



HAL
open science

De l'influence de quelques composés organiques sur la croissance épitaxiale des dépôts de nickel obtenus par électrocristallisation

Régina Schwarcz

► **To cite this version:**

Régina Schwarcz. De l'influence de quelques composés organiques sur la croissance épitaxiale des dépôts de nickel obtenus par électrocristallisation. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1971. Français. NNT: . tel-04869653

HAL Id: tel-04869653

<https://hal.science/tel-04869653v1>

Submitted on 7 Jan 2025

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

T H E S E

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention

du DOCTORAT 3e CYCLE

Spécialité : Chimie-Physique

par Madame Regina SCHWARCZ

Sujet de la thèse : *"De l'influence de quelques composés organiques sur la croissance épitaxiale des dépôts de nickel obtenus par électrocristallisation"*.

Soutenue le 25 Mars 1974 devant la Commission

composée de : Président

Y. CAUCHOIS

Examineurs

A. AUTHIER

I. EPELBOIN

M. FROMENT

A M E S P A R E N T S

- S O M M A I R E -

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

EXAMEN BIBLIOGRAPHIQUE DES DONNEES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES CONCERNANT LA CROISSANCE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES..

PREMIER CHAPITRE

CROISSANCE EPITAXIQUE

I.- GENERALITES SUR L'EPITAXIE 4

II.- LE MODELE DE CROISSANCE DES CRISTAUX 5

 1.- Croissance en phase vapeur 6

 2.- Croissance par électrolyse 7

 3.- Modèle de croissance des cristaux 8

III.- PARAMETRES SUSCEPTIBLES DE CONTRARIER LA CROISSANCE EPITAXIQUE D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE 13

 1.- Nature et état de surface du substrat 13

 2.- Conditions d'électrolyse 15

 3.- Croissance en épaisseur - Cas d'un substrat monocristallin 16

 4.- Pureté de la solution électrolytique 19

IV.- ACTION DES SUBSTANCES ETRANGERES SUR LA CROISSANCE D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE 19

 1.- Données expérimentales sur l'action des adjuvants.. 20

 2.- Quelques hypothèses sur le mécanisme d'action des adjuvants 21

 3.- Action des adjuvants - Catalyse 23

.....

<u>DEUXIEME CHAPITRE</u>	
CROISSANCE TEXTUREE	27

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

TROISIEME CHAPITRE

INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELECTROLYSE ET DU SUBSTRAT CATHODIQUE SUR LA CROISSANCE EPITAXIQUE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL EN L'ABSENCE D'ADJUVANT

I.- METHODES EXPERIMENTALES	35
1.- Préparation des dépôts électrolytiques	35
2.- Nature et préparation des substrats cathodiques monocristallins	36
3.- Détermination des paramètres étudiés	39
I.- RESULTATS EXPERIMENTAUX	42
1.- Croissance épitaxique sur le plan (111)	43
2.- Croissance épitaxique sur le plan (110)	44
3.- Croissance épitaxique sur le plan (100)	45
II.-DISCUSSION	46

QUATRIEME_CHAPITRE

INFLUENCE DE CERTAINS ADJUVANTS ORGANIQUES SUR LA CROISSANCE EPITAXIQUE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL

I.- MODE OPERATOIRE	49
1.- Conditions expérimentales	49
2.- Critère de reproductibilité des résultats	50
II.- RESULTATS EXPERIMENTAUX	50
1.- Croissance épitaxique sur le plan (111)	51
2.- Croissance épitaxique sur le plan (110)	51
3.- Croissance épitaxique sur le plan (100)	52
III.- DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	55
1.- Discussion sur l'action des adjuvants	55
2.- Discussion sur l'hypothèse d'une adsorption préférentielle	59
CONCLUSION	67
BIBLIOGRAPHIE.-	

- : : : : : : : : : : : : : : -

I N T R O D U C T I O N

Certaines substances, introduites même en très faible quantité dans l'électrolyte, provoquent d'importantes modifications de la cinétique de croissance des dépôts métalliques. De plus, leur présence peut modifier dans de larges proportions les propriétés physico-chimiques de ces dépôts, et tout particulièrement leur structure et leur état de surface.

Il n'existe actuellement aucune théorie satisfaisante qui permette d'interpréter l'ensemble des modifications observées. Un certain nombre de résultats récents, obtenus au Laboratoire, sur des dépôts électrolytiques polycristallins de nickel, montrent clairement que l'action des substances organiques dépend dans une large mesure de la structure du dépôt, et plus particulièrement de l'orientation des cristallites du métal. On a fréquemment attribué le rôle des adjuvants organiques dans la formation des dépôts électrolytiques brillants à une anisotropie d'adsorption; les molécules organiques seraient dans ces conditions plus ou moins fortement liées au métal suivant son orientation cristalline.

Les imperfections structurales des dépôts polycristallins et la faible taille des cristallites rendent délicate l'interprétation des résultats. On a donc songé à étudier des dépôts monocristallins dont l'orientation est induite par épitaxie avec un substrat monocristallin. Toutefois, si l'on examine la littérature, on est obligé de constater que les résultats présentés ne sont pas suffisants pour se prononcer sur la validité de l'hypothèse de l'adsorption préférentielle.

C'est pour ces raisons que nous nous proposons, dans ce

.....

travail, d'étudier l'influence de quelques substances organiques sur la croissance épitaxique des dépôts électrolytiques de nickel, en utilisant comme substrats cathodiques des monocristaux du même métal présentant différentes orientations.

En effet, l'incorporation d'atomes métalliques sur un plan monocristallin du même métal est un système simple; l'étude du comportement des molécules organiques dans ce système doit apporter des renseignements précieux sur leur mécanisme d'action au cours de l'électrocristallisation et permettre, en particulier, de révéler une influence de l'orientation cristalline sur leur activité.

Nous commençons par rappeler, dans le premier chapitre, le mécanisme de la croissance épitaxique des dépôts électrolytiques en l'absence d'adjuvant. L'examen de la littérature nous permet d'étudier ensuite le rôle joué par différents paramètres sur la croissance épitaxique des dépôts, en insistant plus spécialement sur l'action des substances étrangères introduites dans l'électrolyte.

Dans le deuxième chapitre, nous mentionnons certains résultats récents obtenus au Laboratoire, ayant trait aux dépôts épais et texturés de nickel. L'action du butyne 2 diol 1-4 et du benzène sulfonate de sodium sur les propriétés de ces dépôts suggère une adsorption préférentielle des adjuvants utilisés, sur certains plans cristallins d'indices simples.

Le troisième chapitre débute par un exposé des méthodes expérimentales utilisées pour effectuer notre étude. Nous avons insisté tout particulièrement sur la préparation de la surface des substrats monocristallins ainsi que sur l'observation des dépôts électrolytiques à l'aide de la microscopie électronique, qui constituent les deux phases les plus délicates du point de vue expérimental. Dans ce chapitre sont également exposés des résultats relatifs à la croissance épitaxique du nickel sur les plans (111),

(110) et (100) de monocristaux de nickel, en l'absence de tout adjuvant. Les expériences réalisées ont pour but de préciser l'influence d'un certain nombre de facteurs, comme la densité de courant, la perfection cristalline du substrat et la préparation de sa surface, sur l'importance du stade de croissance épitaxique du dépôt.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la croissance épitaxique du nickel sur les plans (111), (110) et (100) de monocristaux de nickel, en présence d'un alcool acétylénique, le butyne 2 diol 1-4, et d'un sulfonate aromatique, le benzène sulfonate de sodium. Nous avons cherché à préciser essentiellement l'influence de ces substances d'une part, sur l'épaisseur du dépôt qui s'effectue de façon épitaxique, d'autre part, sur l'altération du faciès des dépôts épitaxiques. Ce chapitre se termine par une discussion au cours de laquelle nous nous sommes efforcés de dégager des résultats généraux relatifs à l'action des adjuvants sur la croissance épitaxique et d'interpréter, parmi les phénomènes que nous avons observés, ceux qui nous ont paru les plus significatifs.-

-:~::~:~::~:-

P R E M I E R E P A R T I E

EXAMEN BIBLIOGRAPHIQUE DES DONNEES

THEORIQUES ET EXPERIMENTALES CONCERNANT

LA CROISSANCE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES

PREMIER CHAPITRE

C R O I S S A N C E E P I T A X I Q U E

I.- GENERALITES SUR L'EPITAXIE

Lorsqu'un cristal croît sur un autre cristal d'espèce différente et qu'il existe entre leurs axes cristallographiques une relation d'orientation définie et unique, les deux cristaux sont dits en épitaxie.

Ce terme d'épitaxie a été introduit par ROYER (1928) pour décrire le phénomène de la croissance orientée d'un cristal sur un autre. Sur la base de ses résultats, ROYER a énoncé trois règles dont la plus importante est que la croissance orientée ne se produit que lorsqu'elle implique le parallélisme de deux plans réticulaires de cristaux ayant des réseaux identiques, ou quasi identiques, et de paramètres très voisins; la différence relative des paramètres pouvant atteindre 15 %. Une telle croissance a d'abord été mise expérimentalement en évidence, au début du siècle, dans le cas des cristaux minéraux (BARKER, 1906); le dépôt étant obtenu par évaporation d'une solution saturée sur une face de clivage du cristal minéral substrat. Mais il s'est avéré rapidement que le phénomène de l'épitaxie est beaucoup plus général et qu'il se produit lors de la formation de nombreux dépôts dans des conditions variées. Citons, par exemple, les dépôts métalliques obtenus à partir de la phase vapeur sur des faces de clivage de mica, d'halogénures alcalins (THIRSK, 1950; BRUCK, 1936) et les dépôts métalliques obtenus par électrolyse sur des métaux

....

(COCHRANE, 1936; FINCH et SUN, 1936).

Les travaux expérimentaux postérieurs ont permis de mettre en évidence de nombreuses exceptions à la règle énoncée par ROYER. C'est ainsi qu'entre deux épitaxies possibles correspondant l'une à un très bon accord paramétrique, l'autre à une tolérance médiocre, il arrive que seule la seconde se réalise expérimentalement. Ceci s'applique en particulier au cas de la croissance des métaux sur des halogénures alcalins (LASSEN et BRUCK, 1935; JOHNSON, 1950). En fait, à l'heure actuelle, à la notion de superposition de deux réseaux cristallins dans un plan, se substitue une notion à trois dimensions : dans une épitaxie, tout se passe comme si le réseau du dépôt continuait d'une façon plus ou moins approchée le réseau du substrat dans l'espace.

Cette nouvelle définition de l'épitaxie nous permet d'introduire un modèle de croissance du dépôt épitaxique, à l'échelle atomique, destiné à visualiser le mécanisme par lequel se fait la reproduction de la structure et de l'orientation du substrat, notamment dans le cas de l'électrocristallisation qui nous intéresse plus particulièrement.

II.- LE MODELE DE CROISSANCE DES CRISTAUX

La plupart des concepts de base de la théorie de l'électrocristallisation sont directement issus d'une théorie suggérée par KOSSEL (1927) et développée par STRANSKI (1928) pour expliquer la croissance des cristaux parfaits en phase vapeur. C'est pourquoi il est intéressant de commencer par décrire brièvement le modèle conçu par ces auteurs et qui a ensuite été transposé dans le cas de l'électrocristallisation.

.....

1.- Croissance en phase vapeur

Dans un but de simplification, on suppose que le cristal en train de croître possède une structure cubique simple; les liaisons entre atomes étant homopolaires.

L'unité de croissance, qui est un atome, est alors représentée par un petit cube qui peut occuper trois positions distinctes sur le plan compact (100) seul considéré. Ces positions sont représentées sur la figure 1. La position I est celle d'un atome adsorbé sur la surface ("adatome") et qui n'est lié qu'à un seul atome premier voisin du cristal. La position II est celle d'un atome, le long d'un gradin de croissance, et en liaison avec deux atomes du cristal. La position III est dite "décrochement" ou "position de 1/2 cristal" : l'atome est lié à trois atomes du cristal. L'énergie de liaison de l'atome n'est pas la même pour ces différents sites : elle augmente avec le nombre des premiers voisins. Il apparaît donc que la position III est la plus favorable énergétiquement pour l'incorporation de l'atome dans le réseau cristallin. La facilité avec laquelle l'adatome diffuse superficiellement pour atteindre ce site d'incorporation, a été démontrée par les calculs de VOLMER (1922). La croissance du cristal se fait par adjonction d'atomes en position III, puis II, c'est-à-dire rangée après rangée jusqu'à formation d'une couche complète. Pour qu'une nouvelle couche se forme, il faut qu'un assez grand nombre d'atomes s'adsorbent en des sites adjacents afin de former un germe stable qui permet une poursuite de la croissance.

Rappelons que le modèle de KOSSEL est très élémentaire et qu'il est possible d'élaborer des modèles plus proches de la réalité, par exemple, en assimilant les atomes non plus à des cubes mais à des sphères rigides, et en tenant compte, dans le calcul des énergies de liaison de l'atome considéré, de l'action des atomes plus éloignés

....

