences et dont la gamme de tension est comprise entre 0 et 300 mV. Le potentiostat a une bande passante de l'ordre de 500 kHz. Il a été spécialement conçu pour la régulation

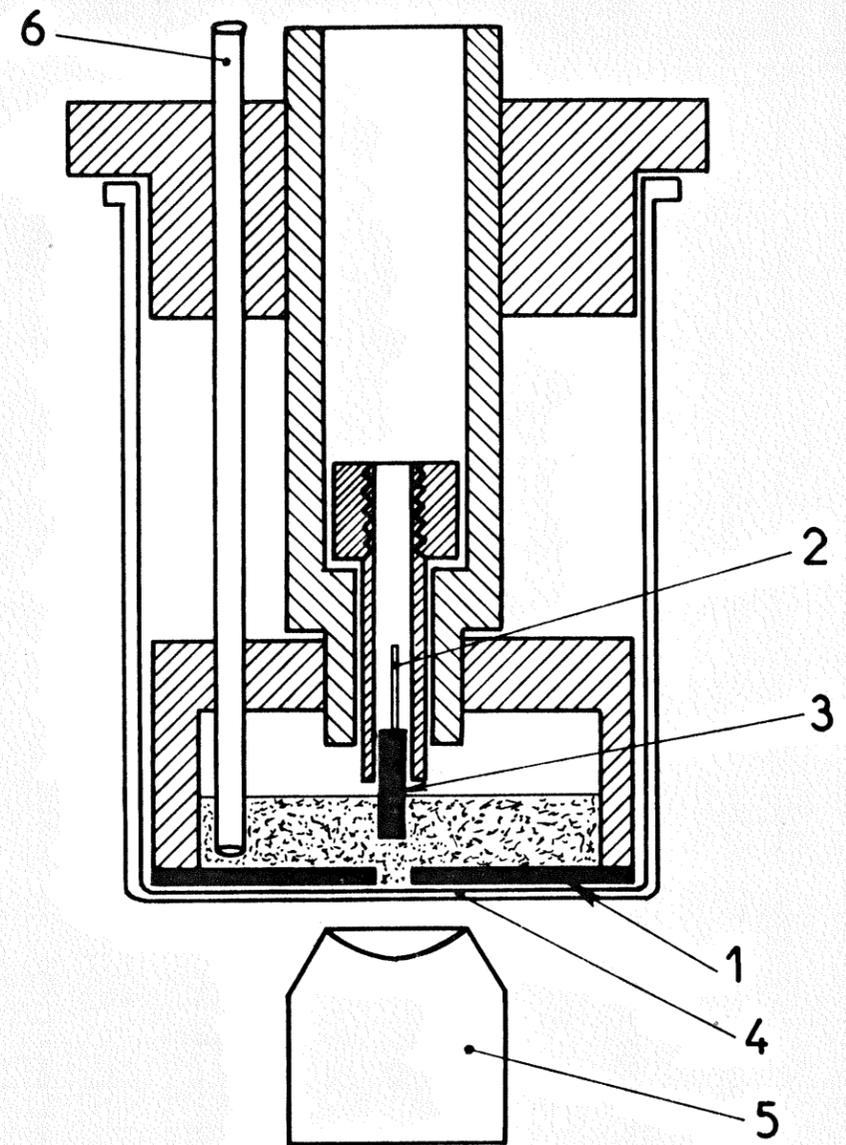


Fig.5_ Schéma de la cellule d'électrolyse (échelle approximative : 2).

- 1 _ Anode d'argent.
- 2 _ Cathode : fil de platine $\varnothing 1$ mm.
- 3 _ Gaine isolante de la cathode.
- 4 _ Fond plan optique de la cellule.
- 5 _ Objectif du microscope métallographique.
- 6 _ Tube adducteur d'argon.

à des surtensions très faibles, de quelques millivolts. En contre-partie, le niveau de bruit, de l'ordre du millivolt, introduit une indétermination dans la mesure des surtensions. La tension η_1 , en général comprise entre 8 et 10 mV, est trop faible pour provoquer la formation de germes, mais suffisante pour entretenir la croissance.

A un instant donné, on applique une impulsion rectangulaire de tension cathodique η_2 et de durée τ contrôlées (Fig. 6). Les germes formés pendant l'impulsion se développent à la tension η_1 .

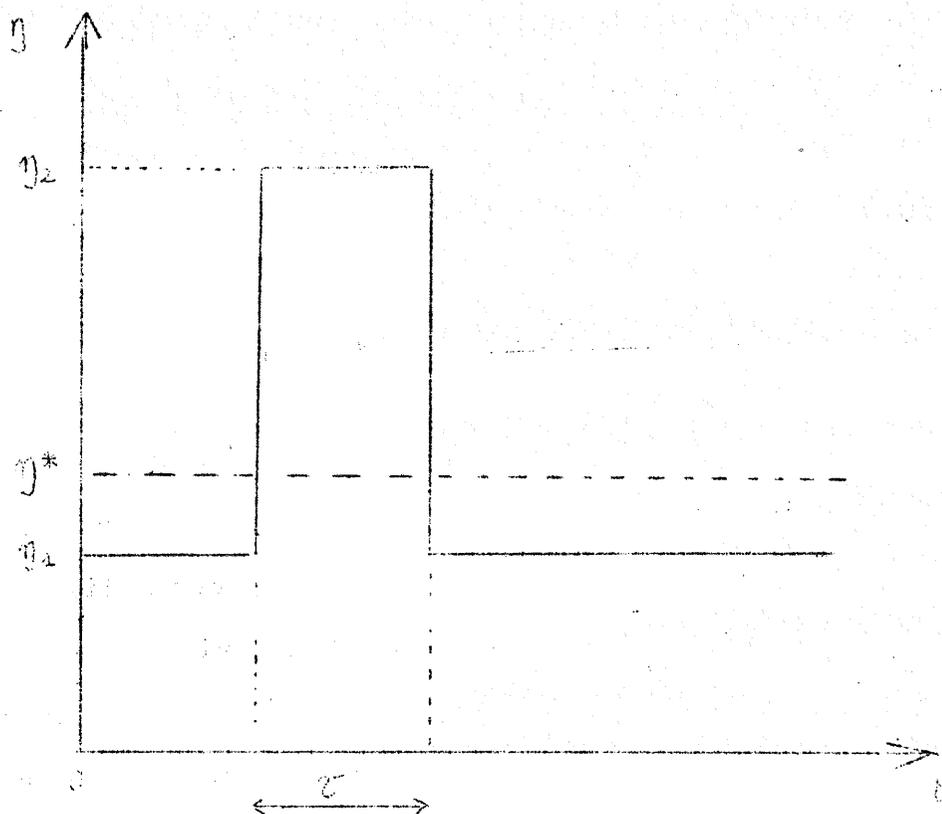


Figure 6 : Impulsion de tension η_2 appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse (η^* = surtension critique).

L'impulsion (η_2 ; τ) est délivrée par un générateur d'impulsion, également réalisé au laboratoire. La hauteur η_2 du créneau est réglable par un potentiomètre variant de 0 à 200 mV. La largeur du créneau τ se règle à l'aide d'un commutateur à plots et d'un vernier étalonné de 1 à 200 millisecondes. La tension et l'intensité sont enregistrées sur un oscilloscope à mémoire.

B - OBSERVATION DES ECHANTILLONS.

Pendant l'expérience, la croissance des germes formés est suivie au microscope métallographique inversé. Cette observation, suffisante pour apprécier la taille et le contour des germes, ne permet pas de se faire une idée précise de la morphologie des germes, même dans le cas favorable où les facettes cristallines sont bien développées. C'est pourquoi il nous est apparu nécessaire d'effectuer les observations des cristallites au microscope électronique à balayage.

1 - Observation au microscope électronique à balayage.

En microscopie électronique à balayage, l'image d'un objet est obtenue point par point : un faisceau électronique de faible diamètre balaie la surface d'un échantillon. Les électrons secondaires sont recueillis et transformés en un signal électrique qui, amplifié, est transmis à un tube cathodique dont le dispositif de balayage est en synchronisme avec celui du balayage de l'objet. L'image est observée sur l'écran fluorescent d'un tube cathodique ; avec une vitesse de balayage rapide, la rémanence de l'écran permet d'obtenir une image complète de l'objet.

Les observations au microscope électronique à balayage présentent, dans le cas de nos expériences, trois avantages importants par rapport à la microscopie optique :

- le grossissement est élevé (jusqu'à 50 000),
- la profondeur de champ très importante permet d'observer des objets de grande dimension,
- les objets peuvent être observés sous différents angles.

Les observations de nos échantillons ont d'abord été réalisées sur un microscope électronique à balayage Cameca MEB 07 de l'Ecole Centrale à Chatenay-Malabry, puis nous avons utilisé le microscope électronique à balayage Cambridge M 600 acquis récemment par le laboratoire.

L'observation des cristallites se fait directement sur les fils de platine débarrassés de leur gaine isolante et fixés dans un porte échantillon spécialement adapté pour nos électrodes.

Une première observation, à faible grossissement, permet de repérer les germes intéressants. Ces germes sont ensuite observés à fort grossissement sous différents angles. Les mouvements de translation et de rotation de la platine porte-objet permettent d'observer chaque germe, dans toutes les directions, sous des inclinaisons comprises entre 0° et 90° . Les différentes prises de vues effectuées au cours de l'observation permettent de reconstituer la morphologie des cristallites. La résolution étant de l'ordre de 200 à 300 Angstroms, l'observation au microscope électronique à balayage permet d'étudier avec précision la morphologie des cristallites ayant un diamètre supérieur au micron.

2 - Observation au microscope électronique à transmission.

Une étude de la structure de petits germes a été réalisée par microscopie électronique en transmission. Ce mode d'observation ne pouvant être utilisé que pour des objets suffisamment minces, le diamètre des cristallites observées ne doit pas excéder quelques centaines d'angstroms ; c'est pourquoi les électrodes destinées à une observation par transmission ne sont maintenues sous tension dans la solution qu'entre 30 secondes et 2 minutes après l'impulsion.

Pour rendre possible l'observation, une technique d'extraction des germes a été mise au point : un film de polymère est appliqué sur la surface de l'électrode ; quand on retire ce film, les germes sont arrachés de la section du fil de platine. La base des germes est alors recouverte d'une mince couche de carbone vaporisée sous vide. Le film de polymère est ensuite dissout lentement dans de l'acétone diluée. Les observations ont été faites avec un microscope électronique O.P.L.

3 - Mise en évidence des plans de macles.

Pour confirmer la présence des plans de macles, il a été jugé utile d'effectuer des clichés de diffraction électronique directement sur les germes laissés sur le porte objet - Ces clichés ont été réalisés sur le microscope électronique O.P.L., qui, grâce à une modification de l'optique, peut être utilisé en diffractographe.

C H A P I T R E III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous décrirons les différents types de germes obtenus au cours de nos expériences. Nous étudierons l'évolution de la morphologie de ces cristallites, leur faciès et leur orientation en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Ces résultats seront donnés en premier lieu pour les cristallites obtenus en solution concentrée (Ag NO_3 : 5N), puis pour les dendrites obtenues en solution diluée (Ag NO_3 : 0,5N et 0,1N).

SEUIL DE NUCLEATION

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la tension η_1 appliquée doit être inférieure à la surtension de formation des germes, mais suffisante pour entretenir leur croissance.

Nous appellerons seuil de nucléation la surtension η^* à partir de laquelle, dans un laps de temps donné - de l'ordre de quelques minutes -, la probabilité de formation spontanée de germes est voisine de 1.

Le seuil de nucléation a été mesuré en solution concentrée et en solution diluée dans les conditions expérimentales suivantes :

- la mesure de η^* est effectuée aux bornes de la cellule, soit sur un millivoltmètre électronique, soit sur un oscilloscope.

- l'électrode de référence utilisée est l'anode d'argent plongeant dans la solution de nitrate d'argent.

Avec ces conditions expérimentales, le seuil de nucléation a été estimé à 11 mV pour la solution concentrée Ag NO_3 : 5N .

Les valeurs de la surtension η^* sont beaucoup plus élevées pour les solutions diluées. En effet, η^* est de l'ordre de 35 mV pour la solution Ag NO_3 : 0,5N et de 40 mV pour la solution Ag NO_3 : 0,1N.

En fait, les valeurs que nous venons de donner ne sont pas parfaitement reproductibles. Ainsi, dans le cas de la solution concentrée Ag NO_3 : 5N, il arrive que le seuil de nucléation atteigne 14 mV. Trois éléments nuisent principalement à la qualité de la définition de la surtension :

- l'état de surface des électrodes : malgré l'attention portée à la préparation des électrodes de platine, l'état de surface ne peut être parfaitement identique, d'une expérience à l'autre. Or, la propreté et la géométrie des électrodes peuvent être des facteurs importants dans la définition de la surtension. Nous avons d'ailleurs remarqué que le polissage des électrodes influe de façon sensible sur le nombre de germes obtenus : une électrode ayant subi un polissage

mécanique suivi d'un polissage à la pâte diamant présentera, dans les mêmes conditions de tension η_1 et d'impulsion (η_2 , τ) un nombre de germes inférieur à celui d'une électrode ayant subi un simple polissage mécanique.