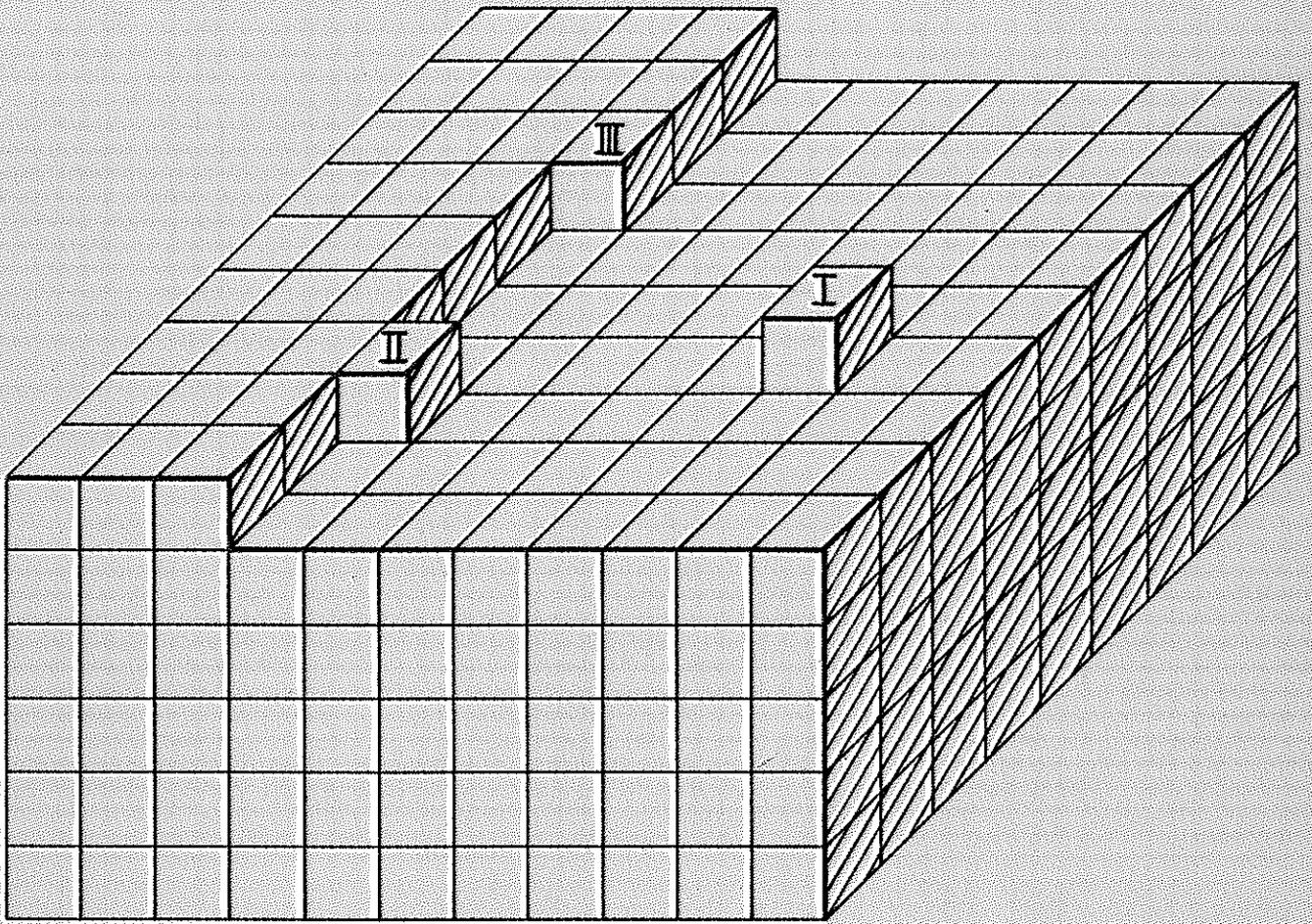


Fig.1

que les premiers voisins. Dans ce cas, le nombre de positions pour l'atome est plus élevé, mais il existe toujours une position énergétiquement favorable, qui est privilégiée pour l'incorporation de l'atome dans le réseau cristallin.

2.- Croissance par électrolyse

C'est sur la base du modèle de KOSSEL que dans l'une des théories les plus récentes, BOCKRIS et ses collaborateurs (1967) ont étudié le mécanisme par lequel un ion métallique, au sein de la solution arrive en un site de croissance sur la surface métallique et finit par être incorporé dans le réseau cristallin.

D'après cette théorie, le cation hydraté, après traversée de la double couche et perte d'une partie des molécules d'eau de son cortège, se décharge en une succession d'étapes qui font intervenir des espèces intermédiaires fugaces. D'ailleurs on a mis en évidence l'ion Cu^+ comme intermédiaire de la réaction de décharge de l'ion Cu^{++} (NEKRASOV, BEREZINA, 1962), et les méthodes de cinétique électrochimique conduisent à envisager la formation de l'intermédiaire NiOH^+ , lors de la décharge de l'ion Ni^{++} (WIART, 1968 a et b). Les calculs de CONWAY et BOCKRIS (1958, 1961) ont montré que le transfert d'électrons sur une surface plane est au moins 10^6 fois plus probable qu'en tout autre site, et qu'à l'issue de cette réaction de transfert, l'espèce adsorbée sur le plan d'atomes conserve un caractère ionique partiel. Ceci implique qu'elle conserve également une certaine hydratation à cause de la nature polaire de la molécule d'eau.

L'adion perd progressivement le restant de son cortège hydratant au cours des étapes ultérieures : diffusion superficielle jusqu'à un gradin de la surface, puis diffusion le long d'un gradin jusqu'à la position de plus haute coordination, c'est-à-dire la position de 1/2 cristal, où l'adion s'incorpore en tant qu'ion dans le réseau cristallin. Au fur et à mesure que se déroulent les différents processus suivis par l'adion, les liaisons avec les molécules d'eau sont remplacées par des liaisons avec des atomes du réseau.

3.- Modèle de croissance des cristaux

Dans tout ce qui précède, la présence des gradins sur la surface cristalline apparaît indispensable pour que la croissance puisse s'effectuer. On est donc amené à distinguer deux cas suivant que la surface envisagée comporte des gradins ou que ceux-ci doivent y être créés pour permettre la croissance.

a) Cas d'une surface compacte parfaite - Modèle de la croissance couche par couche .

Une surface compacte est un plan de bas indices qui, lorsqu'elle est parfaite, est lisse à l'échelle atomique, c'est-à-dire que tous les atomes de la surface sont situés dans un même plan. C'est par exemple le cas d'un plan (100) ou d'un plan (111) pour le système cubique à faces centrées.

Pour qu'une couche de croissance puisse s'initier sur une telle surface, il est nécessaire qu'un embryon de gradin ou un germe se forme, par agrégat d'adions. La théorie de la nucléation bidimensionnelle (VETTER, 1967) indique que, pour continuer à croître, le germe doit atteindre une taille dite "taille critique" que des considérations thermodynamiques permettent de relier à la sursaturation de la phase vapeur. Dans le cas de l'électrocristallisation, on montre que théoriquement cette taille critique, ou rayon critique dans le cas de germes circulaires, est inversement proportionnelle à une surtension cathodique appelée "surtension de cristallisation". Lorsque le noyau a dépassé la taille critique, d'autres atomes peuvent venir s'incorporer à sa périphérie et il s'étend latéralement jusqu'à ce que la couche de croissance devienne un plan atomique complet. A la fin de ce processus, tous les sites de croissance ont disparu, et il est nécessaire d'en créer de nouveaux par nucléation bidimensionnelle pour que la croissance puisse se poursuivre. La répétition alternée des deux étapes : nucléation d'un germe bidimensionnel et propagation latérale de la couche jusqu'à ce qu'elle forme un plan atomique complet, constitue le mécanisme de la croissance couche par couche.

Toutefois, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer deux faits essentiels d'origine expérimentale. En effet, alors que la théorie montre que la probabilité de formation des noyaux bidimensionnels est pratiquement négligeable pour des valeurs de la surtension inférieures à une certaine valeur critique, on observe expérimentalement que la croissance cristalline se produit avec une vitesse non négligeable à de telles surtensions. D'autre part, le mécanisme de la croissance couche par couche implique que la croissance d'un cristal parfait ait lieu par empilement de couches complètes parallèles les unes aux autres; l'aspect de la surface du dépôt n'a aucune raison de se modifier au cours de la croissance. Cependant, l'observation montre la présence de pyramides de grandes dimensions et de gradins macroscopiques sur la surface des dépôts électrolytiques. On pourrait alors penser à remettre en question le mécanisme de la croissance couche par couche. Mais KAISCHEW et BUDEVSKI ont apporté tout récemment (1967) la preuve expérimentale de la possibilité de l'existence d'un tel mécanisme lors de la croissance d'un dépôt électrolytique d'argent sur des monocristaux parfaits d'argent. De leurs délicates expériences, il ressort que si ce mécanisme n'a pu être mis en évidence plus tôt, c'est à cause de la difficulté expérimentale d'obtention de surfaces exemptes de gradins provenant le plus souvent de l'émergence de dislocations-vis.

b) Cas des surfaces imparfaites - Formation de pyramides de croissance et de gradins macroscopiques

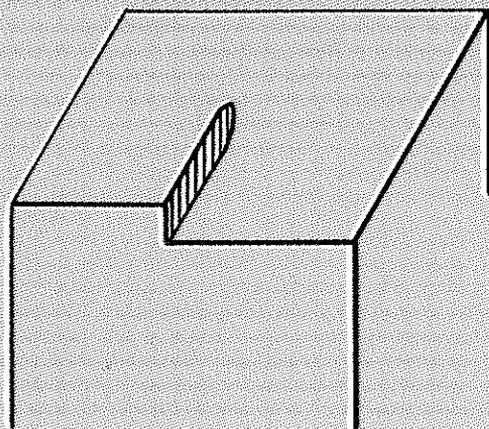
La plupart des surfaces, même lorsqu'elles sont compactes, possèdent une certaine rugosité qui peut être due à leur imperfection, aux fluctuations thermiques, ou être inhérente à leur nature.

α) La croissance par spirale. - C'est FRANK (1952) qui, le premier, explique l'observation d'une croissance cristalline alors même que la théorie de la nucléation bidimensionnelle donnait une probabilité quasi-nulle de formation des noyaux bidimensionnels dans les

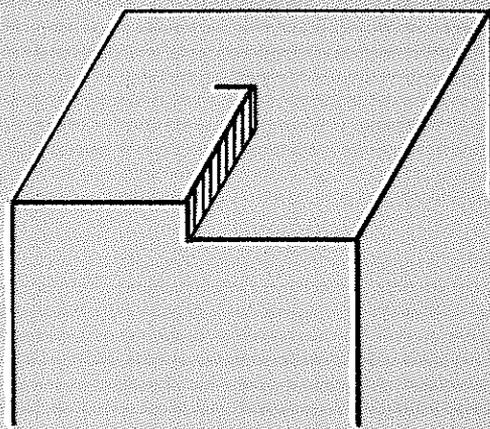
conditions de l'expérience (BURTON et coll., 1951). Il attribua cette croissance au fait que le cristal en train de se former n'est pas parfait et que les dislocations du réseau cristallin sont à l'origine des gradins nécessaires à la croissance. Les concepts de cette théorie concernant les dépôts obtenus à partir de la phase gazeuse ont été étendus aux dépôts électrolytiques par VERMILYEA (1956).

Selon cette théorie, certaines imperfections permettent une croissance continue des plans cristallins, sans nécessiter la formation de noyaux bidimensionnels, par autorégénération des gradins de croissance. C'est le cas, en particulier, d'une dislocation dont le vecteur de BURGERS possède une composante normale à la surface du cristal. En effet, une dislocation-vis émergeant à la surface crée un gradin dont la hauteur est égale au module du vecteur de BURGERS de la dislocation (Fig. 2 a). Ce gradin ne peut être éliminé par addition d'atomes; il est simplement déplacé. La croissance a lieu par enroulement du gradin en une spirale centrée sur la dislocation. Le dépôt n'est plus formé d'une succession de plans atomiques complets initiés par germination bidimensionnelle, mais d'une seule couche hélicoïdale qui se perpétue d'elle-même sans nécessiter de germination. Si la vitesse d'avancement du gradin est indépendante de son orientation, la croissance du cristal va donner naissance à un cône, dont l'angle d'ouverture est relié au pas de l'hélice. Si, au contraire, la vitesse d'avancement du gradin dépend de son orientation sur la surface, la croissance du cristal conduit à la formation de gradins polygonaux, et une pyramide se développe sur la surface. A titre d'exemple, la figure 2 montre la formation d'une pyramide à base carrée à partir d'une dislocation-vis. Lorsque des atomes métalliques sont incorporés sur le gradin, celui-ci se déplace latéralement et s'éloigne de la dislocation. Par là même, une nouvelle portion de gradin se développe dans une autre direction (Fig. 2 b). Dès que la longueur de ce gradin nouvellement formé dépasse une certaine longueur critique, sa croissance

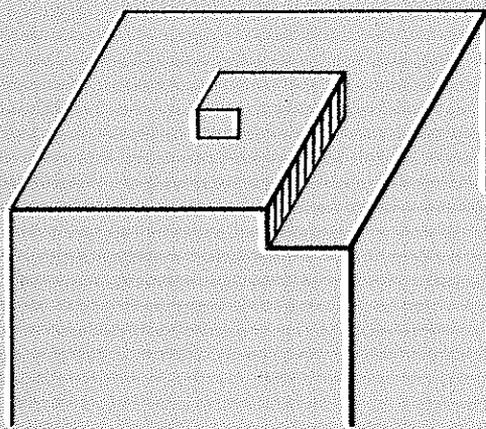
.....



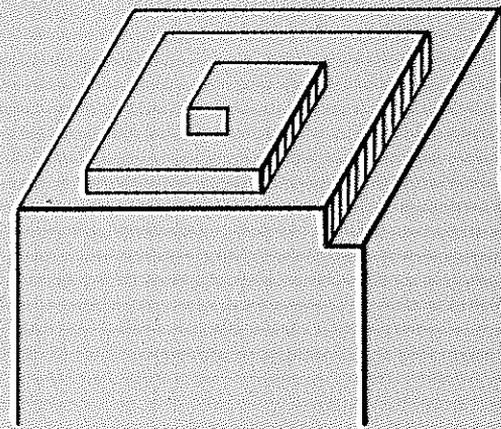
a.



b.



c.



d.

Fig. 2

latérale commence (Fig. 2 c). Finalement, une pyramide de croissance apparaît, centrée sur la dislocation-vis (Fig. 2 d).

Signalons que des mécanismes de croissance de pyramides peuvent impliquer simultanément plusieurs dislocations-vis. On obtient dans ce cas des gradins polygonaux, fermés et concentriques et non plus hélicoïdaux.

La théorie de la croissance à partir des dislocations a été vérifiée par de nombreux résultats expérimentaux. Citons, par exemple, dans le domaine de l'électrocristallisation, les spirales à base carrée obtenues au cours de la croissance électrolytique de l'argent (KAISCHEW, BUDEVSKI, 1967) et du cuivre (SEITER, FISCHER et ALBERT, 1960).

β) Le mécanisme du "bunching". - Tous les gradins dont nous avons parlé jusqu'à présent sont monoatomiques et donc invisibles, même avec des moyens d'observation aussi puissants que le microscope électronique. Il faut donc s'interroger sur l'origine des gradins mentionnés dans de nombreux cas, et dont les hauteurs, variant de quelques centaines à quelques milliers d'angstroems, sont suffisantes pour permettre l'observation.

PICK, STOREY et VAUGHAN (1960) ont les premiers proposé un mécanisme que l'on appelle "bunching" pour expliquer la formation des gradins macroscopiques sur la surface des dépôts électrolytiques.

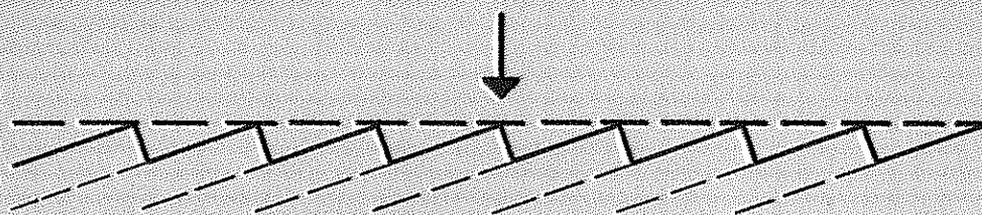
Considérons une surface vicinale quelconque (Fig. 3 a). C'est un plan d'indices élevés qui, à l'échelle atomique, comporte des gradins séparés par des fragments de plans compacts. Sur une telle surface, la croissance a lieu par addition d'atomes dans les sites appelés "position de 1/2 cristal". Par ce processus, les gradins avancent sur la surface jusqu'à ce qu'ils disparaissent en ne laissant que des éléments de surface compacte. Si toutes les positions de 1/2

cristal sont équivalentes, la surface va se propager parallèlement à elle-même sans changement de morphologie. Supposons maintenant que les différentes couches de croissance ne se propagent pas toutes à la même vitesse à cause, par exemple, d'une variation dans l'environnement (Fig. 3 b). Les couches de croissance qui avancent le plus rapidement vont rejoindre d'autres couches, former des gradins plus élevés et se déplacer moins vite. Elles seront par conséquent rattrapées par des couches se propageant plus vite qu'elles sur la surface (Fig. 3 c). Le processus se reproduisant va conduire à une augmentation progressive de la hauteur des gradins avec le temps d'électrolyse (Fig. 3 d). Le déplacement des gradins atomiques n'est évidemment pas visible, mais celui des gradins macroscopiques résultants peut être observé lorsque ceux-ci ont atteint une certaine hauteur (DAMJANOVIC, PAUNOVIC, BOCKRIS, 1965).

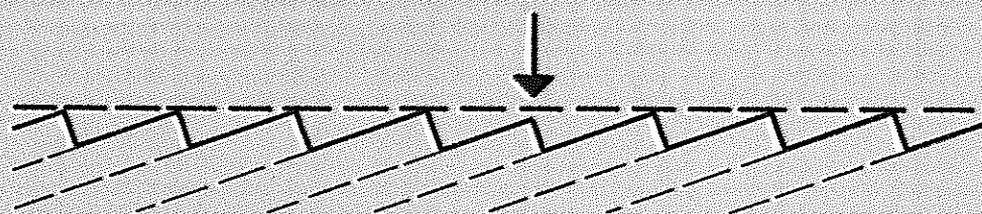
HOWES (1959) a étudié l'évolution du faciès des dépôts électrolytiques de cuivre sur le plan (100) d'un monocristal de cuivre en fonction du temps de dépôt. Il a trouvé, en particulier, que la valeur moyenne de la hauteur des gradins ainsi que la valeur moyenne de la distance entre gradins augmentent avec le temps tandis que le nombre des gradins de faible hauteur décroît rapidement avec la durée du dépôt. Ces variations ne peuvent s'expliquer que par le mécanisme de "bunching" des couches de croissance.

DAMJANOVIC, PAUNOVIC et BOCKRIS (1965) ont montré que les gradins macroscopiques formés au cours de la croissance des dépôts électrolytiques de cuivre sur le plan (100) de monocristaux de cuivre se propagent tous dans la même direction. Pour expliquer ce phénomène, ils ont émis puis vérifié l'hypothèse que les gradins microscopiques, dont sont issus les gradins macroscopiques qu'ils ont observés, ont leur origine dans une désorientation du substrat cathodique par rapport au plan (100) du monocristal de cuivre. Une désorientation de quelques minutes devrait suffire dans le cas idéal à

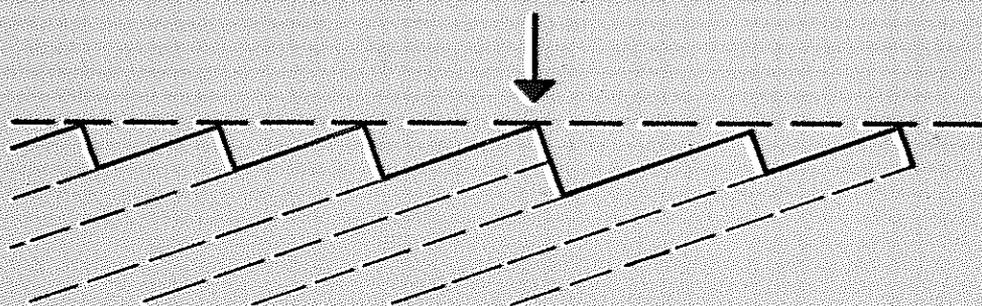
....



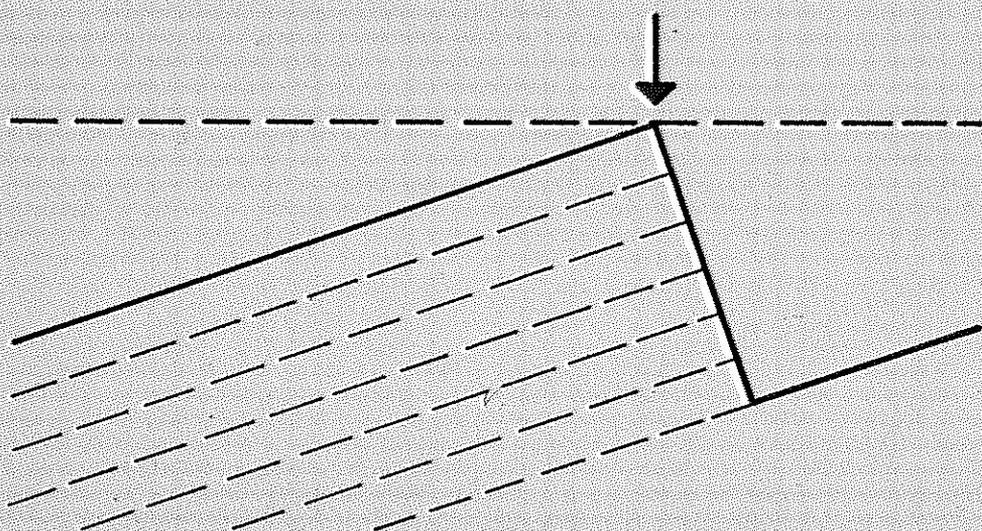
a - Surface vicinale initiale



b - Formation d'un gradin "lent"



c - Début du "bunching"



d - Formation d'un gradin macroscopique

Fig.3

engendrer de nombreux gradins monoatomiques sur un substrat lisse et à initier le mécanisme du "bunching".

III.- PARAMETRES SUSCEPTIBLES DE CONTRARIER LA CROISSANCE EPITAXIQUE D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE

L'exposé de ce modèle de croissance des cristaux permet d'attirer l'attention sur le fait que les conditions de croissance de dépôts sur des faces monocristallines parfaites sont rarement réunies. La plupart du temps en effet, la croissance de dépôts électrolytiques sur des monocristaux fait intervenir des défauts inhérents au substrat cathodique comme une désorientation du plan du substrat par rapport au plan cristallographique considéré, des défauts inhérents à la croissance comme les macles, des impuretés, dues à l'introduction de substances organiques dans l'électrolyte. Ces défauts et ces impuretés favorisent l'apparition de germes n'ayant aucun rapport d'orientation avec le substrat et font que la reproduction par le dépôt de la structure et de l'orientation du substrat ne peut se poursuivre au-delà d'une certaine épaisseur.

1.- Nature et état de surface du substrat

La faculté pour un substrat cathodique d'imposer à un dépôt sa propre orientation dépend de sa nature - les possibilités de croissance épitaxique sont très diminuées lorsque le dépôt et le substrat ne possèdent pas la même structure. FINCH et SUN (1936) ont montré par exemple qu'un dépôt électrolytique de nickel pouvait poursuivre une croissance épitaxique jusqu'à une épaisseur de 2 000 Å sur un monocristal d'or mais que celle-ci ne continue pas au-delà d'une épaisseur de 50 Å sur un monocristal de fer. D'autre part, la croissance épitaxique intervient d'autant plus difficilement que l'écart relatif entre les paramètres des deux réseaux cristallins est plus grand, sans toutefois excéder 15 %. Dans certains cas, l'influence du substrat conduit à l'existence de polymorphisme dans les

.....

toutes premières couches du dépôt. Une structure hexagonale compacte a été observée pour un dépôt électrolytique de cuivre sur un monocristal de laiton β , alors que la structure normale du cuivre est cubique à faces centrées; l'écart paramétrique est annulé dans ce cas (TAKAHASHI, 1952, 1953).

La qualité du substrat intervient également : l'épitaxie sur un monocristal parfait se poursuit sur une plus grande épaisseur que sur un monocristal possédant des défauts ou sur un polycristal. Si le substrat est polycristallin, l'épaisseur atteinte peut être de l'ordre de 1 000 à 2 000 Å (FINCH et SUN, 1936). Dans le cas de substrats monocristallins, COCHRANE (1936) a montré que les dépôts électrolytiques de certains métaux comme le nickel et l'argent sur les plans {110} et {111} de monocristaux de cuivre reproduisent fidèlement l'orientation du substrat de cuivre sur une épaisseur pouvant atteindre 4 microns, avant de devenir polycristallins sans aucune relation d'orientation avec le substrat cathodique.

Les possibilités de croissance épitaxique d'un dépôt électrolytique dépendent aussi de l'orientation du substrat monocristallin; les faces cristallines d'indices simples favorisant généralement l'épitaxie. LEIDHEISER et GWATHMEY (1947) ont préparé des dépôts de cuivre sur des sphères monocristallines du même métal à partir d'une solution acide de sulfate de cuivre. Pour une durée d'électrolyse donnée, à 2 A/dm², le dépôt est monocristallin sur les plans {111} et {110} et polycristallin sur les plans {100}. Des résultats analogues ont été obtenus pour des dépôts de nickel obtenus à partir d'une solution de type Watts pour différentes conditions d'électrolyse sur des sphères monocristallines de cuivre et de nickel (LEIDHEISER et GWATHMEY, 1951). Les dépôts obtenus à 4 A/dm² sur les plans {100} restent brillants et monocristallins après 4 heures d'électrolyse, tandis que sur les plans {111}, ils deviennent mats et polycristallins au bout de 15 minutes.

Le dernier critère concernant le substrat est l'état de surface de la cathode. Certains traitements de la surface du substrat cathodique permettent de favoriser la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques. FROMENT et OSTROWIECKI (1966) ont montré par exemple que la croissance d'un dépôt électrolytique de nickel sur un polycristal de cuivre poli mécaniquement était presque immédiatement dégagée de l'influence du substrat cathodique. DZIUVE, MATULIS et ALEINIKOVAS (1968) ont observé que le polissage mécanique suivi d'un polissage électrolytique permet d'éliminer les couches superficielles perturbées, et facilite, par conséquent, la croissance épitaxiale du nickel qui peut se poursuivre sur des épaisseurs pouvant atteindre 60 microns sur un monocristal de cuivre orienté (100).

2.- Conditions d'électrolyse

Les paramètres de l'électrolyse susceptibles de modifier la croissance épitaxiale d'un dépôt sont relatifs soit à l'électrolyte (composition, pH, température), soit à l'électrolyse (densité de courant, tension cathodique). Ces facteurs, très nombreux, peuvent varier dans d'assez larges limites; aussi les travaux cités dans la littérature font état de conditions expérimentales aussi variées que dispersées et ne permettent pas des généralisations. On peut cependant remarquer que les conditions d'électrolyse déterminent le mode de croissance d'un dépôt et donc son faciès tel qu'il apparaît en microscopie électronique. BARNES, STOREY et PICK (1960) ont montré qu'il existe une relation entre les différents faciès présentés par les dépôts électrolytiques de cuivre obtenus sur le plan (100) de monocristaux de cuivre et la température de l'électrolyte ainsi que la surtension cathodique. La surface du dépôt est striée pour des surtensions inférieures à 10 mV; elle est constituée de plateaux pour des valeurs comprises entre 40 et 70 mV, et des blocs quasi-cubiques apparaissent pour des surtensions comprises entre 70 et 100 mV. Au-delà de cette valeur, les dépôts sont polycristallins. Des résultats tout à fait

analogues ont été obtenus par CLIFFE et FARR (1964) dans le cas des dépôts électrolytiques de nickel et de cobalt.

Les conditions de l'électrolyse peuvent également influencer sur l'épaisseur à partir de laquelle le dépôt n'est plus épitaxique. FINCH et WILLIAMS (1937) ont étudié la relation qui existe entre la composition de l'électrolyte, la densité de courant et l'épaisseur à partir de laquelle un dépôt de nickel, effectué sur des macrocristaux de cuivre possède une orientation indépendante de celle du substrat. Cette épaisseur varie entre 10 000 et 30 000 Å suivant les conditions d'électrolyse. Dans le cas de dépôts de cuivre obtenus sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de cuivre, BEBCZUK DE CUSMINSKY (1970) a trouvé qu'il existe, pour chaque type de plan, une relation hyperbolique entre cette épaisseur et la densité de courant, l'épaisseur étant d'autant plus grande que la densité de courant est plus faible.

3.- Croissance en épaisseur - Cas d'un substrat

monocristallin

La croissance épitaxique d'un dépôt électrolytique intervient sur une épaisseur qui, comme nous venons de le voir dans les deux paragraphes précédents, dépend d'un choix judicieux des conditions expérimentales. Toutefois, aussi favorable qu'il soit, cette épaisseur n'est jamais infinie du fait de l'apparition de défauts, inhérents à la croissance même du dépôt. Ceux-ci perturbent le processus régulier de formation du réseau cristallin, et sont à l'origine de son changement de structure. Considérons le cas, favorable pour l'épitaxie, de la croissance d'un dépôt électrolytique sur un substrat monocristallin. Lors de cette croissance, on distingue deux étapes suivant l'épaisseur du dépôt : la croissance épitaxique et l'apparition d'une texture de fibre.

a) Croissance épitaxique d'un dépôt électrolytique

C'est l'étape durant laquelle le dépôt conserve l'orientation du substrat cathodique monocristallin : il est lui-même

monocristallin. Deux phénomènes peuvent survenir pendant cette étape : la formation de macles de croissance et l'apparition de figures de croissance épitaxique.

α) Macles de croissance.- Lors de la croissance de la plupart des dépôts électrolytiques de métaux de structure cubique à faces centrées, des maclages par rapport aux plans compacts {111} interviennent. On dit que deux cristaux sont en position de macle s'ils sont symétriques l'un de l'autre par rapport à l'un de ces plans.

Dès 1936, COCHRANE a observé dans les diagrammes de diffraction électronique de dépôts électrolytiques des taches anormales dues à des macles. La diffraction et la microscopie électroniques ont permis à OGAWA, MIZUNO, WATANABE et FUJITA (1957) de mettre en évidence la présence de macles dans les dépôts épitaxiaux de nickel sur les plans (110) et (100) de monocristaux de cuivre.

L'initiation de ces macles se fait à partir d'un défaut d'empilement sur un plan réticulaire (111) au cours de la croissance du dépôt (VAUGHAN, 1961; KERN, 1961). La formation de macles n'intervient pas dans les toutes premières couches déposées mais a lieu pour une épaisseur de dépôt d'autant plus faible que la densité de courant est plus élevée (SETTY et WILMAN, 1955; BEBCZUK DE CUSMINSKY, 1970).