- Bruit électronique dû au potentiostat :

La tension η_1 appliquée aux bornes de la cellule subit des fluctuations aléatoires qui entraînent une mauvaise définition de la surtension. Ce bruit électronique, dû au potentiostat, est de l'ordre du millivolt.

- Stabilité de la référence :

Nous avons indiqué précédemment que la référence choisie était l'anode d'argent plongeant dans la solution de nitrate d'argent.

Ce système a été adopté pour des raisons de commodité. La surface de l'anode (de l'ordre de 10 cm^2), est très supérieure à celle de la cathode ; la densité de courant anodique est donc négligeable. Cependant, le potentiel de l'argent plongeant dans le nitrate d'argent n'est pas parfaitement défini, car la courbe courant-tension de cette électrode au voisinage de $i = 0$ présente un palier de plusieurs millivolts et l'intersection avec l'axe des abscisses peut fluctuer.

En toute rigueur, le potentiel devrait être mesuré par rapport à une électrode de référence du type calomel/KCl saturé. En raison des dimensions restreintes de la cellule, il est difficile d'introduire cette troisième électrode. Néanmoins, il est certain que, pour effectuer des mesures plus précises, il faudra dans l'avenir adopter un montage à trois électrodes.

A - EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTALLITES EN FONCTION DE LA SURTENSION DE L'IMPULSION.

La morphologie des germes a été étudiée en fonction des différents paramètres : surtension η_1 , surtension η_2 et durée τ de l'impulsion.

L'observation des échantillons a mis en évidence une nette évolution du type de germes formés avec la surtension η_2 de l'impulsion appliquée. Il aurait été souhaitable d'entreprendre une étude statistique des différents types de germes formés en fonction de la surtension d'impulsion η_2 . Or, cette étude statistique s'est révélée être délicate. D'une part, le nombre de cristallites formés au cours d'une expérience est important, notamment pour des valeurs de η_2 élevées. D'autre part, l'identification de chaque cristallite est difficile et nécessite souvent des observations dans plusieurs directions et sous différents angles. Notre travail a donc surtout consisté à identifier les différentes structures des germes.

Pour des valeurs de η_2 comprises entre 10 mV et 200 mV, trois principaux types de germes ont été observés. Chaque type de germes est prépondérant dans un intervalle de tension donné (21) :

- 10 mV < η_2 < 30 mV : type cuboctaèdre
- 30 mV < η_2 < 80 mV : type monopentagonal
- 80 mV < η_2 < 200 mV : type polypentagonal

Le passage d'un type de cristallites à un autre se fait progressivement et, sur le même échantillon, plusieurs types de cristallites peuvent coexister. Les intervalles de tension donnés correspondent aux domaines dans lesquels la probabilité de croissance du type de cristallites mentionné est très supérieure à la probabilité de croissance des autres types de cristallites.

D'ailleurs, nous avons pu observer que, lorsqu'un cristallite n'appartenant pas au type prépondérant est formé sur un échantillon, sa taille reste généralement très inférieure à la taille des cristallites favorisées dans cet intervalle de tension.

1. - Cristallites cuboctaèdres.

Pour de faibles surtensions d'impulsion comprises entre 10 mV et 30 mV, les cristallites obtenus ont des faciès caractéristiques du système cubique à faces centrées. Le plus souvent, il s'agit de cuboctaèdres, parfois de tétraèdres.

Rappelons que le cuboctaèdre est la forme cristalline du réseau C.F.C., c'est-à-dire le polyèdre formé par les atomes premiers voisins d'un atome pris comme référence. Il est obtenu en tronquant les huit sommets d'un cube par des plans (111) passant par le milieu des arêtes. Le tétraèdre est un polyèdre formé de quatre faces équilatérales (111).

Comme nous le verrons ultérieurement, les cuboctaèdres présentent une alternance de faces (111) et (100) [Fig. 7a], les faces (100) sont souvent pyramidées [Fig. 7b]. Quant aux cristallites de forme tétraédrique, leurs sommets sont souvent tronqués par des plans (111). Ces germes se développent d'une manière tridimensionnelle.

Exceptionnellement, nous avons trouvé un germe constitué par un plan (111) de contour hexagonal, parfaitement plat. Ce germe bidimensionnel présente un cran de forme hélicoïdale engendré par une dislocation vis située en son centre [Pl. I-C].

Dans cette même gamme de tension, outre les cristallites parfaits apparaissent un certain nombre de cristallites maclés.

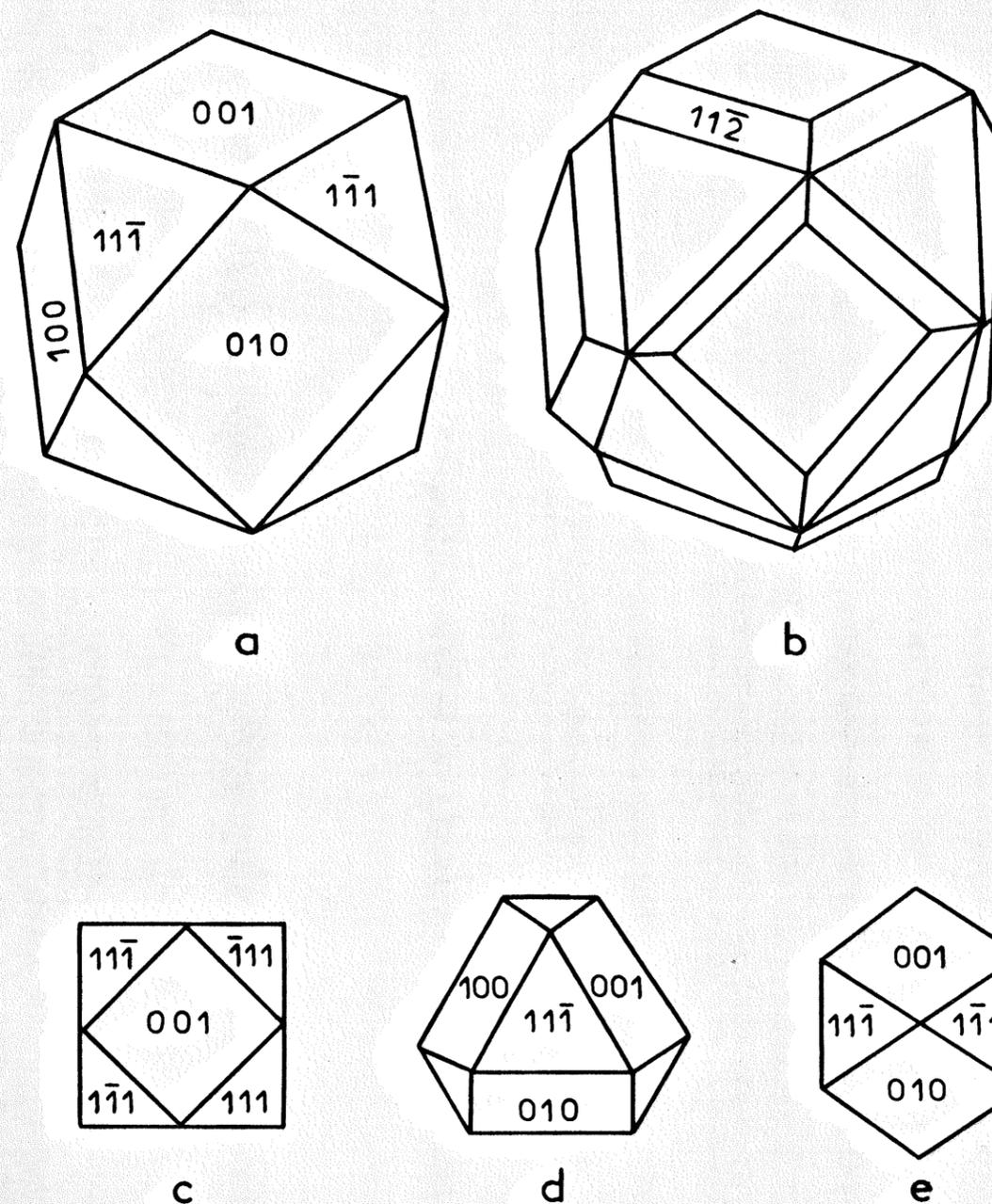
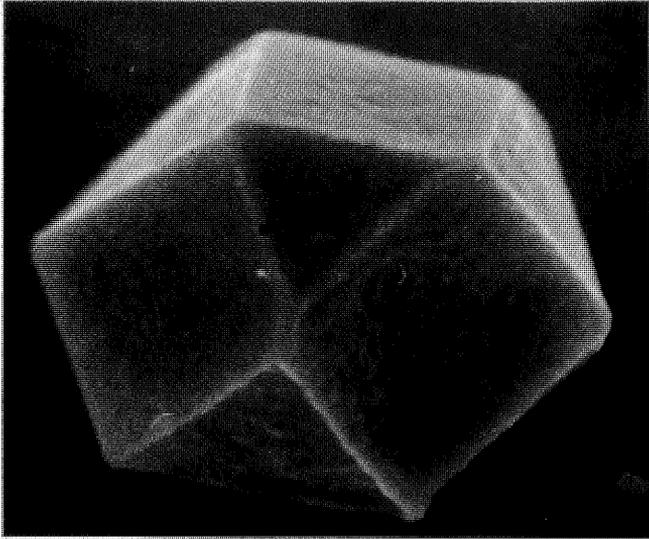
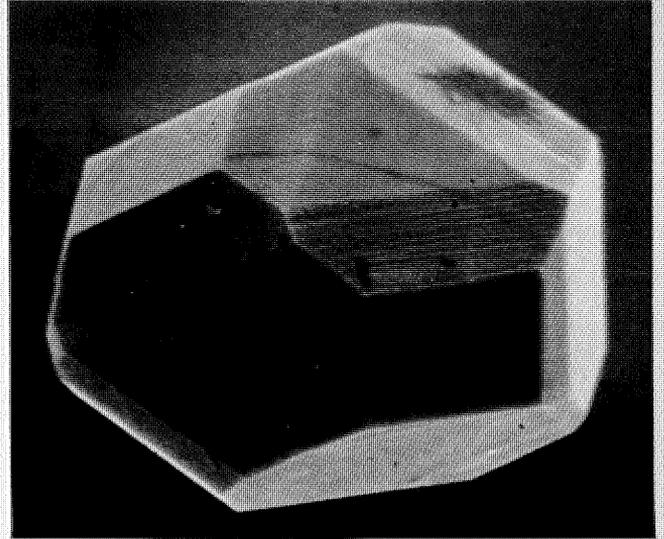


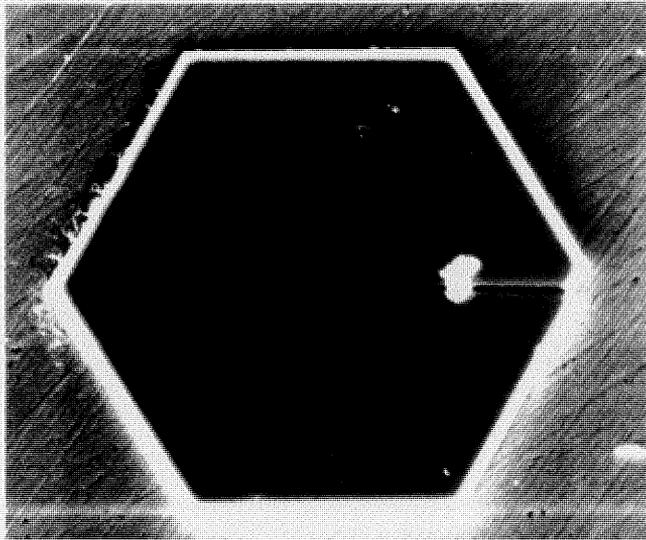
Fig. 7 - Cuboctaèdre.
a) cuboctaèdre simple.
b) cuboctaèdre pyramidé avec faces vicinales (211).
c) position (100).
d) position (111).
e) position (110).



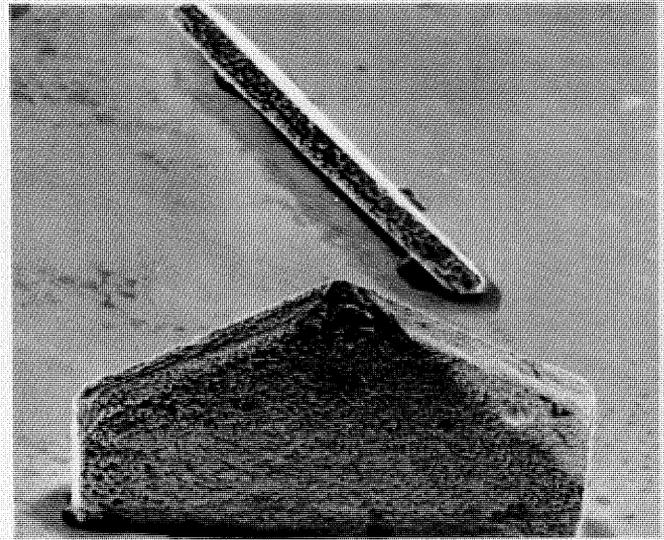
a 2 μ



b 10 μ



c 5 μ



d 20 μ

- a - Cristallite cuboctaèdre.
- b - Cristallite cuboctaèdre présentant des faces (100) pyramidées.
- c - Plaquette hexagonale.
- d - Cristallites plats dressés sur le substrat.