β) Figures de croissance.- Lorsque le dépôt électrolytique, qui reste épitaxique, atteint une certaine épaisseur, des figures de croissance régulièrement disposées apparaissent sur sa surface et peuvent être observées à l'aide de la microscopie électronique. Le faciès est le plus souvent constitué de stries, de gradins et de pyramides suivant les conditions de l'électrolyse, ainsi que nous l'avons déjà vu dans les paragraphes précédents. L'étude des pyramides de croissance montre qu'elles conservent une relation d'orientation avec le substrat monocristallin et que leur degré de symétrie correspond à celui du réseau du substrat. Ainsi, les pyramides ont une base carrée sur

le plan (100), une base parallélogramme sur le plan (110), une base triangulaire ou hexagonale sur le plan (111). (PIONTELLI, 1966).

Les expériences de SARD et WEIL (1968) permettent, dans un cas très particulier, d'attribuer aux macles une action qui ne se limite pas seulement à une perturbation de la croissance des dépôts. Dans une première étape, ces auteurs préparent des dépôts épitaxiaux de cuivre par croissance en phase vapeur sur une face de clivage (100) d'un cristal de chlorure de potassium. Puis, dans une deuxième étape, ils utilisent les dépôts monocristallins de cuivre ainsi obtenus en tant que substrats pour la préparation de dépôts électrolytiques minces de cuivre, dont ils étudient la structure et la morphologie à l'aide de la microscopie électronique. Il résulte de ces observations que les micromacles présentes dans les substrats monocristallins de cuivre et dont l'origine est liée au mode de préparation de ces substrats, semblent provoquer la formation des pyramides à base carrée qui constituent le faciès des dépôts électrolytiques de cuivre que ces auteurs étudient. Dans ce cas très particulier, la présence de dislocations-vis ne s'avère pas indispensable à la formation de ces figures de croissance.

b) Texture de fibre

La plupart des dépôts électrolytiques qui sont suffisamment épais pour que leur structure ne soit plus influencée par celle du substrat cathodique possèdent une orientation qui dépend uniquement des conditions de l'électrolyse. Cette orientation est caractérisée par le fait que tous les cristallites formant le dépôt possèdent un axe cristallographique commun perpendiculaire au plan du substrat, les deux autres étant disposés au hasard dans ce plan. On dit alors que le dépôt possède une texture de fibre. Ce sont probablement les défauts dont nous venons de parler qui favorisent l'apparition de germes dont

l'orientation n'est plus influencée par le substrat cathodique.

Le passage de la croissance épitaxiale à la croissance texturée du dépôt électrolytique ne se fait pas brusquement. Il existe une période de transition entre ces deux phases, pendant laquelle le dépôt acquiert une structure polycristalline désorientée. Cette structure a été mise en évidence par diffraction électronique en incidence rasante (FINCH, WILLIAMS, 1937). Le diagramme est constitué d'anneaux de DEBYE et SCHERRER dont le noircissement est uniforme. La fin de cette étape transitoire est marquée par l'apparition sur ces anneaux de taches intenses qui sont caractéristiques de la texture de fibre du dépôt.

4) Pureté de la solution électrolytique

On sait depuis fort longtemps que la présence de substances étrangères dans la solution électrolytique employée influe à la fois sur le processus de l'électrocristallisation et sur les propriétés des dépôts obtenus. L'étude de ce paramètre correspondant à une partie importante de notre travail, nous allons lui consacrer le paragraphe suivant.

IV.- ACTION DES SUBSTANCES ETRANGERES SUR LA CROISSANCE D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE

Lorsque la croissance d'un cristal se fait à partir d'une solution d'électrolyse, les effets causés par la présence d'impuretés dans cette solution se traduisent par des modifications de la cinétique de croissance, de la composition, de la morphologie et des propriétés du dépôt.

....

I.- Données expérimentales sur l'action des adjuvants

C'est vers 1930 que l'on découvrit que l'addition de composés organiques, en petites quantités, dans les solutions électrolytiques permet d'obtenir des dépôts brillants. Depuis, la technique de production de dépôts brillants s'est améliorée empiriquement, et si le nombre de substances utilisées comme adjuvants s'est considérablement accru, leur mécanisme d'action reste encore obscur. Toutefois, leur présence dans les solutions électrolytiques entraîne d'autres modifications qui ont été mises en évidence.

La vitesse de croissance d'un dépôt électrolytique est souvent altérée par la présence d'impuretés dans la solution, dans le sens d'une diminution de cette vitesse dans la plupart des cas. Ceci se traduit par le fait que, pour une densité de courant donnée, la surtension cathodique nécessaire à l'obtention du dépôt est supérieure après addition à la solution d'électrolyse d'une substance étrangère. Cette substance se comporte donc comme un inhibiteur vis à vis de la croissance du dépôt.

L'examen de la littérature met en évidence de nombreux cas de changements de morphologies dus à des modifications de la composition de l'électrolyte utilisé. NAGESWAR et SETTY (1968), par exemple, ont étudié l'effet de l'addition de quantités croissantes d'acide chlorhydrique à l'électrolyte sur la morphologie des dépôts électrolytiques de cuivre sur le plan (100) d'un monocristal de cuivre, pour des densités de courant inférieures à 1 A/dm^2 .

Ils ont noté la transition : croissance couche par couche, formation de sillons, de pyramides et enfin croissance polycristalline au fur et à mesure que la concentration en ions chlore augmente. DAMJANOVIC, PAUNOVIC et BOCKRIS (1965) ont observé que l'addition de 10^{-8} mole/l de n - décylamine à une solution acide de sulfate de cuivre modifiait les pyramides qui constituent le faciès des dépôts de cuivre obtenus sur le plan (100) de monocristaux de cuivre. Pour des densités de courant inférieures à 1 A/dm^2 , les pyramides sont tron-

quées, puis transformées en blocs. TURNER et JOHNSON (1962) ont fait les mêmes observations en utilisant 0,01 g/l de gélatine.

2.- Quelques hypothèses sur le mécanisme d'action des adjuvants.

Il n'existe aucune théorie détaillée du mécanisme d'action d'un adjuvant sur le processus d'électrocristallisation mais seulement quelques hypothèses émises pour tenter d'interpréter tel ou tel résultat particulier. Nous n'allons que les évoquer ici, nous réservant d'en discuter plus en détail après la présentation de nos résultats expérimentaux.

On admet généralement qu'un adjuvant agit par adsorption sur la face cristalline, bloquant ainsi la surface et gênant la diffusion superficielle des ions vers les sites de croissance. Ce blocage partiel de la surface cathodique par les molécules adsorbées serait la cause de l'augmentation de la polarisation cathodique signalée au paragraphe précédent. Une fois que la molécule est adsorbée sur la surface du métal, son action va dépendre de sa mobilité, c'est-à-dire de la force de sa liaison avec la surface. Elle peut se désorber sans avoir subi de modification chimique, ou être incluse entièrement ou en partie dans le réseau cristallin, ou encore être transformée en d'autres substances qui pourront être incluses dans le dépôt ou rejetées dans la solution électrolytique.

Cette adsorption a lieu préférentiellement sur des "sites actifs" comme les rebords de gradins, et la croissance du cristal est alors inhibée en ces points. C'est ainsi que TURNER et JOHNSON (1962) ont interprété le changement de morphologie qu'ils ont observé, en supposant que la gélatine introduite dans l'électrolyte bloque le gradin créé par l'émergence de la dislocation-vis au centre de la pyramide, empêchant ainsi cette dernière de se développer. Cette hypothèse de l'adsorption en certains points est basée sur le fait que l'adjuvant est présent à une concentration molaire bien plus faible

que celle de l'ion métallique et qu'il contrôle malgré tout le modèle de croissance d'une grande quantité de métal. Son action doit donc être localisée en certains points de la surface.

L'adjuvant peut affecter la vitesse de croissance des différentes faces du cristal plus ou moins également. Il peut advenir que des faces qui croissaient rapidement deviennent les plus lentes, de sorte que des formes nouvelles de croissance apparaissent et qu'il en résulte un changement de la morphologie du dépôt. Cette idée de l'hétérogénéité des faces cristallographiques vis à vis de l'adsorption n'est pas nouvelle : elle a été émise et vérifiée dans les phénomènes de catalyse (DISCUSS. FARAD. Soc. (1950)).

En catalyse, les différences d'activité des faces cristallographiques sont attribuées à des différences de paramètres cristallins; un écart adéquat entre les atomes métalliques de la surface conduisant à une forte liaison de chimisorption entre la molécule réagissante et la surface du catalyseur. Les métaux de transition apparaissant comme les plus actifs vis à vis de la chimisorption, une corrélation étroite a été recherchée entre la force de la liaison de chimisorption et le degré d'insaturation de la couche d qui caractérise ces métaux. BEECK (1950) a montré expérimentalement que cette corrélation existe. Il a mesuré les chaleurs d'adsorption de l'hydrogène et de l'éthylène sur des métaux de caractères d différents, et a trouvé que ces chaleurs sont d'autant plus grandes que le caractère d du métal est moins accentué, ou, autrement dit, que la couche d est moins complète. Le calcul, par des méthodes de la chimie quantique, de la chaleur de chimisorption de l'éthylène sur les métaux de la première série de transition a permis à ROUSSEAU (1966) de montrer qu'en outre, la chimisorption dépend de la structure du catalyseur d'hydrogénation ainsi que de la nature du site sur lequel s'adsorbe l'éthylène. En particulier, les différentes faces cristallines des systèmes cubique centré

....

et cubique à faces centrées n'ont pas la même réactivité vis à vis de la chimisorption et donc de l'hydrogénation catalytique de l'éthylène. Dans le même ordre d'idées, BOND (1966) a fait des calculs de probabilité d'adsorption de composés éthyléniques et acétyléniques sur certains plans cristallins du nickel et a montré que, du point de vue théorique, une adsorption préférentielle sur certains plans cristallins est possible.

Les travaux expérimentaux de DALMAI - IMELIK et BERTOLINI (1970) ont permis d'étayer cette hypothèse. Ces auteurs ont étudié l'adsorption et l'hydrogénation de l'éthylène sur les faces (100) et (111) du nickel par la diffraction des électrons de faible énergie. Dans une première phase, ils adsorbent l'éthylène à -10° C sur la surface monocristalline étudiée et voient apparaître un diagramme de diffraction caractéristique d'une certaine structure. Dans la seconde phase, ils exposent cette surface à un courant d'hydrogène dans les mêmes conditions de température. Dans le cas de la face (100) du nickel, ils n'observent aucune modification du diagramme, ce qui tendrait à prouver qu'il n'y a pas de réaction entre l'hydrogène et la phase adsorbée. Par contre, pour la face (111), le diagramme caractéristique de l'adsorption de l'éthylène évolue au cours du temps en un autre diagramme plus complexe. L'analyse de la phase gazeuse montre la présence d'éthane et de méthane (BERTOLINI, DALMAI-IMELIK, 1969). Le résultat précédent est confirmé lorsqu'on expose les faces monocristallines du nickel à un mélange d'hydrogène et d'éthylène : la face (100) est beaucoup moins active pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène que la face (111).

3.- Action des adjuvants - Catalyse

Les mécanismes théoriques d'action des adjuvants et des catalyseurs font tous deux intervenir une adsorption superficielle. De plus, il a été montré que, dans le cas du nickel par exemple, un dépôt, fraîchement préparé, se comporte probablement comme un catalyseur d'hydrogénation (BROWN, 1968). Aussi a-t-on essayé d'étendre les

concepts de la catalyse à l'action des adjuvants au cours de l'électrocrystallisation.

L'adsorption superficielle de certaines substances organiques au cours de l'électrocrystallisation a reçu une confirmation expérimentale. WIART (1968 a et b), par exemple, a montré, par l'analyse de l'impédance cathodique, que le butyne 2 diol 1-4 et le benzène sulfonate de sodium s'adsorbent sur l'électrode au cours de l'électrocrystallisation du nickel, bloquant ainsi une partie des sites d'adsorption des adions.

Les essais de mise en évidence expérimentale d'une adsorption préférentielle de substances organiques sur certains plans cristallins au cours de l'électrocrystallisation ne sont pas très nombreux.

DU ROSE (1968) a étudié l'action de certains composés organiques sur des dépôts électrolytiques de cuivre et de nickel effectués sur des sphères monocristallines des mêmes métaux. Pour caractériser l'effet d'une substance organique, il suppose que, si elle s'adsorbe, il en résulte un changement dans l'apparence du dépôt; la référence étant le dépôt obtenu en l'absence de la substance organique. KE, HOEKSTRA, SISON et TRIVICH (1959) ont fait des études similaires qui ont porté sur des dépôts électrolytiques de cuivre effectués sur des sphères monocristallines de cuivre et obtenus en présence de 0,01 g/l de thiourée. Dans l'un comme dans l'autre cas, il n'est pas possible de dire, d'après ces observations qui ne portent que sur l'aspect du dépôt, si l'adjuvant organique exerce son action préférentiellement sur une face cristalline. L'idée de KE et coll. a donc été d'utiliser de la thiourée marquée. Le radiogramme obtenu montre que la thiourée est fortement adsorbée sur la surface de la sphère monocristalline, mais le processus d'adsorption ne paraît pas être sélectif vis à vis des différentes faces cristallines.

....

Il ressort donc, de l'analyse bibliographique que nous venons d'effectuer que si l'on commence à obtenir des données tant théoriques qu'expérimentales sur les processus se déroulant à l'interface gaz - monocristal, les résultats obtenus dans le domaine de l'électrocristallisation sont peu concluants. Ils ne permettent pas, en particulier, de se prononcer sur l'éventualité d'une adsorption préférentielle, sur certains plans cristallins, des substances organiques introduites dans l'électrolyte. Toutefois, il semble difficile d'obtenir des résultats corrects sur l'interaction d'une face cristalline avec une substance organique au cours de l'électrocristallisation sans une connaissance approfondie de la surface cathodique sur laquelle a lieu l'adsorption et, en particulier, des plans cristallins qui constituent le faciès des dépôts électrolytiques.

Nous allons voir, dans le chapitre suivant, comment certains travaux du laboratoire relatifs au stade de croissance texturée peuvent laisser espérer une voie intéressante de recherches dans ce domaine.-

DEUXIEME CHAPITRE

C R O I S S A N C E T E X T U R E E

Comme nous l'avons rappelé plus haut, l'étude des dépôts électrolytiques de la plupart des métaux montre que leur croissance comporte deux stades épitaxique et texturé, et que le deuxième stade intervient lorsque le dépôt est suffisamment épais pour que sa structure ne soit plus influencée par celle du substrat cathodique. La croissance texturée se caractérise par l'existence d'un axe cristallographique dit "de texture", commun à tous les grains du métal et sensiblement perpendiculaire à la surface cathodique, ainsi que par l'indépendance, vis à vis de l'épaisseur du dépôt, de l'orientation préférentielle et de la taille des grains.

La formation d'un axe de texture dépend d'un grand nombre de paramètres interdépendants et relatifs soit à l'électrolyte (composition, pH, température), soit à l'électrolyse (densité de courant, tension cathodique). MAURIN (1970) a effectué une recherche systématique des influences respectives des divers paramètres de l'électrolyse sur la formation des textures des dépôts électrolytiques épais de nickel obtenus à partir d'une solution aqueuse de type Watts dont la composition est la suivante : 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; 35 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 40 g/l H_3BO_3 . L'orientation préférentielle des dépôts est déterminée par diffraction des rayons X en incidence oblique. Les résultats sont présentés sous forme de diagrammes indiquant les zones d'existence des diverses textures en fonction des différents paramètres électrochimiques : température, densité de courant, tension cathodique et pH. L'examen des frontières séparant les différents domaines permet de

.....

se prononcer sur le caractère essentiel du paramètre envisagé.