Certains d'entre eux sont manifestement constitués par l'accolement de deux demi-cuboctaèdres suivant un plan de macle (111) ; il semble très probable qu'ils proviennent d'une erreur dans l'empilement des plans. En effet, nous verrons par la suite que ce phénomène est très courant dans le système cubique à faces centrées, l'énergie requise pour une faute d'empilement étant faible.

Par contre, il n'en est pas de même pour une catégorie de germes plats qui, comme nous le voyons sur la planche I-d, sont constitués de deux lamelles hexagonales (111) accolées suivant un plan de macle. Ils sont toujours dressés sur la surface et croissent suivant des directions $[211]$ ou $[110]$.

Ce type de germes pourrait être à l'origine de la croissance des dendrites plats maclés $[110]$ ou $[211]$.

2 - Cristallites monopentagonaux.

Pour des surtensions moyennes comprises entre 30 et 80 mV, le type de cristallites le plus fréquent présente un axe de pseudo-symétrie d'ordre cinq ; c'est pourquoi nous les désignerons sous le terme de cristallites monopentagonaux.

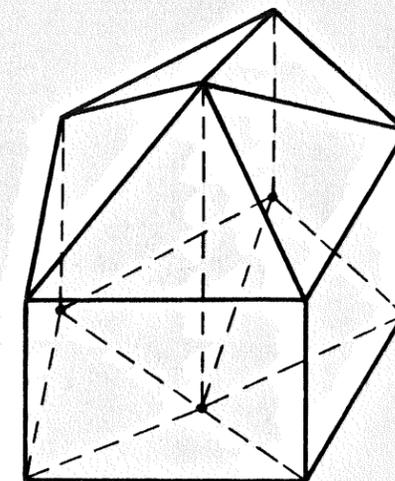
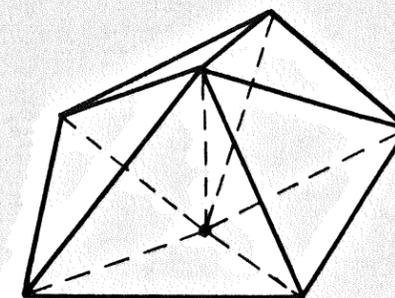
L'étude en microscopie électronique à transmission de microgermes de ce type permet de mettre en évidence leur structure. [Pl. II-C]. Ces cristallites sont constitués de cinq secteurs monocristallins identiques, chaque secteur étant en position de macle par rapport à ses deux voisins. Les cinq secteurs ont en commun un axe $[110]$ qui est axe de zone des cinq plans de macle (111) . L'angle entre deux plans (111) étant de $70^{\circ}32'$, angle inférieur à $\frac{2\pi}{5}$, il subsiste un défaut angulaire de fermeture de :

$$360^{\circ} - 70^{\circ}32' \times 5 = 7^{\circ}20'$$

Ce défaut angulaire peut être réparti sur l'ensemble des joints de macle sous la forme de dislocations coins du type $\frac{1}{2} [110]$.

Il peut aussi être localisé sur l'un des cinq joints de macle et apparaître sous forme d'un joint de grains ou même d'une véritable fissure remplaçant l'un des joints de macle [Pl. II-d].

Le faciès idéal de cette structure est le décaèdre ou plus exactement la bipyramide pentagonale [Fig. 8-a]. La surface du germe est limitée par dix facettes triangulaires équilatérales, éléments de plans (111) . Dans la réalité,

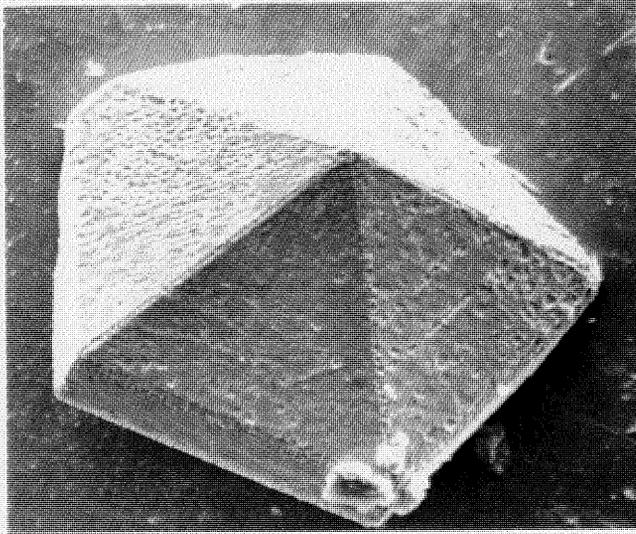


a) faciès (111)
bipyramide pentagonale

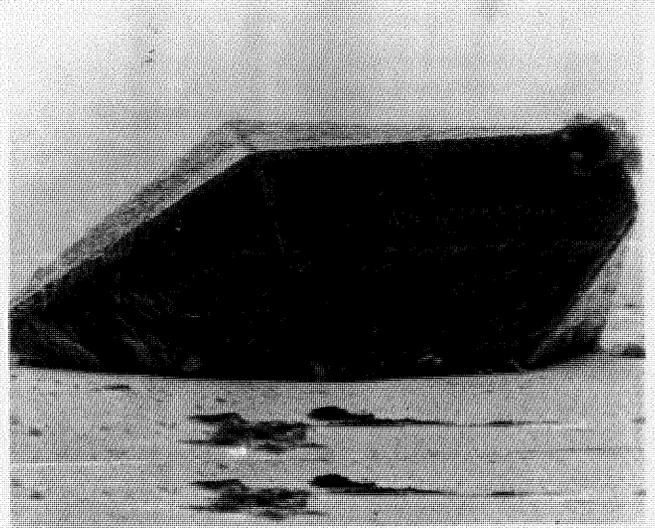
b) faciès $(111) + (100)$

Vue de dessus				
Vue de coté				
Direction de croissance	$[\bar{1}10] (A_5)$	$\approx [211]$	$[\bar{1}00]$	$[211]$
Plan d'accolement	(110)	(111)	(211)	(100)

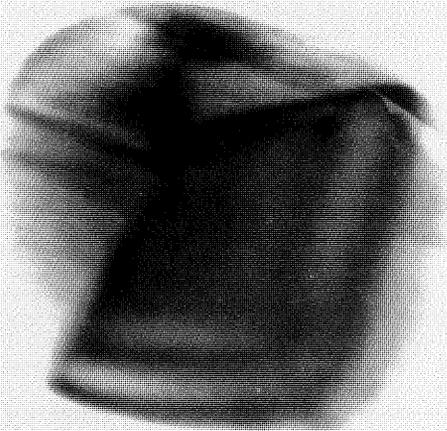
Fig. 8 - Cristallite mono pentagonal.



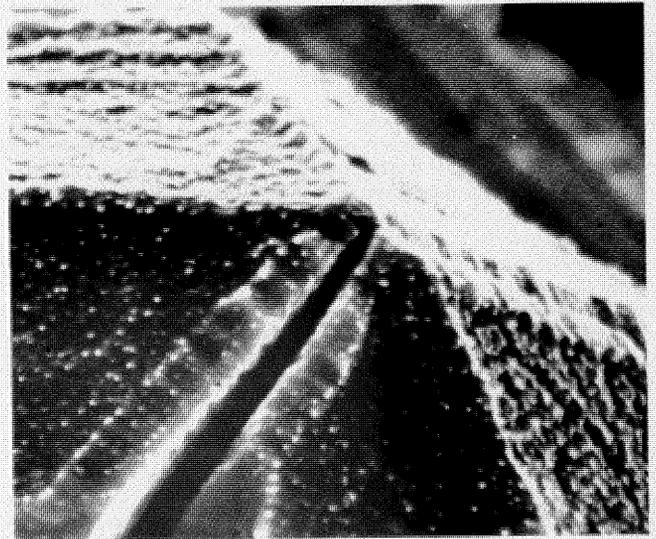
a 10 μ



b 10 μ

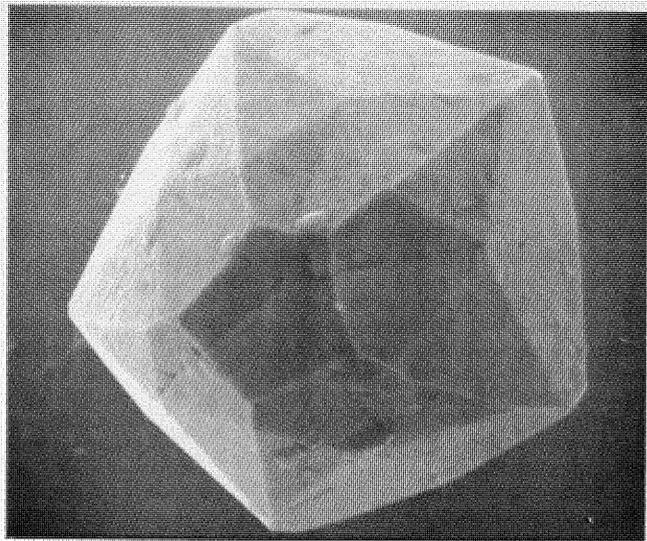


c 100 Å

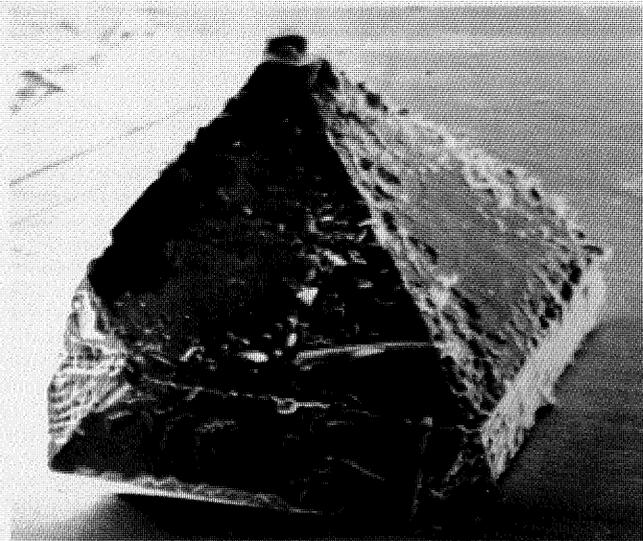


d 2 μ

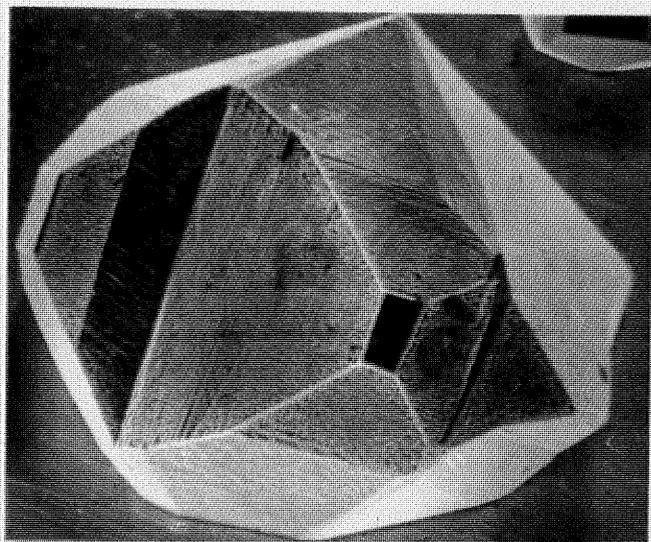
- a - Cristallite monopentaçonal.
- b - M \hat{e} me cristallite vu lat \acute{e} ralement.
- c - Observation en microscopie \acute{e} lectronique par transmission (100 KV).
- d - Fissure localis \acute{e} e sur un plan de macles.



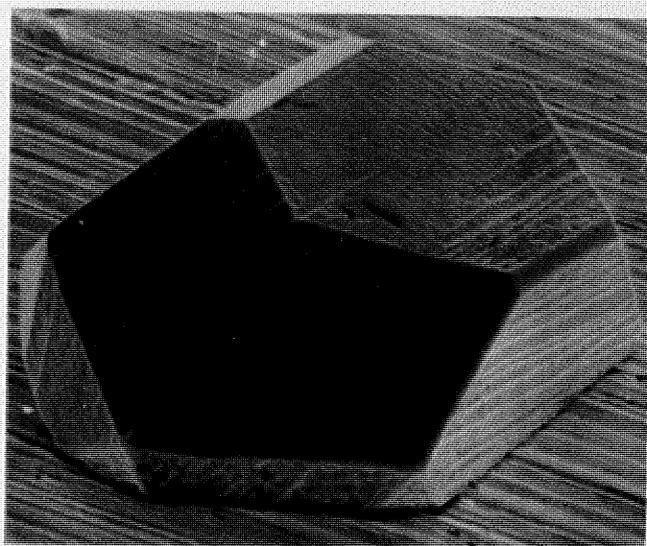
a 20μ



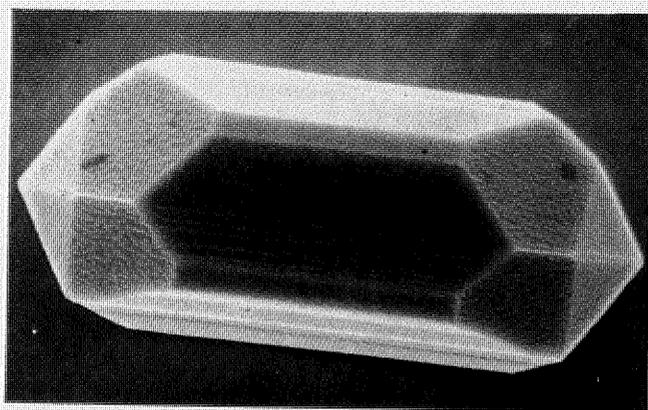
b 20μ



c 10μ



d 10μ



e 4μ

CRISTALLITES MONOPENTAGONAUX

- a : facettage (110) b : direction de croissance [211]
 c : direction de croissance [211] d : direction de croissance [100] (vue latérale)
 e : direction de croissance [211] , (vue de dessus)

le faciès des cristallites de ce type est très rarement parfait [Pl. II-a-b] . Il apparait le plus souvent des troncatures latérales (100) parallèles à l'axe pentagonal qui sont, dans la plupart des cas, pyramidées [Fig. 8-b] [Pl. III-c-d-e] .

Quelques rares cristallites présentent des troncatures plus complexes du type (110) perpendiculairement à l'axe et sur les secteurs latéraux. De ce fait, les plans de macle n'émergent plus sur les arêtes du cristallite ; on les distingue alors uniquement par des lignes de petites piqures [Pl. III-a] .

Nous constatons donc que tous ces cristallites ont pour caractéristique commune la présence d'un axe de pseudosymétrie pentagonale. Ceci justifie l'appellation de cristallite monopentagonal plutôt que celle de décaèdre.

Des cristallites isolés présentant cette structure ont déjà été observés, notamment dans le cas de l'or déposé sous vide à partir de sa vapeur par Komoda (22), Schwoebel (23), Gillet (24-25).

3 - Cristallites polypentagonaux.

Pour des surtensions d'impulsion élevées, comprises entre 80 mV et 200 mV, les cristallites les plus fréquemment observés présentent plusieurs axes de symétrie quinaire. Dans ce qui suit, nous les désignerons sous le terme de cristallites polypentagonaux. La probabilité d'obtenir ce type de cristallites est maximale lorsque l'impulsion est très haute ($80 < \eta_2 < 200$ mV). Nous observons que, sur un échantillon soumis à ces conditions d'impulsion [Page de garde], tous les cristallites formés sont effectivement du type polypentagonal.

L'observation en microscopie électronique à transmission de microcristallites de ce type montre que, comme dans le cas précédent, il s'agit d'édifices maclés. L'arrangement des plans de macle est cependant beaucoup plus complexe : vingt tétraèdres de cristal cubique à faces centrées sont accolés en position de macle suivant leurs faces (111). Chaque tétraèdre possède 3 plans d'accolement avec des tétraèdres voisins.

La morphologie de l'édifice ainsi constitué est semblable à celle d'un icosaèdre parfait ; ce polyèdre possède vingt faces triangulaires équilatérales, 6 axes A_5 d'ordre cinq, dix axes A_3 d'ordre trois, quinze axes A_2 d'ordre deux [Fig. 9-a] .

Nous avons vu précédemment que l'accolement de cinq tétraèdres suivant des plans (111) ayant un axe [110] commun, laisse subsister un défaut angulaire de $7^\circ 20'$. La cohésion de cet édifice n'est donc possible qu'au prix de déformations du réseau, de création de dislocations, parfois même de formation de fissures ou de l'absence de plusieurs tétraèdres.

Expérimentalement, le faciès des cristallites polypentagonaux se rapproche du modèle de l'icosaèdre parfait [Pl. IV-a] . Il est constitué de faces triangulaires présentant assez souvent des tronçatures sur une partie ou sur l'ensemble des sommets et des arêtes [Pl. IV-c-d] .

Nous avons parfois observé des cristallites ayant une forme grossièrement sphérique, présentant de nombreuses facettes irrégulières pratiquement impossibles à indexer. Des observations très fines ont permis de constater la présence de lignes sombres qui se sont avérées être les traces de plans de macle sur la surface des cristallites. L'origine de ces lignes sombres n'est pas encore clairement établie. Cependant, il est probable qu'elle soit liée à un phénomène de corrosion localisée sur les joints de macle au moment où l'on sort l'électrode de la solution. En effet, nous avons vu précédemment que les joints de macle sont imparfaits et contiennent des dislocations, ce qui les rend plus sensibles à la corrosion. Les différentes observations (26) ayant montré que l'arrangement des lignes sombres - émergence des plans de macle - correspond à celui des arêtes d'un icosaèdre régulier, l'organisation des plans de macle est donc identique à celle des cristallites du type polypentagonal.

En conclusion, il ressort de cette étude que de nombreux cristallites sont des édifices maclés. Certes, nous savons que dans le système C.F.C., le maclage par rapport à un plan (111) requiert une faible énergie et que, par conséquent, il existe une forte probabilité pour qu'il se produise en cours de croissance, par faute d'empilement. Cependant, un cristal subissant des maclages successifs par rapport à divers plans (111) donne un édifice qui, rapidement,

devient très complexe et non reproductible. Or, nos expériences mettent au contraire en évidence qu'il ne se forme, en tout et pour tout, que trois types de structures maclées :

- type germe plat maclé
- type monopentagonal
- type polypentagonal.

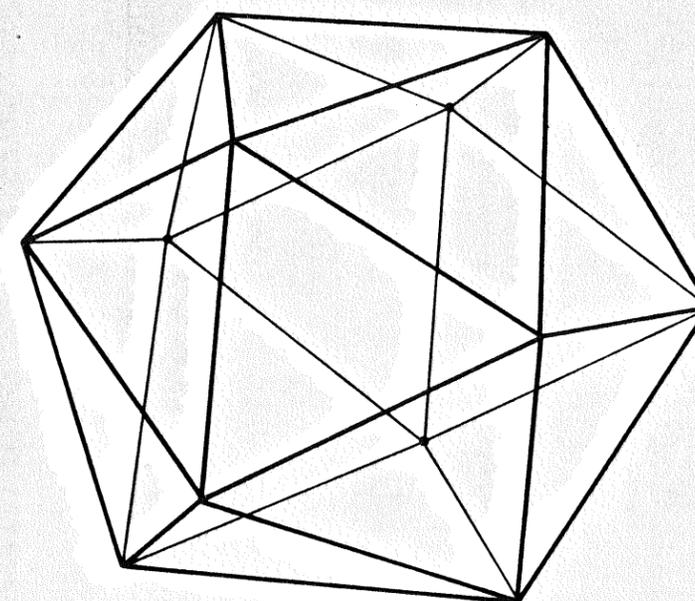
B - FACIES ET ORIENTATION DES CRISTALLITES

1 - Faciès des cristallites

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que les trois types de cristallites pouvaient avoir différents faciès. Rappelons, par exemple, que les cristallites monopentagonaux peuvent présenter le faciès pratiquement idéal de la bipyramide pentagonale ou présenter de grandes faces latérales (100), ces faces latérales pouvant elles-mêmes être pyramidées.

Le faciès d'un cristallite observé à un instant donné de la croissance, résulte de la compétition entre les vitesses de croissance des diverses facettes. Les facettes les plus lentes tendent à prendre de l'importance au cours du temps. Il est généralement admis que la vitesse d'une face cristalline est une fonction décroissante de sa densité atomique. Dans le réseau cubique à faces centrées, le classement par densité atomique décroissante des plans cristallins est le suivant :

{111} , {100} , {110} , {311} , etc...



a: icosaèdre (faciès 111)

	b 	c 	d
Direction de croissance	$[\bar{1}10]$ (A_5)	$[111]$	$[211]$
plan d'accolement	(110)	(111)	(211)

Fig. 9 - cristallite polypentagonal.

D'autre part, la vitesse de croissance est une fonction croissante de la sursaturation ou, dans notre cas, de la surtension. Mais, lorsqu'il s'agit d'électrocristallisation, d'autres facteurs difficiles à évaluer sont susceptibles d'intervenir. Par exemple, la distribution des lignes de courant dépend de la géométrie de la cellule. Les phénomènes de diffusion des espèces actives au sein de l'électrolyte créent des gradients de concentration qui peuvent être très élevés au voisinage de la surface et, par conséquent, modifier très sensiblement les concentrations superficielles d'adatoms. Ceci est particulièrement important lorsqu'on emploie des électrolytes dilués. La diffusion tend à favoriser une croissance très rapide dans la direction des lignes de courant, et il est évident que ce phénomène devient prépondérant dans la détermination du faciès. Par ailleurs, la composition de l'électrolyte joue également un rôle difficile à apprécier. Ainsi, quelques expériences ont été effectuées au laboratoire en utilisant comme électrolyte, une solution concentrée de perchlorate d'argent. On a observé, alors, que les cristallites polypentagonaux ont un faciès constitué par des plans $\{110\}$ ce qui leur donne l'aspect de dodécaèdres pentagonaux, alors qu'en solution de nitrate, ils ont généralement l'aspect d'icosaèdres, avec des facettes $\{111\}$.

Les cristallites que nous observons dans le microscope électronique à balayage ont subi différentes phases d'évolution de leur faciès ce qui rend difficile d'apprécier le rôle des différents facteurs. En effet, entre l'instant de leur nucléation et la fin de l'impulsion, ils croissent pendant un temps inconnu, inférieur à τ , sous la tension η_2 , puis ils croissent plus lentement sous la tension η_1 . Nous avons fait varier la valeur de η_1 pour étudier son influence sur le faciès. Cependant, la plage de variation est extrêmement limitée

comprise entre 7 et 12 mV. Aussi, sur une même électrode, nous avons généralement des cristallites présentant des faciès à des degrés divers d'évolution. Nous avons pu, néanmoins, constater que d'une façon générale, lorsque la tension η_1 est élevée, le faciès est plus simple et tend à être constitué exclusivement par des faces $\{111\}$.

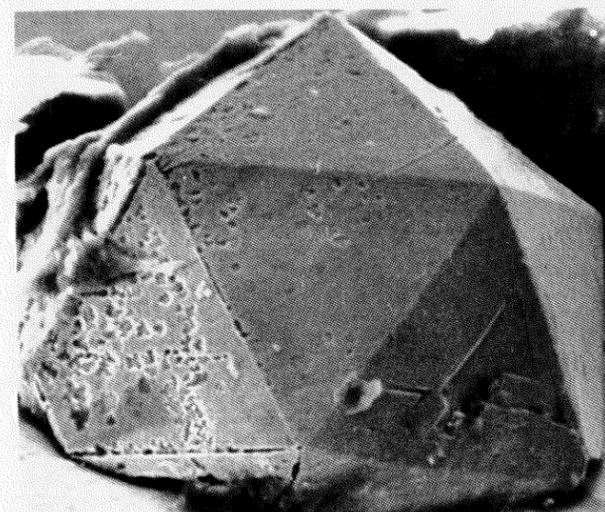
Nous pouvons donner, pour chaque type de cristallites, un ordre de complexité des faciès observés.

Les cristallites cuboctaèdres présentent, dans leur faciès habituel, une alternance de faces triangulaires (111) équilatérales et de faces carrées (100) [Pl. I-a]. Les faces (111) peuvent s'étendre et deviennent alors hexagonales; le polyèdre ainsi obtenu est un polyèdre de Wulff, forme d'équilibre du système C.F.C. Le faciès peut devenir plus complexe. En effet, les faces (100) sont souvent pyramidées [Pl. I-b]. Les facettes vicinales qui apparaissent alors ont été identifiées grâce à des mesures d'angle. Il s'agit de plans de la famille (211) .

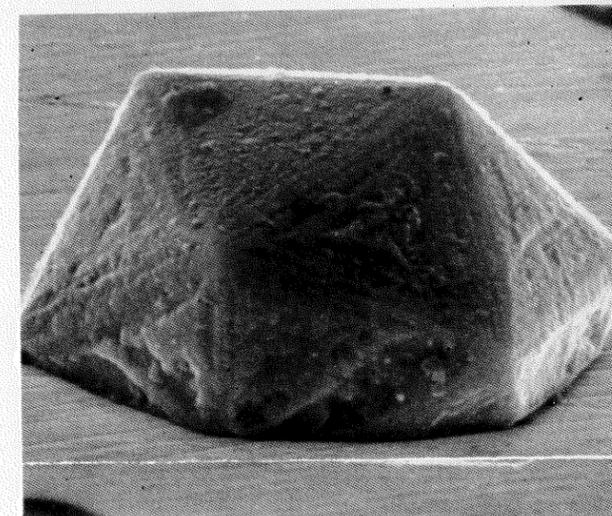
L'ordre de complexité des faciès cuboctaèdres est donc :

$(111) + (100)$; $(111) + (100) + (211)$.