La conclusion originale de ces expériences est que la tension cathodique, lorsqu'elle est corrigée du terme de chute ohmique, et le pH de l'électrolyte, sont les deux facteurs qui déterminent la formation des axes de texture des dépôts électrolytiques de nickel obtenus à partir d'une solution de type Watts de composition donnée (FROMENT, MAURIN, THEVENIN, 1967). La figure 4 présente les domaines d'existence des cinq axes de texture que peuvent présenter les dépôts électrolytiques de nickel, en fonction du pH et de la tension cathodique. (Le pH de la solution varie de 1 à 5 et la tension cathodique, corrigée de la chute ohmique de 0,630 à 1,100 V/E.C.S.). La zone hachurée correspond à un domaine où il n'est plus possible d'obtenir un dépôt de nickel.

Dans les conditions usuelles d'utilisation de la solution de Watts, c'est-à-dire lorsque le pH est fixé à 4,5 et la température maintenue à 50° C, les dépôts électrolytiques de nickel présentent successivement les axes de texture :



pour des valeurs croissantes de la tension cathodique. A ces quatre types de texture correspondent des faciès et des structures caractéristiques des dépôts qui ont été déterminés par microscopie électronique (FROMENT, MAURIN, 1968).

Les dépôts d'axes de texture notés $[110]^A$ et $[110]^B$ et obtenus respectivement à faible et à forte tensions cathodiques, ne peuvent être distingués que par leur faciès, et non par la diffraction des rayons X. Ceux d'axe de texture $[110]^B$ n'offrent pas d'aspect cristallin (planche A, figure a). Par contre, le faciès des dépôts d'axe $[110]^A$ peut être de deux types différents auxquels correspondent deux structures différentes. Les cristallites constituant le dépôt peuvent présenter des plans de macles parallèles les uns aux autres, ce qui leur confère une symétrie d'ordre 2 : $[110]_2^A$, ou disposés par cinq

....

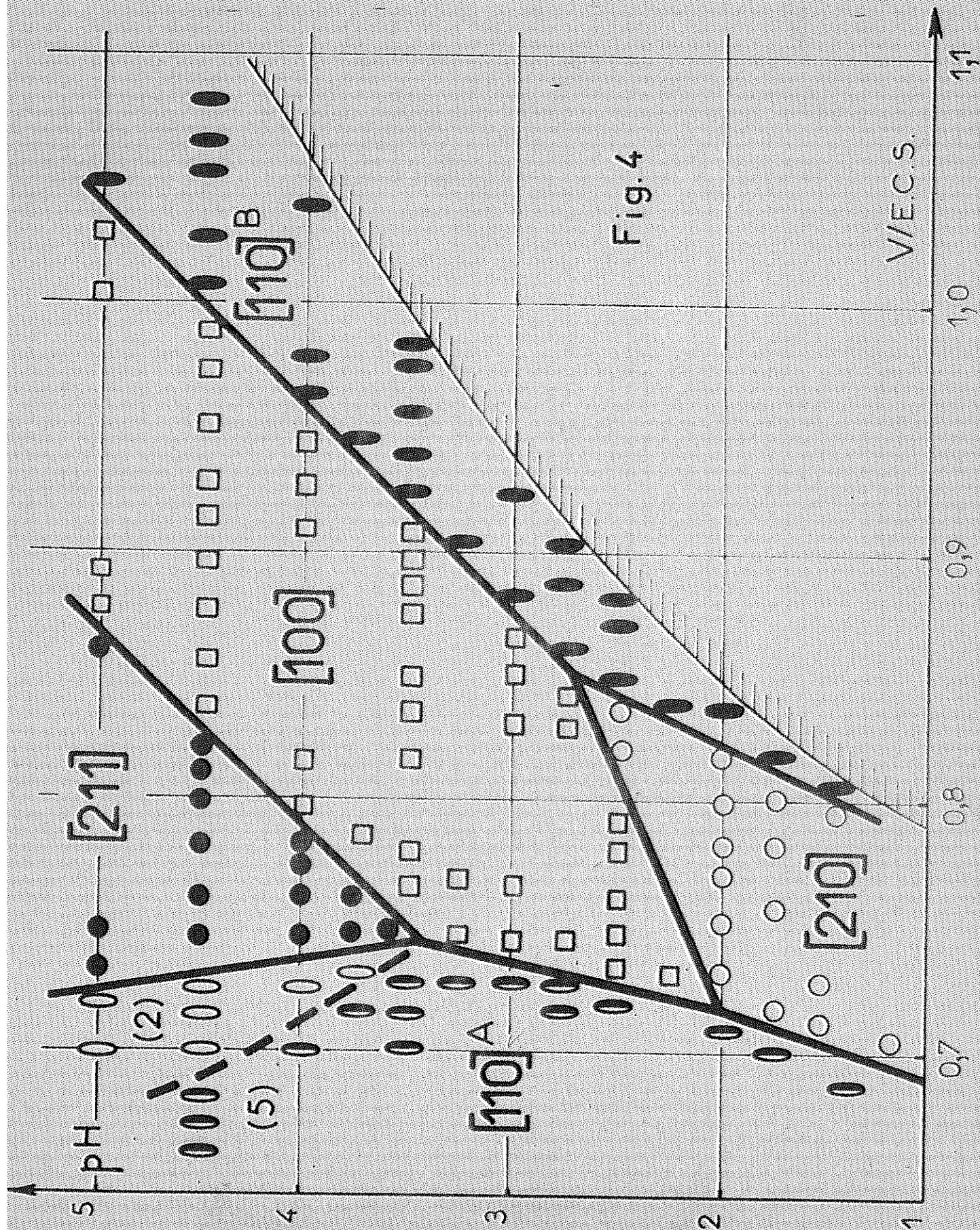
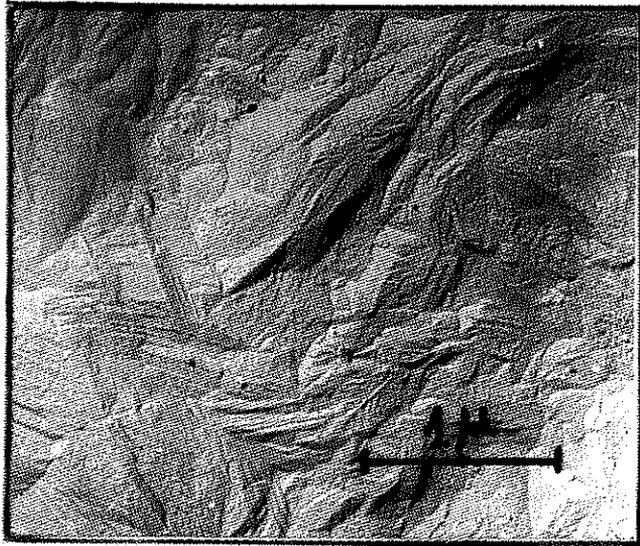


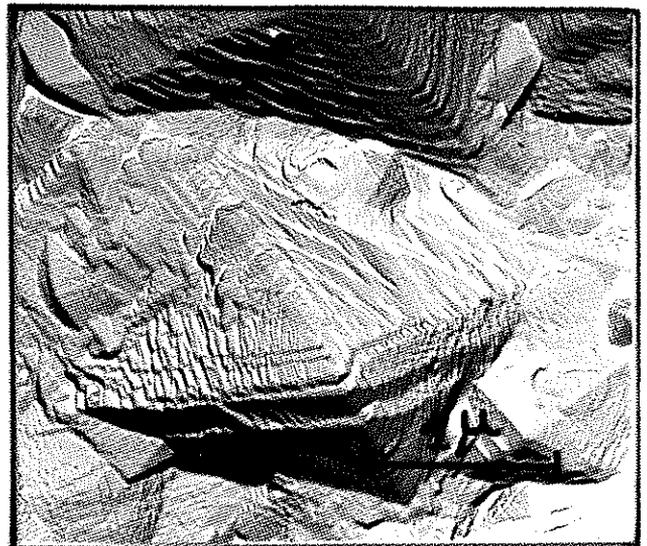
Fig. 4

V/E.C.S.

PLANCHE A



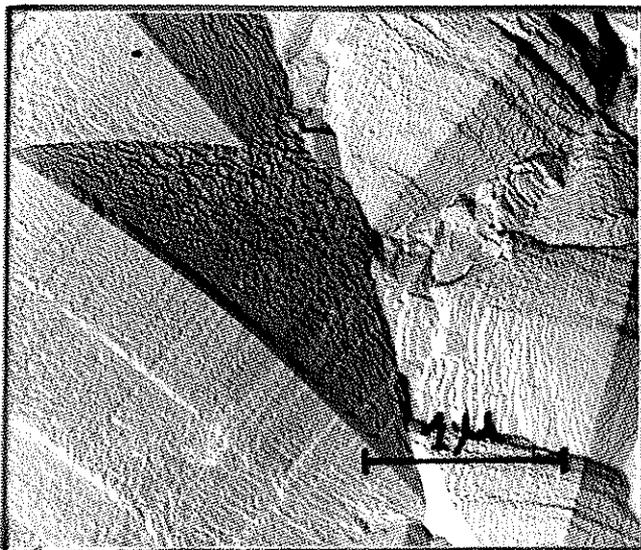
(a) Axe de texture $[110]^B$



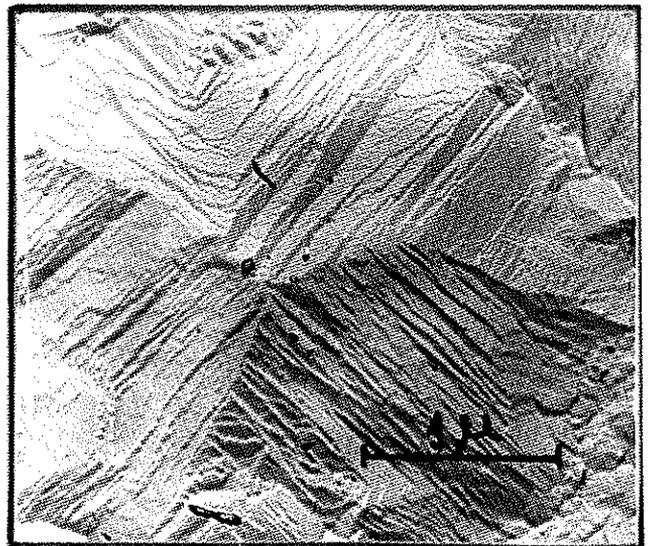
(b) Axe de texture $[110]^A_2$



(c) Axe de texture $[110]^A_5$



(d) Axe de texture $[211]$



(e) Axe de texture $[100]$

en étoile, ce qui leur confère une symétrie apparente d'ordre 5 :

$[110]_s^A$. Dans le premier cas, la surface des cristallites a l'aspect de pyramides à quatre faces inégales (planche A, figure b) et dans le second cas, de pyramides à cinq faces (planche A, figure c). Ces dernières n'apparaissent que pour les très faibles tensions cathodiques.

La surface des dépôts d'axe de texture $[211]$ présente des pyramides allongées à symétrie binaire dont les faces sont des plans $\{111\}$ comme le montrent des mesures en stréréomicroscopie électronique (planche A, figure d). Chaque pyramide est divisée en deux parties symétriques par une arête longitudinale; cette symétrie est due à la présence dans chaque grain d'un nombre impair de plans de macles parallèles les uns aux autres et rassemblés au centre du grain.

Le faciès des dépôts d'axe de texture $[100]$ se compose de pyramides dont les mieux formées ont une base carrée (planche A, figure e). Les faces de ces pyramides sont constituées d'un empilement de plateaux inclinés et sont très probablement des plans $\{110\}$.

L'ensemble de ces résultats a permis d'étudier, dans un large domaine de densités de courant, l'évolution de la morphologie et des propriétés réfléchissantes des dépôts électrolytiques texturés de nickel obtenus en présence de quantités croissantes de certaines substances organiques. Le choix de ces substances a été dicté par les résultats de FROMENT, GEORGOULIS et WIART (1963) qui ont montré, dans des travaux antérieurs, que le comportement d'un composé est spécifique de la famille de composés organiques à laquelle il appartient. Aussi, l'étude de C. CHAUPART (1968) a-t-elle porté sur un représentant des alcools acétyléniques, le butyne 2 diol 1-4, et sur un représentant des sulfonates aromatiques alcalins, le benzène sulfonate de sodium.

Le paramètre choisi pour caractériser le brillant de la surface des dépôts est le rapport du facteur de réflexion diffuse au

....