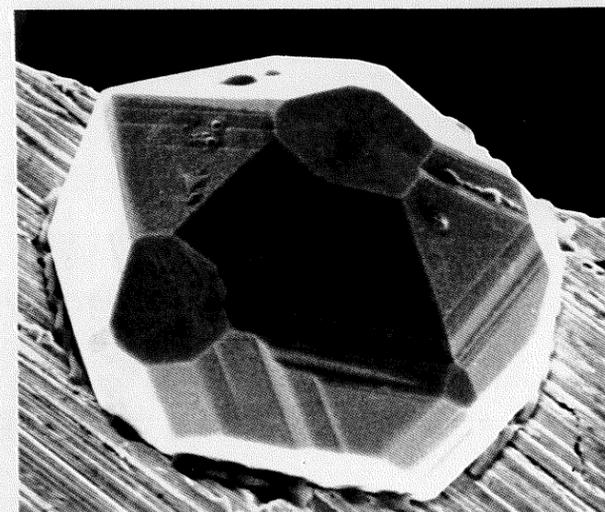
Le faciès le plus simple de cristallites monopentagonaux serait constitué uniquement de faces (111) . Nous n'avons jamais observé de tels faciès; les cristallites présentent toujours des troncatures latérales (100) parallèles à l'axe pseudopentagonal. Ces troncatures peuvent être de dimensions très restreintes [Pl. II-a-b] ou importantes. Dans ce dernier cas, elles sont prati-



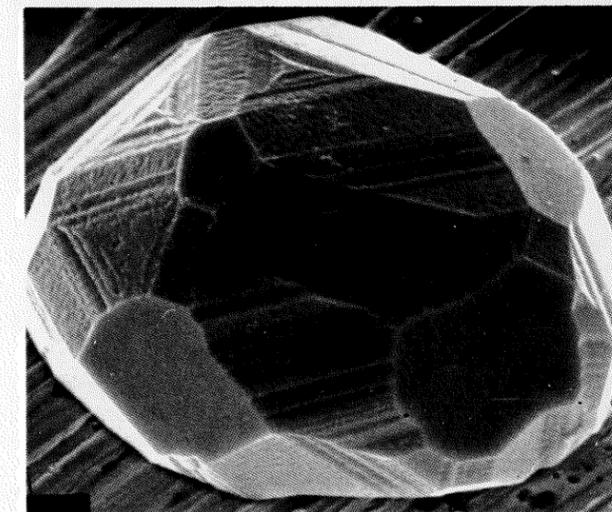
a 10 μ



b 2 μ



c 10 μ



d 4 μ

- a - Cristallite polypentagonal.
- b - Cristallite polypentagonal de direction de croissance $[211]$
- c - Cristallite polypentagonal de direction de croissance $[110]$
- d - Cristallite polypentagonal de direction de croissance $[111]$

quement toujours pyramidées [Pl. III-c-d-e] . Des mesures d'angle ont permis d'indexer les faces latérales des pyramides ; elles sont du type (211). Ces faces latérales peuvent se développer au détriment des faces (100), le cristallite étant à la limite constitué uniquement de faces (111) et (211).

L'ordre de complexité est donc :

(111) ; (111) + (100) ; (111) + (100) + (211) + (111) + (211)

Pour des cristallites polypentagonaux, nous avons vu précédemment que le faciès idéal correspondait à celui d'un icosaèdre parfait ; un tel faciès constitué uniquement de faces (111) est relativement rare [Pl. IV-a] . En effet, il apparaît fréquemment des troncatures (110) perpendiculaires aux axes pentagonaux, sur la totalité ou sur une partie des sommets du cristallite [Pl. IV-c-d] . Ce faciès peut encore être compliqué par des troncatures (211), perpendiculaires aux axes binaires, sur la totalité ou sur une partie des arêtes. Par l'adjonction de différentes troncatures, le cristallite se transforme rapidement en un polyèdre très complexe, de forme grossièrement sphérique, présentant de nombreuses facettes difficiles à indexer ; dans ce cas, les traces des plans de macles, signalées par des lignes de piqures, sont les seuls points de repère subsistants.

L'ordre de complexité résultant est donc :

(111) ; (111) + (110) ; (111) + (110) + (211) .

2. - Orientation des cristallites

La détermination de l'orientation des cristallites sur le substrat revêt une importance toute particulière, car elle est à la base de certaines théories et notamment de celle de Pangarov.

Nous avons vu, dans la première partie, que Pangarov a prévu théoriquement et vérifié expérimentalement par une méthode impulsionnelle l'évolution, en fonction de la surtension η_2 , de l'orientation de germes d'argent sur un substrat de platine (18).

Ainsi, les germes obtenus seraient orientés suivant l'axe :

- [111] pour des surtensions comprises entre 20 et 50 mV
- [100] entre 60 et 90 mV
- [110] entre 120 et 170 mV
- [113] entre 170 et 200 mV
- [210] au-dessus de 200 mV.

Dans les conditions expérimentales où nous travaillons, chaque type de cristallites correspond à un intervalle de tension déterminé. Pour chacun de ces intervalles, nous décrivons les différentes orientations que nous avons observées.

a - 10 mV < η_2 < 30 mV.

Les cristallites obtenus dans cet intervalle de tension sont des cuboctaèdres présentant en général une face supérieure (111) triangulaire

[Pl. I-a] ou hexagonale. L'orientation des cuboctaèdres dans cet intervalle correspond donc à l'orientation [111] trouvée par Pangarov (Fig. 7-d). Il faut signaler que nous observé quelques cas isolés de cuboctaèdres présentant une orientation [110] (Fig. 7-e). Cependant, la détermination de l'orientation des cristallites reste relativement imprécise dans la mesure où le polissage mécanique laisse toujours subsister de fines rayures, des défauts locaux de planéité qui, à l'échelle atomique, sont importants.

Les plaquettes hexagonales maclées, obtenues dans ce même intervalle de tension [Pl. I-d] sont caractérisées par un plan de macle perpendiculaire au substrat et une direction de croissance [211] ou [110].

b - 30 mV < η_2 < 80 mV.

Les différentes orientations des cristallites monopentagonaux sont liées à la position relative de l'axe pseudopentagonal par rapport au substrat. Trois orientations ont été observées :

- L'axe pseudopentagonal A_5 est vertical (Fig. 8), les cinq secteurs maclés ont donc une direction commune de croissance [110].
- L'axe de pseudosymétrie est oblique, le germe ayant en contact avec le substrat, une face (111), (Fig. 8). Dans cette position, les deux secteurs supérieurs du cristallite ont un plan de macle commun vertical et, à quelques degrés près, une orientation commune [211]. Les plans (111) de ces deux secteurs forment alors un dièdre d'aspect similaire à celui observé dans les dépôts de nickel de texture <211> .

- Lorsque l'axe A_5 est horizontal, deux positions sont possibles :

. Le secteur supérieur présente une face (100) parallèle au substrat ; dans ce cas, l'orientation du secteur supérieur est $[100]$.

. Le cristallite a un plan (100) en contact avec le substrat. La direction de croissance des deux secteurs supérieurs est $[211]$.

Notons que, dans le cas où l'axe pseudopentagonal est horizontal, l'observation verticale pratiquée en microscopie optique ne permet pas une identification certaine du type de germe observé ; l'observation d'une face supérieure carrée peut laisser croire que l'on est en présence d'un cristallite non maclé, du type cuboctaèdre, en position $[100]$. Cet exemple montre qu'il faut être particulièrement prudent lors de l'identification des structures et des orientations.

$$c - 80 \text{ mV} < \eta_2 < 200 \text{ mV}.$$

Dans cet intervalle de tension, les cristallites polypentagonaux sont prépondérants. La détermination de l'orientation de ce type de cristallite est simplifiée car, l'icosaèdre étant centrosymétrique, l'orientation du secteur supérieur est identique à celle du secteur inférieur.

Différentes positions sur le substrat ont été observées :

- une face (111) est en contact avec le substrat et un des axes ternaires est perpendiculaire au substrat (Fig. 9). L'orientation du secteur supérieur est donc $[111]$.

- le cristallite présente un axe binaire perpendiculaire au substrat. Les deux secteurs supérieurs ont alors une direction de croissance commune $[211]$.

- un axe pseudopentagonal A_5 est perpendiculaire au substrat. Les cinq secteurs supérieurs ont donc une orientation $[110]$.

Des cristallites polypentagonaux, dans les trois positions décrites ci-dessus, coexistent sur les mêmes électrodes, dans tout l'intervalle de tension [

Ainsi, les cuboctaèdres que l'on peut légitimement supposer formés par une nucléation bidimensionnelle ont dans la majorité des cas un plan d'accolement (111) avec le substrat. Cette forte interaction avec le substrat explique donc la formation et la croissance des cristallites cuboctaèdres dans une direction $[111]$.

Par contre, les cristallites polymaclés sont, comme nous le verrons plus loin, probablement issus d'agrégats atomiques tridimensionnels.

Dans ce cas, le contact de l'agrégat avec le substrat est assez faible et diverses positions de l'agrégat sur le substrat sont possibles, ce qui expliquerait le nombre relativement important d'orientations dans les cas des cristallites polymaclés.

C - CROISSANCE DENDRITIQUE

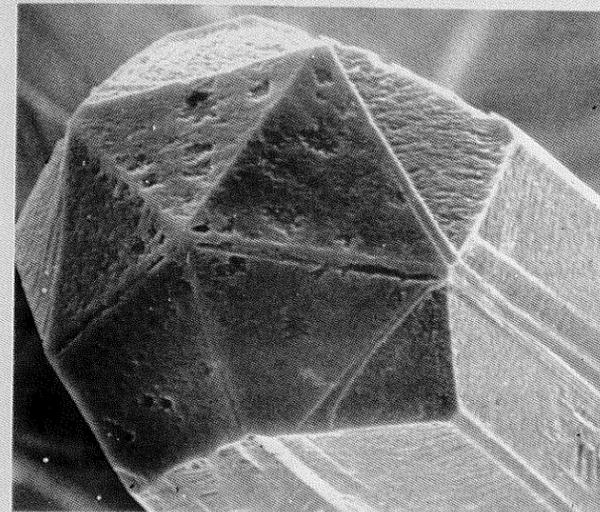
En règle générale, la croissance dendritique apparaît lorsque les effets de diffusion de matière contrôlent la vitesse de croissance. Dans le cas de l'électrocristallisation, les lignes de courant tendent alors à se concentrer sur les aspérités et les amplifient.

De nombreuses études ont été entreprises sur les dendrites de métaux cubiques à faces centrées. Ces dendrites sont obtenues suivant divers modes de préparation et notamment par réduction chimique (27), électrocristallisation en solution aqueuse (28 à 31) ou en sels fondus (32). L'étude de leurs structures a été réalisée par différentes techniques d'observation : observations microscopiques de coupes métallographiques (28), diffraction des rayons X (29-30), microscopie à émission de champ (27), et plus récemment microscopie à balayage (33).

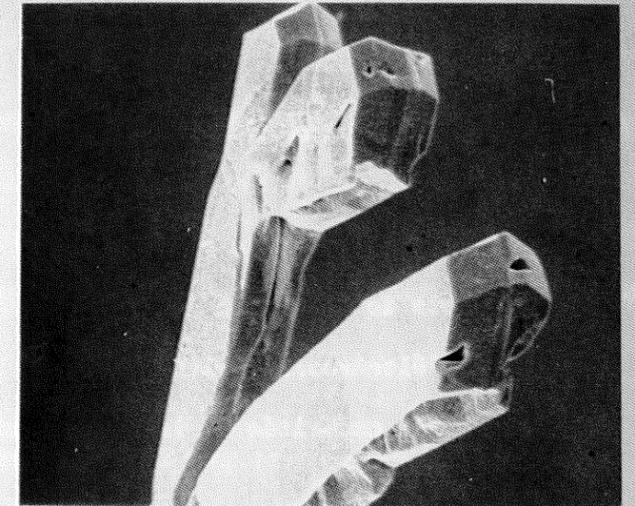
De ces observations, il ressort que les dendrites de métaux C.F.C. ont la particularité d'être maclées plusieurs fois par rapport à des plans (111) ayant deux types d'arrangements bien définis :

- les plans de macle sont groupés en étoile avec un axe de zone $|110|$ commun et forment une symétrie apparente d'ordre cinq,
- les plans de macle sont parallèles ; les dendrites poussent alors dans des directions $[211]$ ou $[110]$.

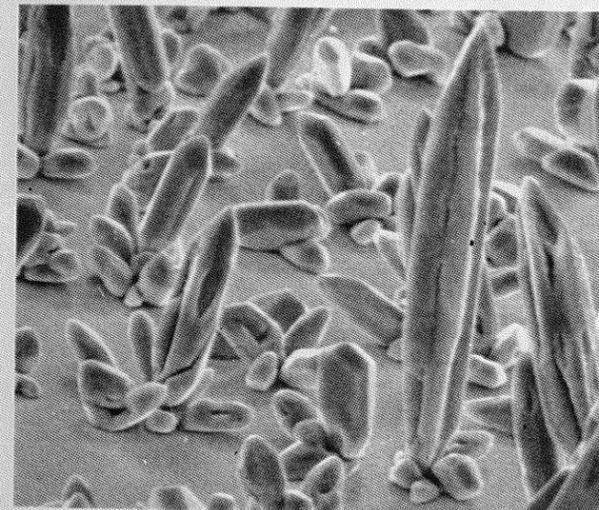
Le caractère extrêmement général de ce phénomène a même laissé supposer que le maclage multiple est une condition nécessaire à l'apparition des dendrites. Quelques hypothèses ont été formulées pour expliquer comment ces arrangements de plans de macle seraient susceptibles d'induire une croissance accélérée suivant un axe $[211]$ ou $[110]$.



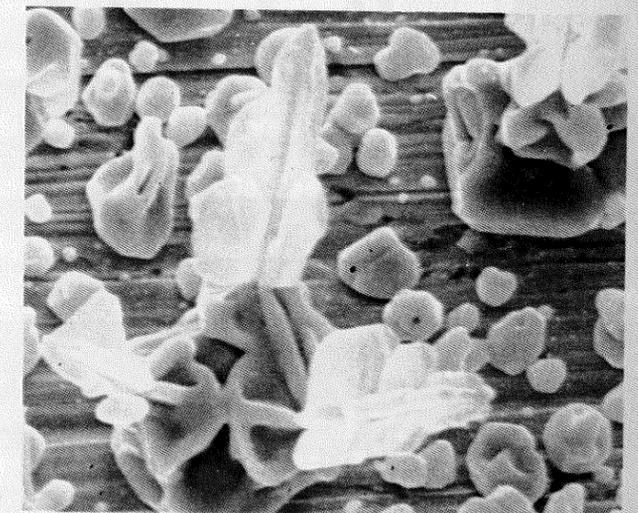
a 5μ



b 5μ



c 10μ



d 5μ

- a - Extrémité d'une dendrite issue d'un cristallite monopentagonal.
- b - Dendrite plate à plans de macle parallèles.
- c - Dendrites issues de cristallites multipentagonaux.
- d - Excroissances dendritiques poussant sur 3 axes pentagonaux d'un cristallite multimaclé.

Dans le cas des plans groupés en étoile, Melmed et Hayward (27) ont suggéré que l'arrangement des atomes aux joints de macle pouvait provoquer sur sa surface un gradin perpétuel - analogue à celui causé par la présence d'une dislocation-vis - qui engendrerait une croissance hélicoïdale continue.

D'autre part, en raison du défaut de fermeture des cinq secteurs, les joints de macle sont imparfaits et comportent de nombreuses dislocations de réseau que Maurin a pu mettre en évidence sur le nickel (19). Il est probable que l'ensemble de ces dislocations concourent à activer la croissance dans la direction de l'axe de zone des cinq plans de macle.

Dans le second cas, il est généralement admis que des plans de macle rapprochés et groupés en parallèle entretiennent la présence d'angles rentrants (34 et 31). Le sillon ainsi formé serait un site privilégié pour l'incorporation des atomes. En différents points des angles rentrants, il se formerait des marches de croissance qui permettraient une activation du développement dans les directions $[\bar{2}11]$ et $[110]$.

Quoiqu'il en soit, si l'importance des macles dans la formation des dendrites a bien été reconnue, aucune explication n'a jamais été fournie quant à l'origine de ces défauts.

Les analogies existant entre les structures multimaclées des dendrites décrites dans la littérature et celles des cristallites que nous avons observés nous ont conduits à supposer qu'il s'agit du même phénomène. Pour le vérifier, nous avons légèrement modifié les conditions expérimentales de façon à faire jouer à la diffusion des ions Ag^+ un rôle essentiel dans le contrôle de la vitesse de croissance. A cet effet, nous avons utilisé des solutions diluées de

nitrate d'argent 0,5 N et 0,1 N. Lorsque l'on applique aux bornes de la cellule des surtensions supérieures à 100 mV, la cathode se couvre de dendrites. A des surtensions faibles de l'ordre de 100 mV, nous avons observé quelques rares cas de dendrites ne présentant pas de plans de macle. Toutes les autres dendrites sont macleées ; on peut distinguer deux types suivant l'arrangement de leurs plans de macle :

- Le premier type est caractérisé par une symétrie axiale apparente d'ordre 5.

La dendrite est constituée par l'accolement de cinq cristaux en position de macle, les cinq plans de macle étant en zone autour de l'axe $[110]$, direction générale de croissance [Pl. V-a] .

- Le deuxième type est caractérisé par des plans de macle parallèles, la dendrite est plate, le tronc et les embranchements poussent dans des directions $[211]$ ou $[110]$, [Pl. V-b] .

En effectuant des observations détaillées à divers stades du développement des dendrites, nous avons pu mettre en évidence qu'elles se forment à partir de germes multimaclés (35). Pendant le même laps de temps, les germes non macleés ne se développent pratiquement pas.

Les dendrites du premier type se développent à partir de cristallites monopentagonaux ou polypentagonaux. Un cristallite monopentagonal donne, en solution diluée, une dendrite prismatique unique ; les faces latérales sont des plans (100) et (211), l'extrémité est limitée par cinq plans (111) [Pl. V-a] .

Un cristallite polypentagonal tend à se développer suivant les axes pentagonaux dirigés vers la solution. L'axe le plus proche de la normale à la surface prend rapidement de l'extension, les autres restant à l'état d'embryon [Pl. V-c] .

Les dendrites du second type se développent à partir de cristallites possédant plusieurs plans de macles comme les plaquettes hexagonales que nous avons signalées précédemment, ou à partir de plans de macle d'un cristallite polypentagonal. Sur la photo c [Pl. V] , on peut observer sur certains cristallites multipentagonaux, outre les amorces de dendrites pseudopentagonales, des excroissances en forme de plaquettes qui sont certainement des embryons de dendrites du second type.

Le phénomène est encore accentué lorsqu'on ajoute dans l'électrolyte du nitrate de sodium (AgNO_3 : 0,1 N ; NaNO_3 : 4,9 N ; HNO_3 : 0,5 N). Les effets de diffusion des ions Ag^+ sont alors amplifiés : par une croissance accélérée des arêtes, on obtient des dendrites creuses ; l'activation de l'incorporation des atomes au niveau des macles est exacerbée et se traduit par la formation de fines aiguilles dentelées sur chaque axe pseudopentagonal des cristallites multimaclés [Pl. V-d] .

C H A P I T R E I V

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons décrit dans le chapitre précédent les différents types de structures de cristallites d'argent observés expérimentalement.

A faible tension, les cuboctaèdres obtenus correspondent aux structures que nous pouvions logiquement attendre. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, le cuboctaèdre est la forme cristalline du réseau C.F.C., c'est-à-dire le polyèdre formé par les atomes premiers voisins d'un atome pris comme référence. D'autre part, l'orientation $[111]$, observée dans la plupart des cas pour ce type de cristallites, est caractérisée par une face (111) en contact avec le substrat. Ce résultat est en accord avec l'idée généralement admise que, dans le cas de l'électrocristallisation, les germes formés sont bidimensionnels, la plupart des phénomènes électrochimiques, et en particulier la diffusion superficielle des adions, se situant à l'interface métal-électrolyte supposé comme sans épaisseur. Le plan (111), le plus compact du système C.F.C., constitue logiquement l'arrangement atomique adopté par le germe bidimensionnel à énergie minimum.

Pour des surtensions plus élevées, apparaissent systématiquement des structures mono ou polypentagonales. De telles structures présentant des pseudosymétries d'ordre 5 ont d'ailleurs été observées dans des conditions expérimentales différentes par de nombreux auteurs : Melned et Haywards (27),

Schwoebel (23), Allpress et Sanders (36), Ino (37), Komoda (22), Gillet (24, 25), etc. . Bagley (38) a d'ailleurs effectué une étude bibliographique détaillée concernant ces structures en regroupant les différents métaux utilisés, les modes de préparation et les techniques d'observation.

L'anomalie cristallographique que constitue la symétrie 5 est donc un phénomène de caractère général. Le problème est donc de savoir comment se forment les structures multimaclées et à quel stade de la croissance elles apparaissent. Dans ce chapitre, nous examinerons différentes hypothèses ou théories qui ont été émises à ce sujet et nous les confronterons avec nos résultats expérimentaux.

A - HYPOTHESE DU MACLAGE ALEATOIRE

Pangarov (39) a supposé que le maclage était le résultat d'une erreur dans l'ordre d'empilement des plans compacts (111) du réseau C.F.C. . On a coutume de nommer par les lettres B et C les deux positions possibles d'une couche compacte par rapport à une couche A prise comme référence. Le système cubique à faces centrées est alors représenté par la séquence :

A B C A B C A etc.

Une macle correspond à l'inversion de l'ordre d'empilement et s'écrira :

A B C A B | A C B A

En utilisant la méthode décrite précédemment (Chap. I, C-2), Pangarov calcule l'énergie de formation W_{111}^t d'un germe (111) en position erronée sur une couche (111), ce qui, dans l'exemple pris plus haut, correspond à un germe en position "A" sur une face en position "B". La probabilité ω_t de formation d'un germe bidimensionnel en position de macle est alors :

$$\omega_t = K_t e^{-\frac{W_{111}^t}{kT}}$$

K_t étant le facteur pré-exponentiel.

Si W_{111}^n est l'énergie de formation d'un germe (111) en position normale, la probabilité de formation d'un tel germe est :

$$\omega_n = K_n e^{-\frac{W_{111}^n}{kT}}$$

Les deux types de germes ayant une forme similaire, il admet $K_n \sim K_t$.

La probabilité "ρ" pour qu'il y ait formation d'une macle peut alors se mettre sous la forme :

$$\rho = \frac{\omega_t}{\omega_n + \omega_t}$$

$$\rho = \frac{1}{1 + \exp(W_{111}^t - W_{111}^n)}$$

Le travail de formation W_{hkl} étant une fonction décroissante de la sursaturation, la probabilité de formation d'un germe en position erronée initiateur d'une macle est donc une fonction croissante de la surtension. Les résultats expérimentaux de l'équipe de Pangarov et nos résultats sur l'argent montrant que les cristallites maclés sont observés à forte surtension, semblent confirmer ce calcul. Il faut cependant émettre plusieurs objections :

- En admettant ce mécanisme, on sous-entend que la croissance se fait par nucléation bidimensionnelle répétitive ; or, il est probable que les défauts cristallins sont assez nombreux pour engendrer des marches de croissance sur

la surface sans qu'il soit nécessaire de faire appel à la nucléation.

- D'autre part, un cristal peut se macler par rapport aux quatre plans de la famille (111) et donner quatre nouveaux individus cristallins, chacun pouvant à son tour se macler suivant quatre possibilités... On conçoit alors que, rapidement, on aboutisse à une infinité de possibilités d'édifices maclés devenant rapidement complexes. Or, les structures multimaclées que nous avons décrites, comme toutes celles observées par les auteurs cités plus haut, ne se présentent que sous les formes monopentagonales ou poly-pentagonales.

De plus, si comme le suppose Pangarov le maclage est un phénomène aléatoire, on devrait assister au cours du temps à la formation d'édifices de plus en plus complexes, ce qui n'est pas le cas puisque nous avons montré que la structure de cristallites de quelques dizaines de microns est la même que celle des cristallites de quelques centaines d'angstroms observés en microscopie électronique.

L'hypothèse du maclage aléatoire ne paraît donc pas justifiable. Il semble d'ailleurs que la symétrie d'ordre 5 apparaisse très tôt. Ainsi Komoda (22) d'une part, Gillet (24, 25) d'autre part, ont étudié la structure de particules d'or formées durant les premiers stades de la condensation sur les halogénures alcalins, en microscopie et diffraction électroniques. Ils ont mis en évidence des édifices décaédriques et icosaédriques ayant un diamètre de quelques dizaines d'angstroms.

Les structures multimaclées ne semblent donc pas dépendre de la dimension des cristallites et interviennent pratiquement dès le stade de la nucléation. Des recherches théoriques récentes ont été effectuées pour étudier des agrégats atomiques et des germes au début de la croissance. Certains travaux partent du principe que la nucléation a lieu, puis le maclage. Les

autres prennent pour étape préliminaire la formation d'agrégats à symétrie 5. Nous nous limiterons ici aux principaux travaux.

B - HYPOTHESE DES POLYTETRAEDRES

En s'appuyant sur des résultats expérimentaux relatifs à des particules métalliques déposées sous vide par condensation de la vapeur, Ino (37,40) a supposé que les structures multimaclées observées très fréquemment sont constituées par l'accolement en plusieurs étapes de tétraèdres parfaits formant des "polytétraèdres".

Il a évalué la stabilité relative de différents types de cristallites ; son calcul tient compte en particulier de l'énergie de cohésion avec le substrat, de l'énergie de macle et de l'énergie de contrainte élastique. En effet, il est facile de montrer que les tétraèdres doivent nécessairement être déformés pour que les icosaèdres ou décaèdres soient fermés. Ces formes d'énergie évoluent différemment suivant les dimensions de la particule. Les résultats obtenus par le calcul sont rassemblés sur la figure 10 : pour divers types de particules, les courbes $\frac{U - U_c}{r}$ ont été tracées en fonction de r ; U est l'énergie de la particule, U_c son énergie de cohésion sur le substrat, r la variable dimensionnelle -la longueur de l'arête de l'icosaèdre étant prise comme référence. On constate qu'à l'équilibre, on devrait obtenir des icosaèdres pour des rayons inférieurs à r_{iw} , et des polyèdres de Wulff pour des valeurs supérieures, le décaèdre ne devant jamais apparaître. Cependant, Ino trouve expérimentalement des décaèdres et des tétraèdres ; il suppose alors que les conditions d'équilibre ne sont pas respectées. L'ordre de stabilité relative devient en fonction des dimensions :

icosaèdre \rightarrow décaèdre \rightarrow tétraèdre.

Ceci est en assez bon accord avec les résultats de divers auteurs

qui, pour des particules provenant de la condensation de vapeurs métalliques, observent des icosaèdres pour des diamètres inférieurs à 300 Å et des décaèdres pour des diamètres inférieurs à 3000 Å.