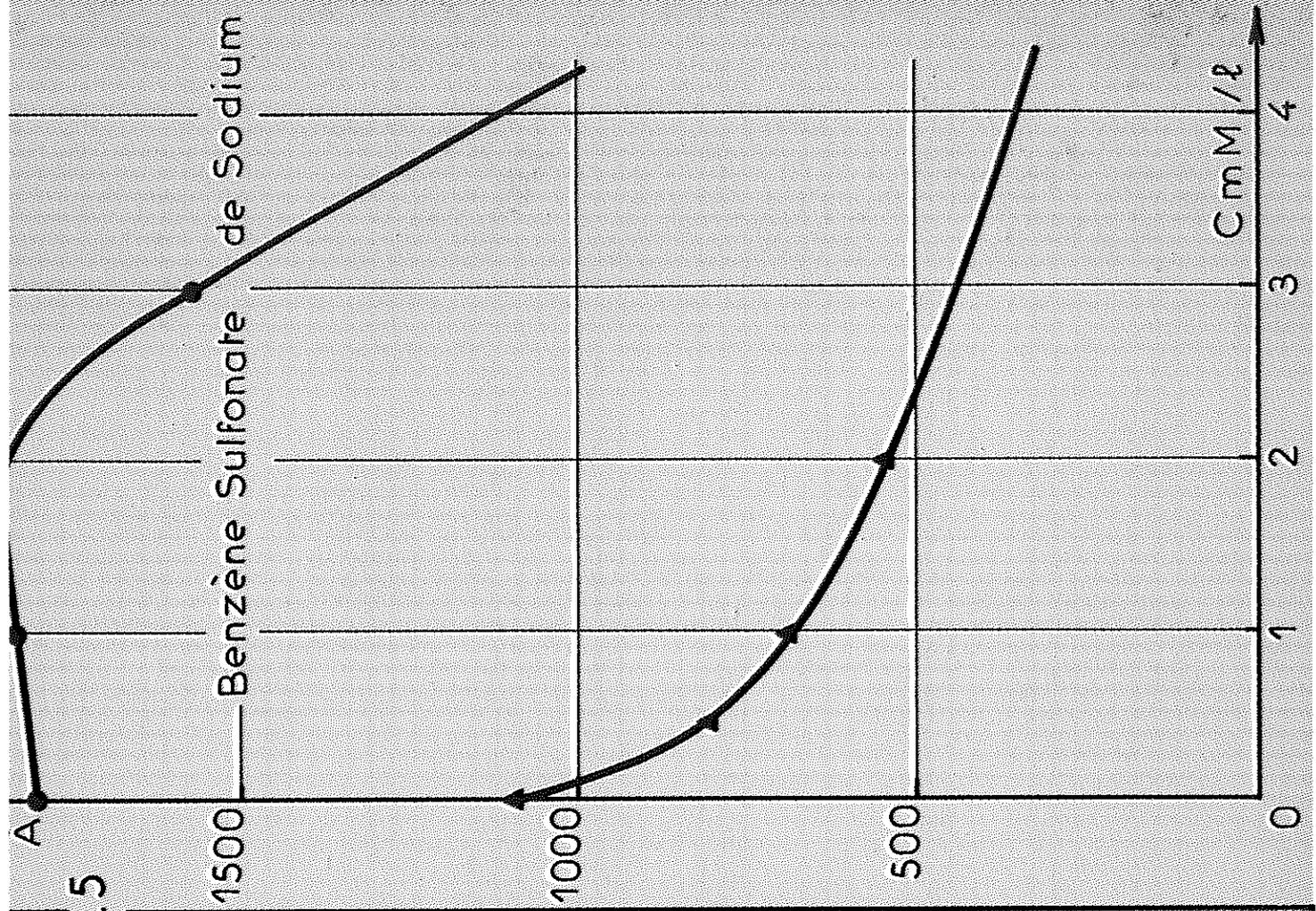
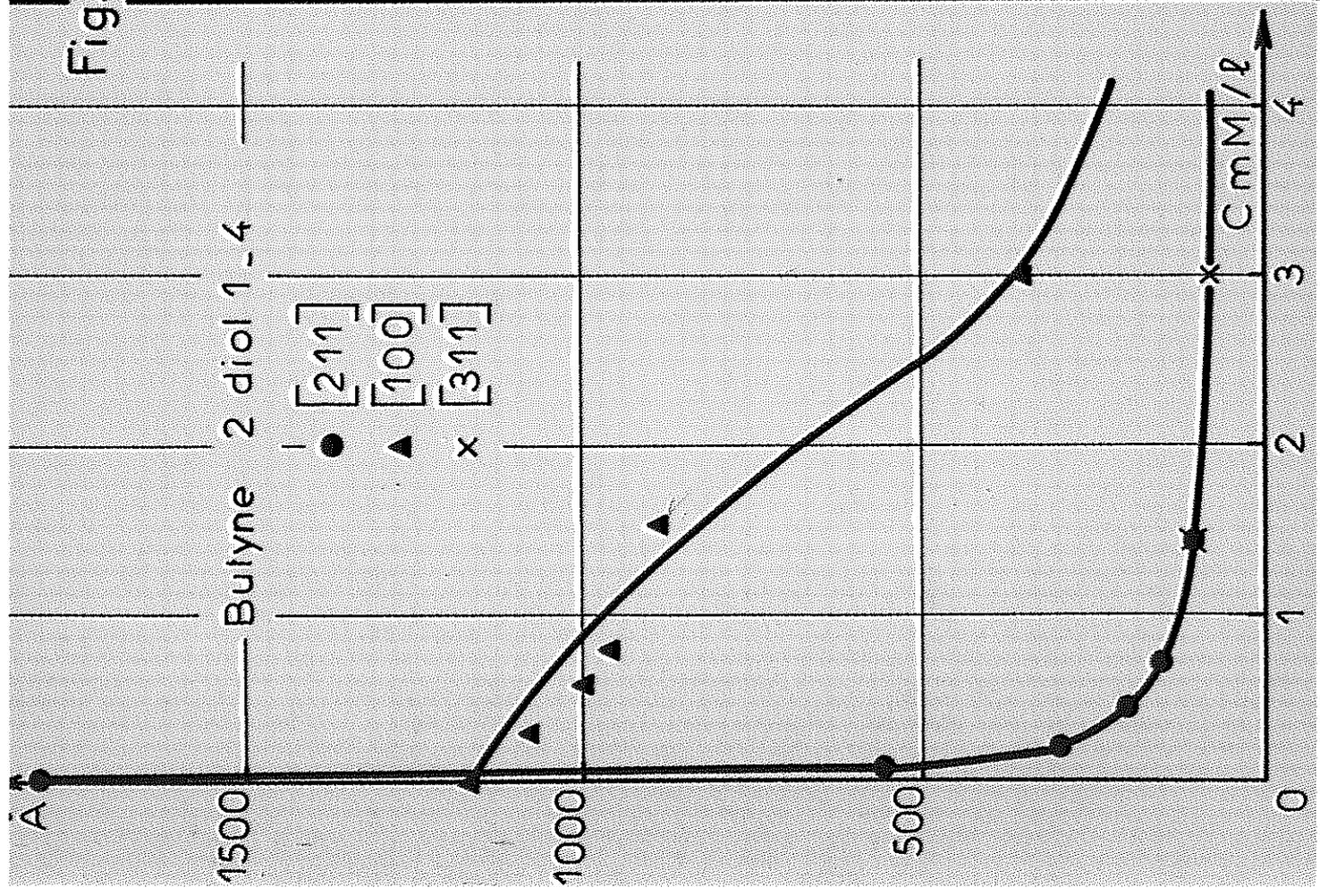
facteur de réflexion globale; ces facteurs étant mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre à sphère intégratrice (HUGOT - LE GOFF, 1967). Cette méthode définit parfaitement la notion de brillant et permet en outre d'atteindre une grandeur caractéristique de la microgéométrie de la surface : la dénivellation quadratique moyenne σ du microrelief. Cette grandeur est liée aux propriétés réflectrices du dépôt : une diminution de σ se traduit par une augmentation du brillant du dépôt.

Le résultat essentiel de cette étude est que la diminution du microrelief (caractérisé par σ) des dépôts texturés de nickel, et par conséquent, l'amélioration de leurs propriétés réflectrices, due à l'introduction dans l'électrolyte de composés organiques, dépend essentiellement de la famille de l'adjuvant et de la texture de fibre du dépôt. Ainsi, dès les plus faibles concentrations en butyne 2 diol 1-4, on observe une diminution considérable de la dénivellation quadratique moyenne du microrelief des dépôts de texture [211] alors que l'effet sur les dépôts d'axe [100] n'est sensible que pour des concentrations supérieures à 1 mM/l (Figure 5). L'action du benzène sulfonate de sodium est très différente puisque les propriétés réflectrices des dépôts de texture [211] ne sont pas modifiées, tandis qu'il est possible d'obtenir des dépôts d'axe [100] qui soient brillants (Figure 5).

L'action spécifique du butyne 2 diol 1-4 et du benzène sulfonate de sodium sur les diverses textures est confirmée par l'observation au microscope électronique de répliques et de lames minces des dépôts. La présence dans l'électrolyte de quantités inférieures à 1,5 mM/l de butyne 2 diol 1-4 modifie le faciès des dépôts d'axe de texture [100] : le sommet des pyramides est progressivement arasé mais la taille des grains n'est pratiquement pas affectée. Pour les dépôts d'axe [211], la présence de quantités aussi faibles que 0,1 mM/l entraîne une réduction importante de la taille des pyramides mais conserve le faciès caractéristique de cette texture. A titre d'exemple,

....

Fig. 5



pour une concentration de 0,25 mM/l de butyne diol, la taille des pyramides, qui était de 1 à 2 μ en solution de Watts, est réduite de moitié. L'action du benzène sulfonate, si elle est aussi spécifique de la texture de fibre du dépôt, se différencie nettement de celle du butyne diol. Elle est pratiquement inexistante sur les dépôts d'axe de texture $[211]$ dont le faciès reste inchangé. Par contre, pour les dépôts d'axe $[100]$, dès les plus faibles concentrations (0,5 mM/l) on observe une diminution notable de la taille des pyramides, dont le faciès reste le même. Les faces des pyramides sont toujours formées de plateaux, mais les gradins qui séparent ces plateaux apparaissent plus élevés que dans le cas des dépôts préparés à partir de la solution de Watts.

Les résultats obtenus au cours de l'étude des dépôts électrolytiques texturés permettent de conclure qu'il existe deux processus suivant lesquels la hauteur des pyramides décroît par suite de l'introduction d'un adjuvant organique dans l'électrolyte. Il peut s'agir soit d'une réduction générale quasi homothétique des dimensions des cristallites avec conservation du faciès, soit d'une dégradation du faciès sans modification conjointe des dimensions transversales des cristallites. Pour expliquer les différences d'action des adjuvants utilisés en fonction de la texture des dépôts, on est amené à supposer une adsorption préférentielle des molécules organiques sur certaines faces cristallines. Mais, il est évident que pour vérifier une telle hypothèse, il est nécessaire de connaître la nature des facettes cristallines qui constituent le faciès caractéristique de chaque texture et ce, même en présence d'adjuvants. Malheureusement, ces faciès sont relativement complexes et les très faibles dimensions des cristallites qui constituent les dépôts, surtout en présence d'adjuvants, ne permettent pas toujours de mettre en évidence, et a fortiori, d'interpréter les altérations produites par les composés organiques. C'est pourquoi nous avons été amenés à nous intéresser au stade de croissance épitaxiale des dépôts. Nous avons entrepris d'étudier les figures

de croissance particulièrement simples, caractéristiques de la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques sur des substrats monocristallins. Nous allons voir, dans le chapitre suivant, comment les travaux que nous venons de mentionner au sujet de la croissance texturée, nous ont permis de déterminer les conditions expérimentales les mieux adaptées à notre étude du stade de croissance épitaxiale.

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Avant d'aborder le rôle joué par les adjuvants organiques dans la croissance épitaxiale, il est nécessaire de commencer par étudier les dépôts obtenus en l'absence d'adjuvant. Nous nous limiterons, sur le plan expérimental, aux dépôts électrolytiques de nickel obtenus sur des substrats monocristallins de nickel d'orientations simples. Ceci correspond à des conditions favorables à l'épitaxie et va nous permettre d'utiliser le diagramme pH - tension de la figure 4 pour nous fixer les conditions d'électrolyse optimales; en effet, comme nous l'avons vu dans la première partie, la croissance épitaxiale, comme la croissance texturée, dépend de ces conditions. Nous examinerons l'évolution, en fonction de la tension cathodique, du faciès des dépôts épitaxiaux de nickel et de l'épaisseur correspondant à l'apparition d'une texture de fibre du dépôt.

Pour étudier le stade de croissance texturée des dépôts électrolytiques, il est souhaitable d'éliminer l'influence épitaxiale du substrat cathodique, afin de ne tenir compte, dans l'établissement d'un axe de texture, que de l'influence de facteurs électriques ou de facteurs relatifs à la solution d'électrolyse. Au contraire, une étude de la croissance épitaxiale ne peut s'envisager qu'en définissant le mieux possible la perfection structurale et l'état de surface du substrat monocristallin. C'est pourquoi, dans le troisième chapitre, nous allons examiner l'in-

....

fluence de ces facteurs sur la croissance épitaxiale du nickel obtenu à partir d'une solution de type Watts, en absence d'adjuvant. Nous aborderons ensuite, dans le quatrième chapitre, l'action de certains adjuvants organiques sur le faciès des dépôts épitaxiaux de nickel ainsi que sur l'épaisseur du dépôt dont la croissance est épitaxiale.-

TROISIEME CHAPITRE

INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELECTROLYSE ET DU SUBSTRAT CATHODIQUE
SUR LA CROISSANCE EPITAXIQUE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE
NICKEL EN L'ABSENCE D'ADJUVANT

Nous allons commencer par décrire les diverses méthodes expérimentales utilisées dans cette étude en insistant tout particulièrement sur deux points qui conditionnent la bonne reproductibilité des résultats : la préparation de la surface du substrat cathodique et le mode de détermination de l'épaisseur à partir de laquelle le dépôt n'est plus épitaxique.

I.- METHODES EXPERIMENTALES

1.- Préparation des dépôts électrolytiques

Les dépôts électrolytiques de nickel sont préparés à partir de la solution de type Watts décrite au chapitre précédent ($\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 300 g/l , $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 35 g/l, H_3BO_3 : 40 g/l). Le pH de cette solution, qui est de l'ordre de 2,5 lors de sa préparation, est ajusté à 4,5 par addition d'une faible quantité d'ammoniaque.

.....

L'électrolyse s'effectue dans une cellule cylindrique en verre, de 300 cm³. La température de la solution est maintenue à 50,0 ± 0,5 °C par un thermostat à circulation d'eau. L'homogénéité de l'électrolyte est assurée par un agitateur rotatif à palettes de verre. La cellule est alimentée par un dispositif électronique qui maintient, à la valeur désirée, le courant d'électrolyse.

L'anode soluble est formée d'une plaque de nickel pur de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Le dépôt de nickel est effectué sur une section droite d'un échantillon monocristallin cylindrique; la surface non utilisée étant isolée de la solution d'électrolyse. La cellule est pourvue d'un couvercle de plexiglas, afin de réduire l'évaporation de la solution. La cathode et l'agitateur sont fixés à ce couvercle pour maintenir leurs positions relatives et assurer une bonne reproductibilité des résultats.

2.- Nature et préparation des substrats cathodiques monocristallins.

a) Nature des monocristaux utilisés.- Afin d'étudier l'influence de la provenance des monocristaux de nickel utilisés, ceux-ci ont été préparés soit par la méthode de BRIDGMAN (pureté : 99,94 %), soit par la méthode de CZOCHRALSKI (pureté : 99,95 %).

La méthode de BRIDGMAN consiste à refroidir très lentement, en commençant par sa base, un tube de verre ou de quartz qui contient un métal en fusion. La cristallisation s'initie donc au fond du tube et continue lentement le long de son axe au fur et à mesure du refroidissement. S'il ne s'est formé qu'un seul germe initial au fond du tube, et si la vitesse de refroidissement est suffisamment faible, le métal est constitué d'un seul cristal.

La méthode de CZOCHRALSKI est encore appelée la méthode par tirage. Un cristal qui sert de germe effleure la surface de la zone fondue d'un métal dont la température est maintenue juste à la température de fusion. La solidification s'amorce autour de

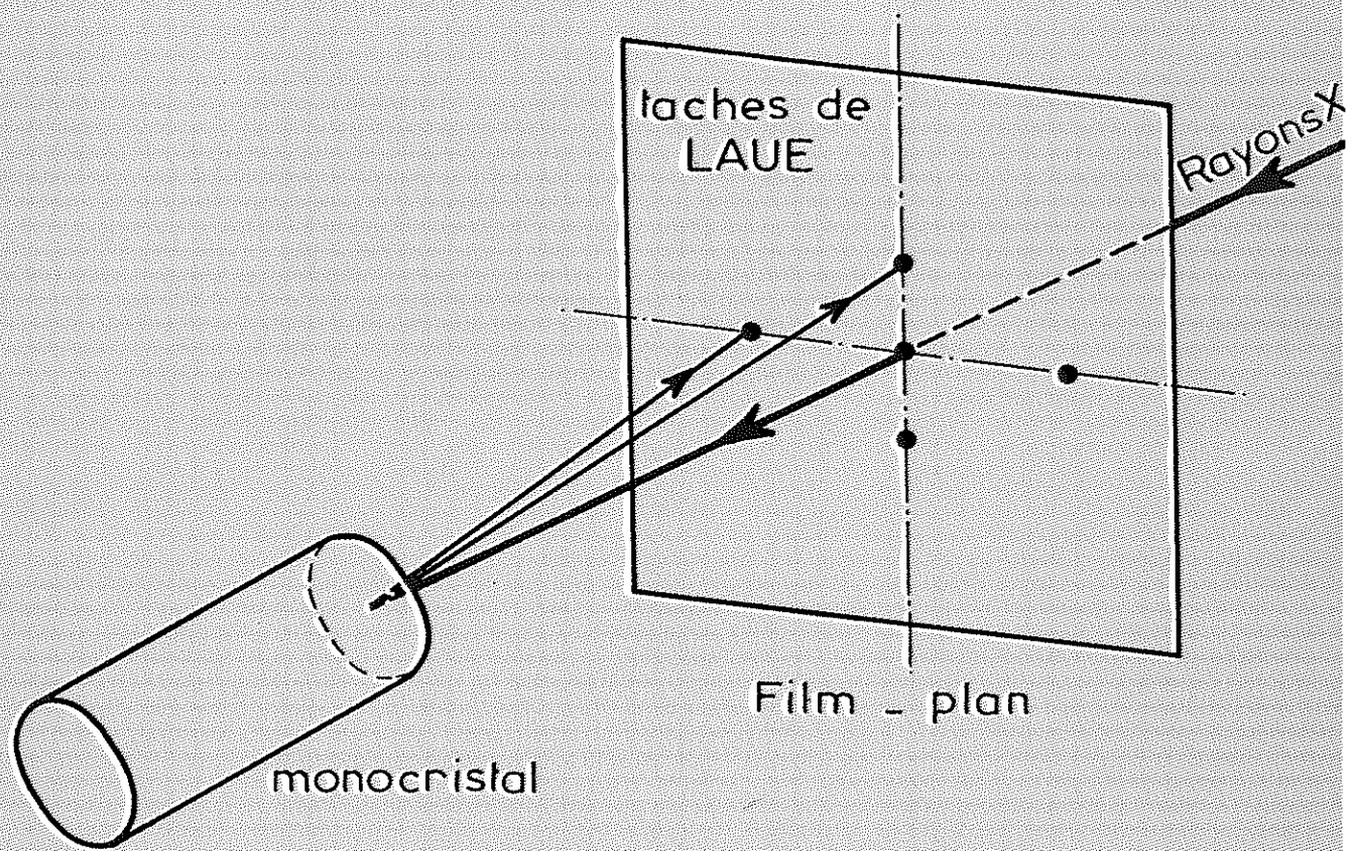
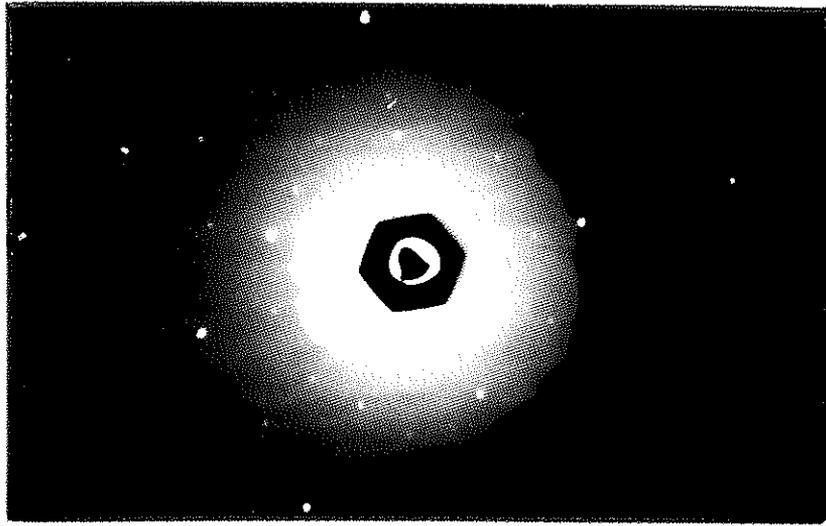
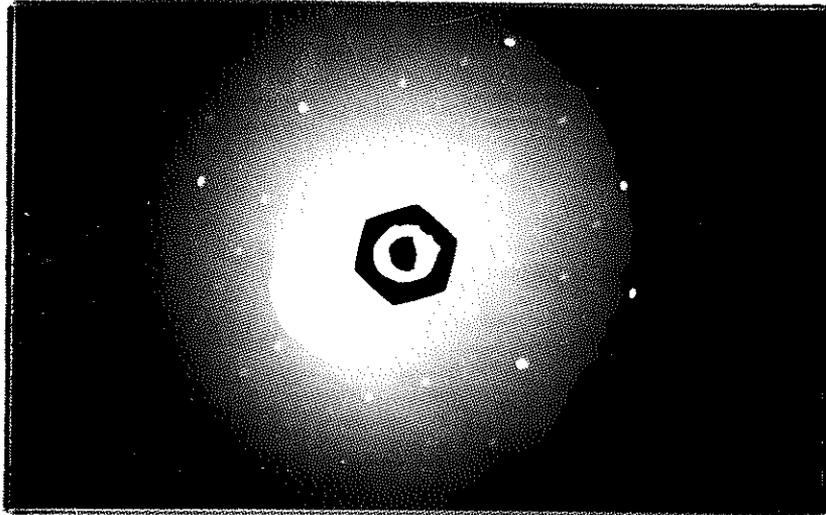


Fig. 6

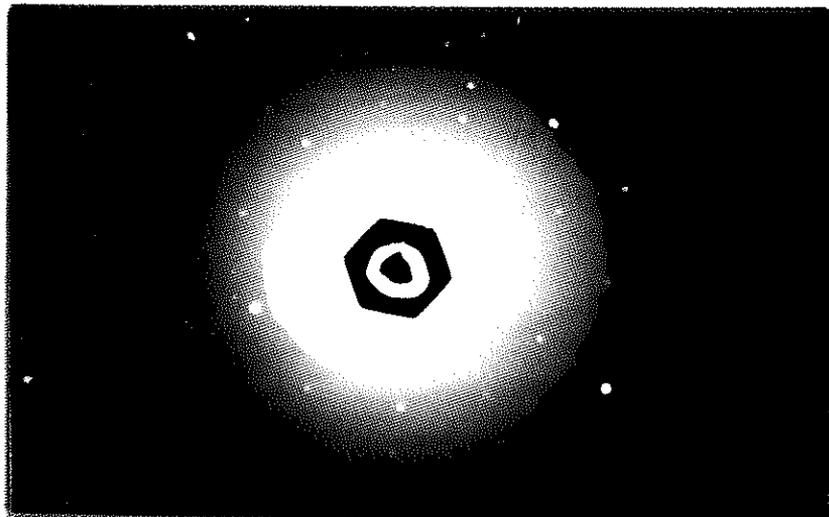
PLANCHE B



(100)



(110)



(111)

ce germe qui est alors élevé très lentement, à vitesse constante. Le métal ainsi tiré constitue un monocristal pratiquement cylindrique.

Qu'ils soient obtenus par l'une ou l'autre méthode, les monocristaux utilisés sont des cylindres de 6 à 7 millimètres de diamètre et de 25 millimètres de longueur, et possèdent, en principe, l'un des plans d'indices simples (100), (110) ou (111) parallèle à l'une de leurs sections droites qui sert de substrat cathodique.

b) Détermination de l'orientation des monocristaux

La méthode du diagramme de LAUE en retour permet de déterminer l'orientation d'un monocristal dont la structure est connue. En effet, la position des taches de diffraction les plus apparentes permet de reconnaître le type de plan parallèle à la surface du monocristal (BARRETT, 1957). Dans le dispositif expérimental présenté sur la figure 6, le faisceau polychromatique de rayons X, issu d'une anticathode de molybdène, est perpendiculaire à la surface du substrat cathodique monocristallin. Les rayons diffractés en retour vont impressionner un film - plan photographique, traversé en son centre par le faisceau de rayons X incident. La distance entre le film et la surface du monocristal est de 30 mm. Sur la planche B sont présentés les diagrammes de LAUE correspondant aux trois types de monocristaux utilisés. Le déplacement du centre de symétrie du diagramme par rapport au point d'impact du faisceau primaire de rayons X permet de déterminer l'angle de désorientation d'un monocristal donné. Cet angle est inférieur à 3 degrés pour tous les monocristaux étudiés.

....

c) Préparation de la surface des substrats monocristallins.- Cette préparation est la phase la plus délicate de la partie expérimentale. Elle doit s'accompagner d'un certain nombre de précautions, sur lesquelles il faut insister, et qui sont indispensables si l'on veut favoriser au maximum la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques et obtenir des résultats reproductibles. Cette préparation comporte deux étapes successives qui sont le polissage mécanique et le polissage électrolytique des monocristaux.

Le polissage mécanique au papier abrasif 600 permet d'éliminer rapidement un dépôt préexistant et de maintenir la planéité de la surface du substrat cathodique monocristallin. Une abondante circulation d'eau évite un échauffement local trop prononcé du monocristal. Afin de réduire au maximum la région déformée plastiquement pendant cette opération, le polissage mécanique s'effectue en quelques secondes avec une très grande vitesse de rotation du plateau sur lequel est fixé le papier abrasif. Il est bien connu, en effet, qu'une surface métallique travaillée mécaniquement est recouverte d'une couche, détériorée cristallographiquement, de structure et de composition différente de celles du métal sous-jacent, généralement appelée couche de BEILBY. Mais cette perturbation superficielle n'est pas seule à intervenir lors du polissage mécanique de la surface (TAKAHASHI, SHIMIZU, 1969). Il se produit conjointement une déformation de l'intérieur de l'échantillon, dont l'importance varie considérablement suivant les conditions expérimentales et les propriétés mécaniques du métal; l'épaisseur de la région déformée pouvant atteindre plusieurs microns.

Le polissage électrolytique est destiné à éliminer la couche, d'épaisseur relativement importante, qui a été perturbée par le polissage mécanique; ceci afin de respecter l'exigence de la re-

....

productibilité de la surface du substrat cathodique et donc des résultats. Ce traitement est d'autant plus indiqué qu'il favorise l'épitaxie entre le substrat et le dépôt électrolytique. Le monocristal subit ce polissage dans une solution maintenue à 0°C et contenant, en volume, 10 % d'acide perchlorique ($d = 1,60$) dans du butylcellosolve. La cellule de polissage est reliée à une alimentation potentiostatique qui maintient, à la valeur de 10,3 volts, la tension entre l'anode monocristalline à polir et une cathode d'acier dont les dimensions sont très grandes par rapport à celles de l'anode. Le polissage électrolytique se poursuit jusqu'à l'élimination d'une couche d'environ 50 microns d'épaisseur. Le monocristal est alors soigneusement lavé à l'eau distillée, puis séché. Il est indispensable de veiller à l'élimination complète de la couche visqueuse qui s'est formée lors du polissage électrolytique, car des traces de substances étrangères risqueraient de perturber la croissance épitaxique du dépôt. Le monocristal doit alors être immédiatement utilisé afin d'éviter toute modification de son état de surface.

3.- Détermination des paramètres étudiés

a) Faciès du dépôt électrolytique épitaxique. L'observation de la surface des dépôts se fait en microscopie électronique, par l'utilisation de la technique des doubles répliques. La première réplique est une empreinte en plastique de la surface étudiée. La réplique définitive est obtenue par condensation sous vide d'une mince couche de carbone sur cette empreinte de plastique. Il ne reste plus alors qu'à dissoudre cette dernière dans un solvant approprié. L'observation des répliques de carbone s'effectue sous une tension d'accélération de 75 kV des électrons.

....

b) Epaisseurs des dépôts électrolytiques correspondant aux diverses phases de leur croissance.- L'étude des différentes étapes de la croissance des dépôts électrolytiques apparaît malaisée tant par la méthode de LAUE, telle que nous l'utilisons, que par la diffraction électronique par réflexion. Dans le cas des rayons X, la profondeur de pénétration est très importante (de l'ordre de 50 μ) et ne permet pas de détecter avec suffisamment de précision l'apparition d'une structure désorientée. La diffraction électronique par réflexion ne présente pas cet inconvénient; mais, en revanche, elle nécessite d'avoir des échantillons sous une forme difficile à préparer avec un monocristal, sans risque d'altération. Nous avons donc préféré détecter l'apparition de la structure désorientée à partir de l'observation du microrelief des dépôts électrolytiques au microscope électronique. En effet, les travaux antérieurs effectués au Laboratoire nous permettent d'identifier, sans ambiguïté, la morphologie des germes des dépôts polycristallins selon leur texture.

L'évolution de la croissance des dépôts se fait par étapes. Tant que l'épaisseur du dépôt épitaxique reste faible, sa surface ne présente aucun relief au microscope électronique. Pour une épaisseur plus grande, des figures de croissance apparaissent, régulièrement disposées sur la surface du dépôt épitaxique. La dégénérescence de la croissance épitaxique est mise en évidence lorsqu'il apparaît quelques îlots polycristallins parmi les figures de croissance. Le dépôt est entièrement polycristallin lorsque sa surface présente le faciès caractéristique du dépôt texturé qui se développe normalement dans les conditions d'électrolyse imposées. Ainsi, la microscopie électronique permet de déterminer non seulement l'épaisseur correspondant à la structure désorientée du dépôt, caractérisée par la disparition des figures de croissance épitaxique, mais également l'épaisseur correspondant à la fin de la croissance épitaxique sans microrelief apparent, caractérisées par l'apparition de ces mêmes figures.

....

Pour déterminer l'épaisseur correspondant à l'apparition des figures de croissance, on effectue une série de dépôts d'épaisseur croissante, dont on examine la surface à l'aide de la microscopie électronique. Entre chaque dépôt, le monocristal subit un polissage mécanique suivi d'un polissage électrolytique. La série est arrêtée dès que la surface d'un dépôt présente des figures de croissance; toutefois, quelques essais supplémentaires sont effectués afin de cerner, avec une assez grande précision, la valeur de l'épaisseur retenue. Cette précision est de $0,1 \mu$ pour une épaisseur inférieure au micron et de 1 à 2μ pour une épaisseur supérieure à 10 microns.

L'ensemble de ces opérations est répété jusqu'à l'obtention de 5 résultats concordants. Dans la suite du texte, nous appellerons h_1 la valeur de l'épaisseur ainsi déterminée.