Pour différents métaux, Ino a calculé les diamètres critiques $2 r_{iw}$ entre icosaèdre et polyèdre de Wulff et $2 r_{dt}$ entre décaèdre et tétraèdre.

Les calculs donnent pour l'argent :

$$2 r_{iw} = 75,6 \text{ \AA}$$

$$2 r_{dt} = 2905 \text{ \AA}$$

Ino admet toutefois que son calcul ne peut s'appliquer aux très petites particules ou agrégats atomiques qui ne présentent pas toutes les propriétés caractéristiques du réseau cristallin.

Dans le cadre de notre étude, les travaux de Ino aboutissent à un résultat intéressant :

La séquence en fonction du rayon - icosaèdre → décaèdre → tétraèdre - et l'inverse de celle que nous avons trouvée en fonction de la surtension : - cuboctaèdre → décaèdre → icosaèdre -

On pourrait alors expliquer nos résultats en admettant que la structure des cristallites est déterminée par les dimensions des germes critiques. Or, comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, le rayon critique est une fonction inverse de la surtension :

$$r_c = \frac{q A}{z F |\eta|}$$

Ainsi, les cristallites engendrées par des impulsions de faible amplitude (<30mV) seraient initiées par des germes cubiques à faces centrées tétraédriques ou cuboctaédriques relativement gros, tandis que ceux engendrés par des impulsions de grande amplitude (>100mV) seraient initiés par des petits germes icosaédriques.

Il n'est cependant pas possible de pousser plus loin l'analogie car Ino

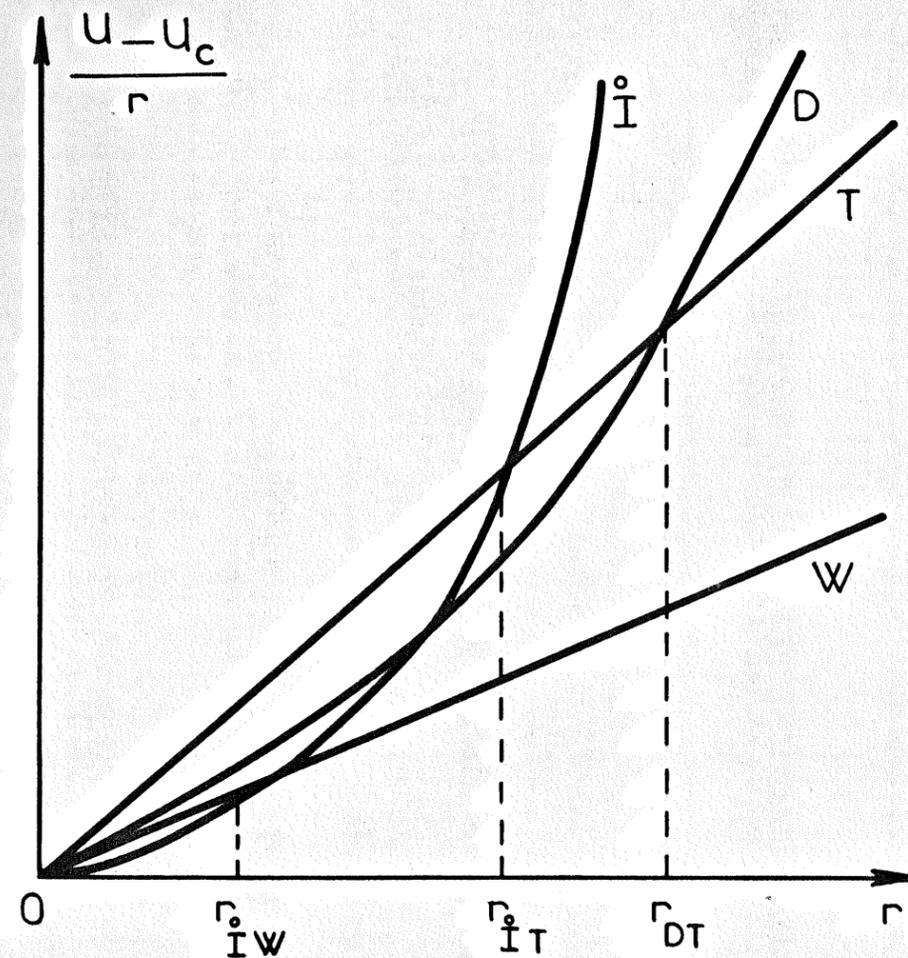


Fig.10 - Stabilité relative de divers particules. (d'après Ino).

I : icosaèdre , D : décaèdre , T : tétraèdre
W : polyèdre de Wulff.

suppose que les cristallites sont en équilibre avec leur vapeur. Or, dans nos expériences, non seulement les conditions sont certainement loin de l'équilibre métal-adion, mais le système physique est différent ne serait-ce que par le phénomène de l'échange électronique entre le substrat et les ions et par le fait que les propriétés des adions n'ont aucune raison d'être identiques à celles de la vapeur métallique.

C - HYPOTHESE DES AGREGATS ATOMIQUES PENTAGONAUX

Dans ce paragraphe, nous décrirons trois des principaux modèles imaginés pour comparer la stabilité de différents agrégats atomiques.

Modèle de Fukans et Wayman

Pour étudier la formation et la stabilité d'agrégats ayant différentes formes externes, Fukans et Wayman (41) emploient un modèle simple de boules compactes et calculent les énergies de volume et de surface par la méthode du dénombrement des liaisons entre premiers voisins.

Une expression de l'énergie de volume par atome v est obtenue en effectuant le rapport du nombre total de liaisons V au nombre total d'atomes de la particule N_v . Dans le système C.F.C., chaque atome a douze premiers voisins, l'énergie de surface S est donc obtenue en soustrayant V à douze fois N_v ; l'énergie de surface par atome s est le rapport de S sur N_s , nombre total d'atomes en surface.

Les plus petites valeurs de $\frac{S}{V}$ correspondent aux agrégats ayant les plus grandes stabilités. Ce modèle, appliqué en premier lieu à la nucléation homogène, a été étendu au cas de la nucléation hétérogène par l'introduction de quelques hypothèses tenant compte de l'influence du substrat.

Malgré son caractère relativement simpliste, ce modèle permet d'établir la très grande stabilité des germes multimaclés et de l'icosaèdre en particulier.

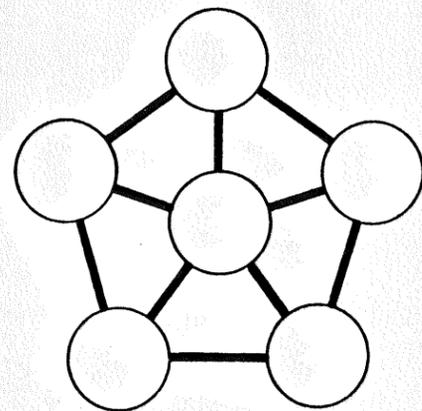
Cependant, dans cette étude, Fukano assimile les atomes à des boules jointives et non compressibles ; il apparaît donc lors de la croissance des cristallites décaédriques et icosaédriques des "jours" qu'il assimile à des joints de grains (fig. 11b). Cette simplification entraîne principalement deux observations. D'autre part, il semblerait plus logique que la déformation soit répartie sur l'ensemble du cristallite et non localisée en un "jour".

D'autre part, la notion de joint de grains introduite par Fukano dans son calcul est une notion macroscopique qu'il est difficile d'appliquer à un cristallite de quelques dizaines d'atomes.

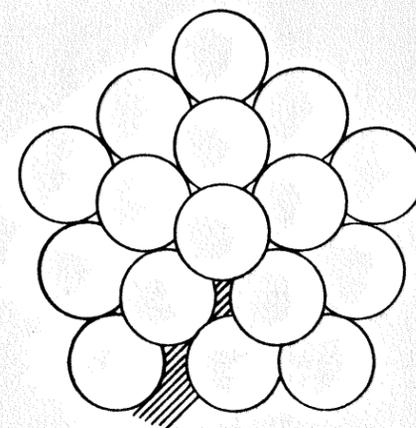
Modèle de Hoare

Le mode d'approche de Hoare et coll (42) est foncièrement différent de ceux déjà présentés. En effet, aucune hypothèse n'est faite quant à la structure cristalline du corps étudié. Ils considèrent des agrégats dont les n atomes sont reliés entre eux par des forces centrales obéissant à un potentiel du type "Lennard-Jones". Ces auteurs utilisent la mécanique statistique pour calculer l'énergie potentielle ainsi que diverses grandeurs thermodynamiques d'un grand nombre d'agrégats se différenciant par le nombre et la position relative des atomes. Dans le calcul, on tient compte de toutes les interactions entre atomes pris deux à deux. Les positions des atomes de la configuration considérée à priori sont affinées par une méthode de relaxation. On conçoit que les calculs soient très longs et que, même avec un ordinateur puissant, en soit limité actuellement à des agrégats dont le nombre d'atomes n'excède pas 150.

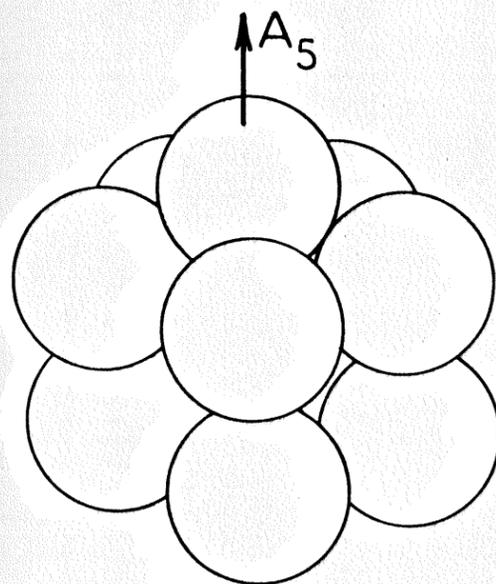
Pour des agrégats de moins de 50 atomes, les calculs mettent en évidence que les configurations ayant les énergies les plus faibles ne sont jamais celles correspondant à la structure cristalline cubique à faces centrées ou hexagonale compacte, mais sont obtenues pour des agrégats polytétraédriques, édifices pouvant être construits avec des tétraèdres de



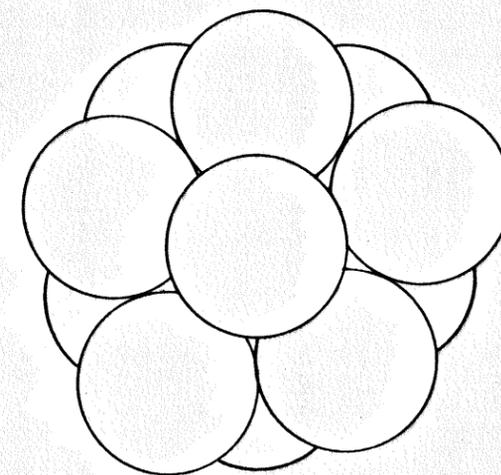
a



b



c



d

Figure 11

a) agrégat bidimensionnel pentagonal (Julg et Bourg.).

b) décaèdre de 23 atomes d'après Fukano et Wayman
(Le jour est figuré par des hachures).

c) décaèdre de 13 atomes.

d) icosaèdre de 13 atomes.

quatre atomes. Tous les agrégats polytétraédriques stables peuvent être regroupés en trois familles qui correspondent respectivement aux symétries tétraédriques, décaédriques et icosaédriques. Parmi le grand nombre de configurations possibles, certaines apparaissent comme particulièrement stables ; c'est le cas des icosaèdres de 13 (fig. 11d), de 55 ou de 147 atomes. Il a été montré que les cuboctaèdres de 13 ou 55 atomes tendent à se transformer en icosaèdres.

Ces travaux théoriques ont été confirmés sur le plan expérimental d'une façon remarquable par les résultats de Farges et coll sur la structure d'agrégats atomiques formés dans un jet supersonique d'argon. Les diagrammes de diffraction électronique provenant de ces agrégats coïncident exactement avec les diagrammes établis par le calcul pour les arrangements icosaédriques donnés par Hoare. Il semble donc qu'il ne soit pas nécessaire d'invoquer un processus de maclage pour expliquer l'initiation des symétries d'ordre 5 dans les agrégats atomiques ; le maclage n'intervenant qu'ultérieurement dans la croissance. D'après Hoare, les agrégats décaédriques ou icosaédriques sont soumis à des contraintes internes, les couches superficielles étant en extension tandis que le cœur de l'agrégat est en compression.

Remarquons que les résultats de Hoare doivent être utilisés avec prudence dans le cas des métaux. En effet, le potentiel de Lennard-Jones, utilisé pour ces calculs, correspond à une interaction de type de Van der Waals entre atomes non liés et n'est pas limité dans l'espace aux seuls atomes premiers voisins. Ce type de potentiel s'applique parfaitement aux gaz rares et notamment à l'argon, mais il n'en est pas de même pour les métaux.

Certes, les métaux pour lesquels on a identifié les cristallites multimaclés à symétrie pseudoquinnaire ont une structure cubique à faces centrées, structure également adoptée par les corps ayant un potentiel du type Lennard-Jones, ce qui permet de penser que la formation des agrégats

est très voisine dans les deux cas. Il faudrait être évidemment beaucoup plus réservé avec les métaux présentant une autre structure, en particulier la structure hexagonale pour laquelle les liaisons inter-atomiques ne sont pas parfaitement isotropes.

Modèle de Julg et Bourg

Dans le cas des métaux, le potentiel de Lennard-Jones n'est pas applicable ; en effet les électrons sont complètement délocalisés et tous les atomes sont liés par le nuage électronique. La méthode des orbitales moléculaires, utilisée par Julg et Bourg (43) dans le cas de la nucléation hétérogène, tient compte de la structure délocalisée du nuage électronique ; elle est donc particulièrement adaptée à l'état métallique. Julg et Bourg calculent l'énergie électronique mise en jeu lors de la formation d'édifices métalliques. La méthode a été appliquée aux métaux monovalents en considérant d'une part l'électron de valence, d'autre part le reste de l'atome.

La résolution de l'équation de Schroedinger est effectuée avec un hamiltonien H , somme d'hamiltoniens monoélectroniques $h'(\mu)$:

$$H(1,2,3,\dots) = \sum_{\mu} h'(\mu)$$

et avec une fonction d'onde ϕ_i , combinaison linéaire des fonctions d'onde χ_r qui décrivent les électrons de valence dans les atomes r isolés :

$$\phi_i = \sum_r c_{ir} \chi_r$$

L'énergie électronique se met sous la forme :

$$E = \sum_i n_i e_i$$

dans laquelle n_i désigne le nombre d'électrons placés sur le niveau i d'énergie e_i

e_i est racine de l'équation séculaire :

$$\det |h'_{rs} - e_{rs}| = 0$$

avec

$$h'_{rs} = \int \chi_r(\mu) h'(\mu) \chi_s(\mu) d\tau_{\mu}$$

En utilisant une base d'orbitales atomiques orthogonalisées, l'équation séculaire s'exprime en fonction de deux paramètres :

$$h'_{rr} = \alpha$$

$$h'_{rs} = \beta$$

L'énergie électronique totale se met donc sous la forme :

$$E = n\alpha + \epsilon_n \beta$$

où n est le nombre d'atomes de l'agrégat

α ne dépend que de la nature des atomes considérés.

Si les atomes étaient restés indépendants, on aurait : $E = n\alpha$
 $\epsilon_n \beta$ traduit donc la stabilisation du système.

Dans un premier temps, la méthode a été utilisée pour calculer les énergies électroniques de formation d'agrégats ayant jusqu'à 6 atomes. Les formes les plus stables sont alors celles présentant un axe d'ordre 5 (fig. 11a) plus celles présentant un axe d'ordre 3.

La configuration pentagonale reste la plus stable pour des édifices ayant plusieurs centaines d'atomes, tandis que, entre 10^4 et 10^6 atomes, la phase C.F.C. devient la plus stable. Cependant, les faibles différences d'énergie qui séparent les diverses formes laissent prévoir un passage facile de l'une à l'autre, si bien que plusieurs types d'édifices pourront simultanément exister.

PERSPECTIVES

De la confrontation de nos résultats avec les interprétations d'ordre théorique que nous venons d'exposer dans leurs lignes il est possible de tirer un certain nombre de conclusions et de mettre en lumière des problèmes qui restent à résoudre.

Tout d'abord, il est manifeste que l'hypothèse du maillage aléatoire en cours de croissance ne peut en aucun cas rendre compte de nos résultats et par conséquent on est en droit de conclure que les pseudo-symétries quinaires voient le jour dès la nucléation. Ceci, d'ailleurs, prouvent l'intérêt de la méthode expérimentale adoptée puisque des observations sur des cristallites de plusieurs microns de diamètre donnent des renseignements sur la structure des germes cristallins.

Les interprétations théoriques relatives à la nucléation que nous avons présentées dans ce chapitre sont fondées sur des hypothèses et des modes de calcul très différents. Cependant, elles aboutissent à des conclusions très semblables, à savoir que pour de petits agrégats atomiques, des arrangements atomiques à symétrie quinaire peuvent être plus stables que l'arrangement caractéristique du cristal cubique à faces centrées. Il existe un désaccord entre les dimensions maximales des agrégats icosaédriques ou décaédriques stables. Cette question est importante car il serait intéressant de comparer ces dimensions à celles de germe critique.

En électrocristallisation, on considère généralement que la nucléation est du type bidimensionnel du fait que les phénomènes électrochimiques (décharge, diffusion superficielle...) s'effectuent au contact immédiat de la surface cathodique. Or les modèles d'agrégats à symétrie cinq sont, à une exception près, du type tridimensionnel (Julg et Bourg n'ont envisagé pour l'instant que des germes plats de quelques atomes en raison de la complexité de leurs calculs). Si donc nous sommes en présence d'une nucléation tridimensionnelle comme semble l'indiquer nos résultats, il serait intéressant de remettre en cause l'hypothèse de la nucléation bidimensionnelle prise comme base pour diverses approches théoriques en particulier la théorie des textures de Pangarov.

Il semble légitime d'affirmer que le phénomène que nous avons étudié dans le cas de l'argent est très général et qu'il y a tout lieu de

penser qu'il est également à l'origine de la formation des dendrites ou des textures de fibre d'axes $[110]_5$ et $[211]$ des dépôts électrolytiques des métaux cubiques à faces centrées. Toutefois, si l'on compare nos résultats avec ceux obtenus sur les textures du nickel (métal le plus étudié de ce point de vue) on constate une différence importante : pour les cristallites d'argent, les structures multimaclées apparaissent à forte surtension ; dans le cas de l'argent, la texture $[110]$ apparaît à faible surtension, alors qu'aux surtensions plus élevées on observe des textures qui semblent plus conformes avec l'hypothèse de la germination bidimensionnelle de Pangarov. Nous pensons que nous sommes là en présence d'une manifestation d'un phénomène de sélection géométrique. En effet, la nucléation ne détermine pas entièrement le mécanisme de formation des textures, les différences de vitesses de croissance entre cristallites peuvent contribuer à la texture d'ensemble. En particulier, les cristallites multimaclés, en raison de leur structure nécessairement défectueuse, sont susceptibles de voir leur croissance favorisée à faible surtension et être les seuls à subsister à la longue. Ces hypothèses mériteraient d'être étudiées plus avant.

Enfin à la lumière de nos résultats, il se pourrait que l'on puisse envisager une interprétation de l'origine d'autres structures "curieuses" observées en électrocristallisation et qui présentent, probablement, une parenté avec les structures maclées bien connues. Dans le cas des dépôts de cobalt, par exemple, Froment et Maurin (44) ont mis en évidence l'existence d'une texture "mixte" dont les grains possèdent systématiquement un défaut bidimensionnel dans un plan (001) diamétral, à savoir un joint de torsion avec un angle de désorientation d'une trentaine de degrés. Des défauts très semblables ont été trouvés dans des dendrites plates de cadmium (hexagonal) et de plomb (cubique à faces centrées). Il est peu probable qu'un défaut ayant une telle énergie puisse se former de façon si régulière par une erreur

au cours de la croissance. Aussi, nous pensons que nous sommes là encore en présence d'une structure défectueuse provenant d'agrégats atomiques à arrangement non cristallographique qui se perpétue grâce à une croissance particulièrement facile. Ceci reste évidemment à vérifier et on peut espérer que la méthode expérimentale employée pour les germes d'argent peut également s'appliquer à l'étude de telles structures et contribuera à la connaissance des mécanismes de la nucléation sur un plan général.

CONCLUSION

Par une technique consistant à appliquer des impulsions de tension aux bornes d'une cellule d'électrolyse contenant du nitrate d'argent, nous avons été en mesure d'engendrer des cristallites dont la structure peut être considérée comme représentative de celle des germes initiaux.

En utilisant la microscopie électronique à balayage, nous avons fait une étude systématique de la morphologie des cristallites d'argent. Nous avons montré que pour des valeurs croissantes de la tension cathodique apparaissent successivement trois types de structure : aux faibles tensions des cristallites non maclés de forme cuboctaédrique, aux tensions intermédiaires des cristallites multimaclés présentant un axe de pseudosymétrie quinaire et, aux tensions élevées, des cristallites multimaclés polypentagonaux.

Les dendrites qui ont tendance à se former lorsque la diffusion des ions limite le courant, présentant également, dans la plupart des cas, des pseudosymétries quinaires, et nous avons montré qu'elles se développent à partir de cristallites multimaclés mono ou polypentagonaux. Leur croissance est probablement favorisée suivant les axes quinaires par les défauts cristallins qu'impliquent ces pseudosymétries.

Les cristallites à pseudosymétrie quinaire sont certainement le résultat du développement d'agrégats atomiques présentant initialement des arrangements décaédriques ou icosaédriques parfaits. Diverses théories, que nous avons présentées dans le dernier chapitre prévoient en effet que de tels arrangements, bien que non compatibles avec la périodicité du réseau cristallin, peuvent être néanmoins plus stables que l'arrangement caractéristique du réseau cubique à faces centrées. Par un phénomène de maclage, des cristallites peuvent se développer tout en conservant grossièrement les caractéristiques structurales des agrégats décaédriques ou icosaédriques primitifs.

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

1. M. VOLMER et A. WEBER
Z. Phys. Chem. 119 (1927) 277.
2. M. VOLMER
Z. Elektrochem. 35 (1929) 555.
3. J.P. HIRTH et G.M. POUND
Condensation et Evaporation - Oxford Pergamon (1963).
4. D. WALTON
J. Chem. Phys. 37 (1962) 2182.
5. T. ERDEY-GRUZ et M. VOLMER
Z. Phys. Chem. 157A (1931) 165.
6. F.C. FRANK
Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 48,67.
7. W. KOSSEL
Nach. Ges. Wiss. Göttingen 135 (1927).
8. I.N. STRANSKI
Z. Phys. Chem. 136 (1928) 259 ; 11 (1931) 421.
9. E. BUDEWSKI, T. VITANOFF, et W. BOSTANOFF
Phys. Stat. Sol. 8 (1965) 369.
10. E. BUDEWSKI, W. BOSTANOFF, T. VITANOFF, Z. STOINOFF, A. KOTZEWA et R. KAISCHEW
Phys. Stat. Sol. 13 (1966) 577.
11. N.A. PANGAROV et S. RASHKOV
C.R. Acad. Bulg. Sci. 4 (1960) 439.
12. N.A. PANGAROV
Electrochimica Acta 7 (1962) 139.
13. N.A. PANGAROV
J. Electroanal. Chem. 9 (1965) 70.
14. N.A. PANGAROV et S.D. VITKOVA
Electrochimica Acta 11 (1966) 1719.
15. N.A. PANGAROV et S.D. VITKOVA
Electrochimica Acta 11 (1966) 1745.

16. N.A. PANGAROV
Phys. Stat. Sol. 20 (1967) 365.
17. H. BRANDES
J. Phys. Chem. 126 (1927) 196.
18. N.A. PANGAROV et V. VELINOV
Electrochimica Acta 11 (1966) 1753.
19. G. MAURIN
Thèse, Paris 1970. Oberfläche Surface 11 (1970) 297 ; 12 (1970) 309 ;
1 (1971) 8.
20. G.I. FINCH, H. WILLMAN et L. YANG
Disc. Faraday Soc. 1 (1947) 144.
21. C. DIGARD, M. FROMENT, G. MAURIN et J. ROBERT
Communication au 4e Congrès International de Croissance Cristalline,
Tokyo, mars 1974.
22. T. KOMODA
Japan J. Appl. Phys. 7 (1968) 27.
23. R.L. SCHWOEBEL
J. of Applied Phys. 37 (1966) 6, 2515.
24. E. GILLET et M. GILLET
J. Cryst. Growth 13-14 (1972) 212.
25. E. GILLET et m. GILLET
Thin Solid Films 15 (1973) 249.
26. C. DIGARD, G. MAURIN et J. ROBERT
C.R. Acad. Sc. Paris 277C (1973) 283.
27. A.J. MELMED et P.O. HAYWARD
J. Chem. Phys. 31 (1959) 541.
28. A. BACKX
Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain, 1965.
29. F. OGBURN, B. PARETZKIN et H.S. PEISER
Acta Cryst. 17 (1964) 774.
30. J. SMIT, F. OGBURN et C.J. BECHTOLDT
J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 571.
31. J. FAUST et H.F. JOHN
J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 463.
32. J.W. FAUST Jr.
J. Cryst. Growth 13 (1968) 433.
33. J.M. GALLIGAN
Scripta Metallurg. 6 (1972) 161.
34. D.R. HAMILTON et R.G. SEIDENSTICKER
J. of Applied Phys. 31 (1960) 1165.
35. C. DIGARD, G. MAURIN et J. ROBERT
C.R. Acad. Sc. Paris 280 (1975) B.83.
36. J.G. ALLPRESS et J.V. SANDERS
Surface Sci. 7 (1967) 1.
37. S. INO
J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 346.
38. B.G. BAGLEY
J. Cryst. Growth 6 (1970) 323.
39. N. PANGAROV et V. VELINOV
Comptes Rendus du 8e Congrès Interfinish (Bâle 1972). Forster-Verlag
(1973) 78.
40. S. INO
J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 941.
41. Y. FUKANO et C.M. WAYMAN
J. of Applied Phys. 40 (1969) 1656.
42. M.R. HOARE et P. PAL
J. Crystal Growth 17 (1972) 77.
43. A. JULG et M. BOURG
Surface Sci. 34 (1972) 709.
44. M. FROMENT et G. MAURIN
C.R. Acad. Sc. Paris 266 (1968) 14, 1017.