Le processus utilisé pour la détermination de l'épaisseur déposée correspondant à la disparition des figures de croissance est basé sur le même principe. Mais si le mode opératoire reste identique, nous avons vu, dans le premier chapitre, que le passage de la croissance épitaxiale à la croissance texturée n'est pas instantané. Il en résulte que, sur une certaine épaisseur de dépôt, les figures de croissance vont coexister avec des îlots polycristallins. Ceux-ci résultent de la formation et du développement de germes qui n'ont plus de relation d'orientation avec le substrat. Ils apparaissent statistiquement à n'importe quelle épaisseur et peuvent se développer parallèlement aux figures de croissance. Nous avons donc choisi, comme épaisseur correspondant à la fin de la croissance épitaxiale du dépôt, celle pour laquelle les figures de croissance occupent moins de 25 % de la surface du dépôt électrolytique. Nous avons appelé h_2 la valeur de cette épaisseur.

.....

II.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les conditions d'électrolyse choisies sont quatre valeurs de la tension cathodique, ou plus exactement de la densité de courant qui est un paramètre plus facilement accessible: chacune de ces valeurs a été choisie de façon adéquate dans les domaines d'existence des quatre axes de texture que peuvent présenter les dépôts électrolytiques de nickel obtenus à partir d'une solution de type Watts de pH 4,5. Les dépôts d'axe de texture $[110]^A$ sont préparés pour une densité de courant de $0,2 \text{ A/dm}^2$, ceux d'axe de texture $[211]$ à $1,5 \text{ A/dm}^2$, les dépôts d'axe de texture $[100]$ à 15 A/dm^2 et ceux d'axe de texture $[110]^B$ à 40 A/dm^2 .

Dans un travail récent, THEVENIN (1969) a déterminé, pour des substrats monocristallins préparés par la méthode de BRIDGMAN, le faciès du dépôt épitaxique et les épaisseurs de dépôt correspondant à l'apparition (h_1) et à la disparition (h_2) des figures de croissance caractéristiques de la croissance épitaxique.

Nous avons entrepris une étude similaire dans le cas où les substrats monocristallins utilisés sont préparés par la méthode de CZOCHRALSKI. Les résultats que nous avons obtenus, relatifs à l'évolution de h_1 et h_2 en fonction du type de plan du substrat monocristallin et de la densité de courant, sont présentés sur la figure 7. Les parties marquées de croix correspondent aux domaines d'existence des figures de croissance épitaxique.

Les planches C, D et E montrent le faciès des dépôts épitaxiques de nickel obtenus sur les plans (111) , (110) et (100) de monocristaux de nickel préparés par la méthode de CZOCHRALSKI; les conditions d'électrolyse étant celles définies au début du paragraphe.

Fig. 7

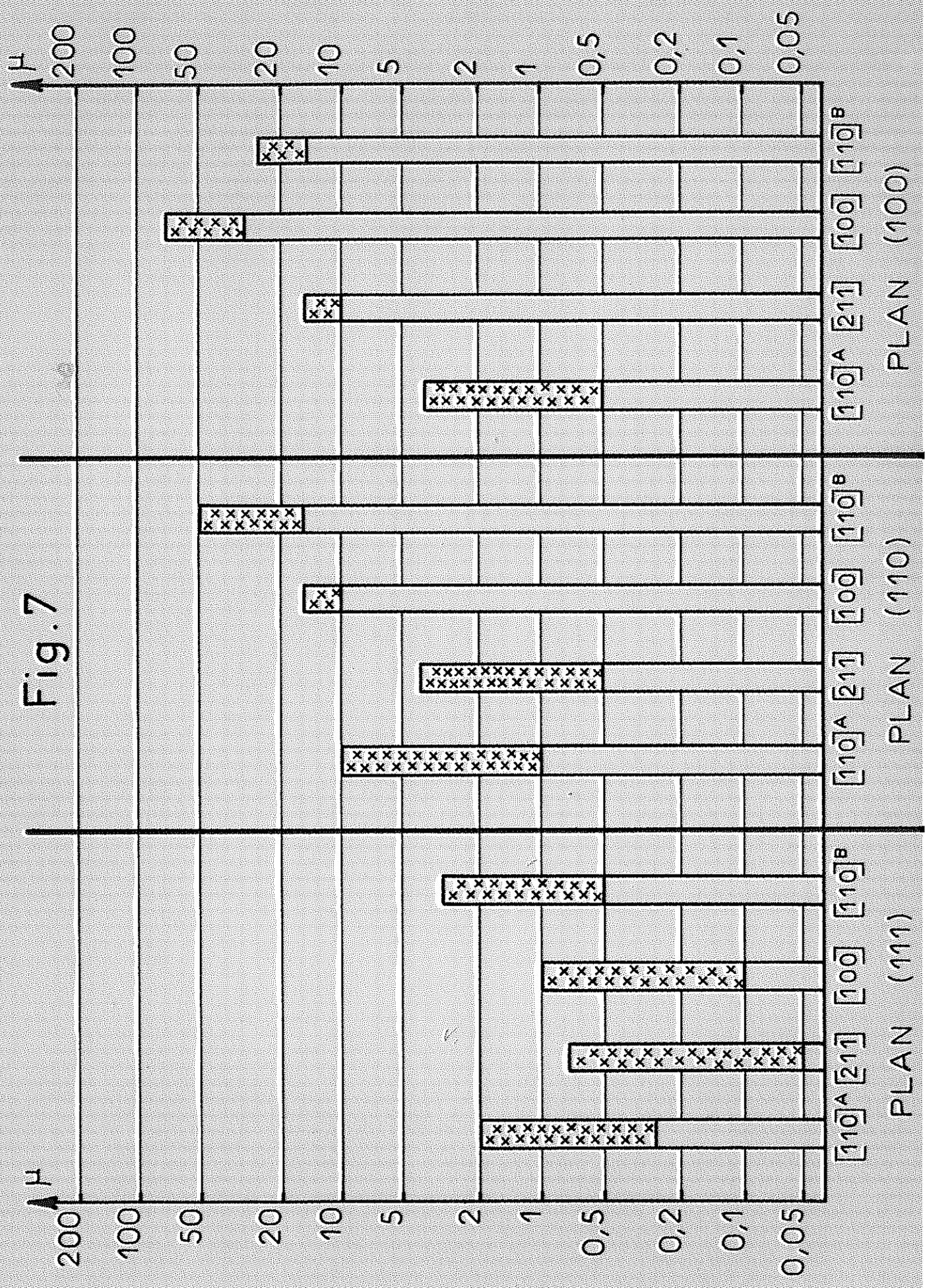
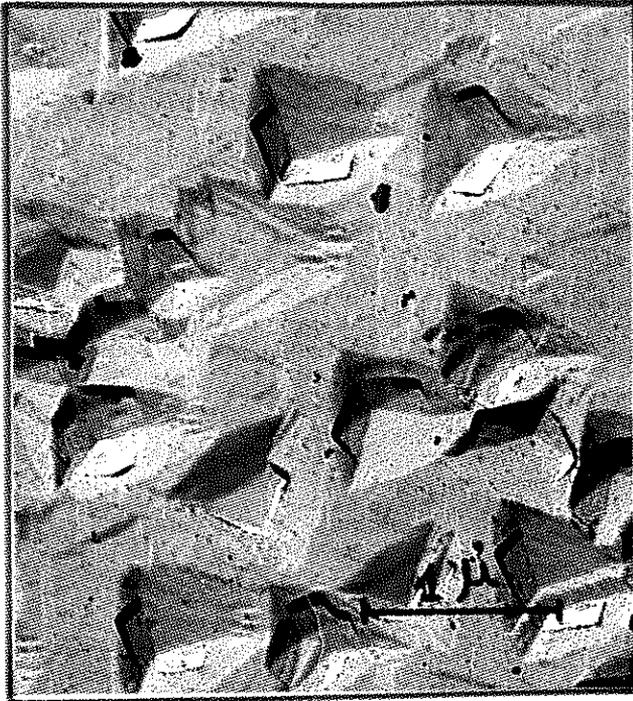
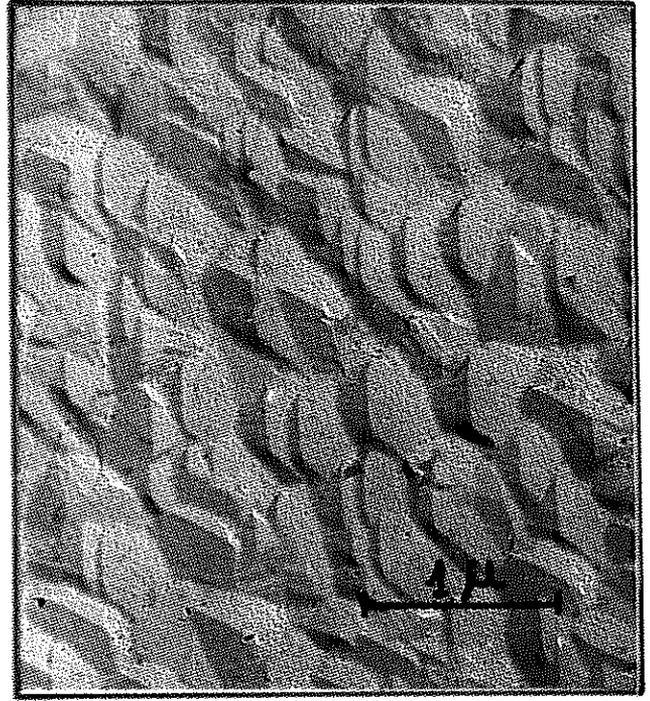


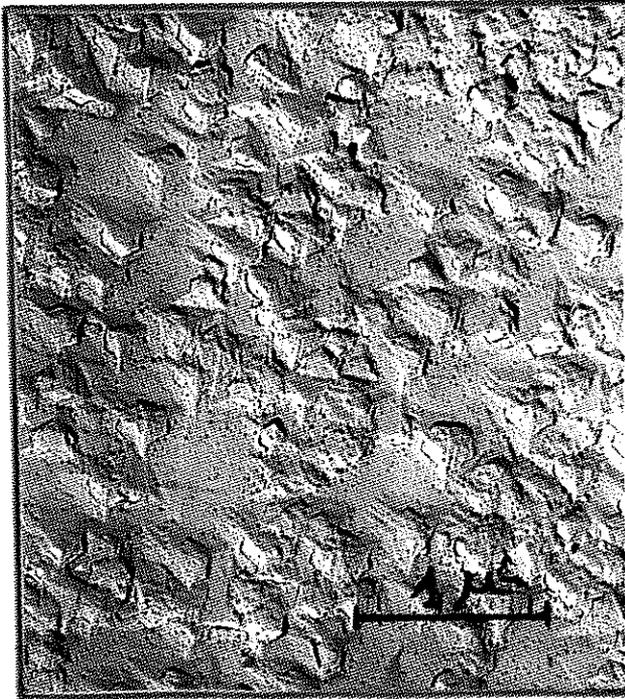
PLANCHE C



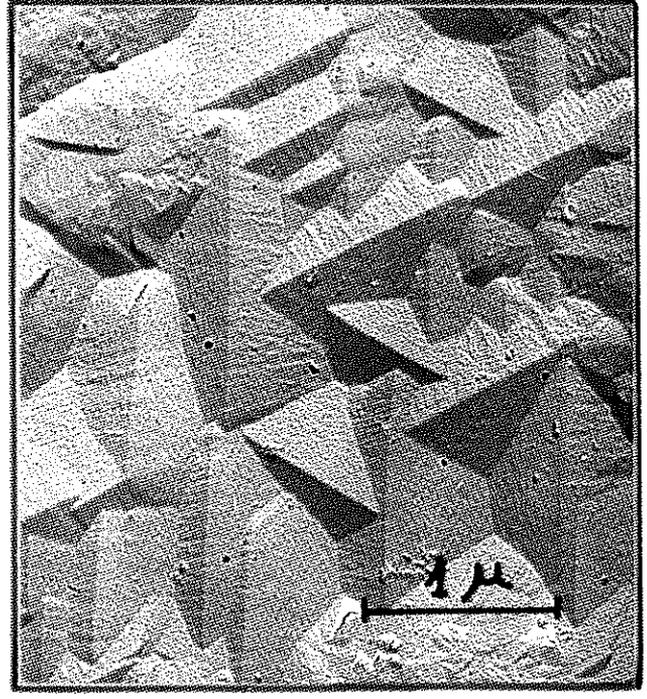
(a) plan (111) - texture $[211]$
épaisseur $0,5 \mu$



(b) plan (111) - texture $[100]$
épaisseur $0,75 \mu$



(c) plan (111) - texture $[110]^A$
épaisseur 1μ



(d) plan (111) - texture $[110]^B$
épaisseur 2μ

1.- Croissance épitaxique sur le plan (111)

a) Domaine d'existence de l'axe de texture [211] .-

La croissance épitaxique sans relief apparent au microscope électronique intervient sur une épaisseur h_1 de 0,05 micron. Pour une épaisseur supérieure, de petites pyramides à base triangulaire apparaissent sur le dépôt monocristallin (Planche C, figure a). Celui-ci devient polycristallin dès que son épaisseur est supérieure à 0,75 micron : sa surface se couvre progressivement de petites pyramides à symétrie binaire caractéristiques de l'axe de texture [211] .

b) Domaine d'existence de l'axe de texture [100] .-

Le dépôt ne possède pas de relief apparent jusqu'à une épaisseur h_1 de 0,1 micron. Au delà de cette épaisseur apparaissent des pyramides dissymétriques dont le diamètre moyen est de 0,5 micron (Planche C, figure b). La croissance polycristalline intervient dès que l'épaisseur du dépôt est supérieure à 1 micron.

c) Domaine d'existence de l'axe de texture [110]^A .-

La croissance épitaxique sans relief apparent se poursuit jusqu'à 0,25 micron. Les figures de croissance qui apparaissent pour une épaisseur supérieure sont de petites pyramides mal formées à base triangulaire ou hexagonale (Planche C, figure c). Le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur est supérieure à 2 microns : sa surface possède alors le faciès caractéristique des dépôts d'axe de texture [110]^A .

d) Domaine d'existence de l'axe de texture [110]^B .-

Le dépôt ne possède pas de relief apparent jusqu'à une épaisseur h_1 de 0,5 micron. Les figures de croissance qui apparaissent alors sont des pyramides à deux faces, disposées suivant trois directions qui font entre elles un angle de 60° (Planche C, figure d). La croissance polycristalline intervient au delà d'une épaisseur h_2 de 3 microns.

....

2.- Croissance épitaxique sur le plan (110)

a) Domaine d'existence de l'axe de texture [211] .-

La croissance épitaxique sans relief apparent intervient sur une épaisseur h_1 de 0,5 micron. Au-delà de cette épaisseur apparaissent des pyramides à base rectangulaire, très allongées et alignées suivant une seule direction (Planche D, figure a). Le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur dépasse 4 microns : sa surface est couverte de petites pyramides caractéristiques de l'axe de texture [211].

b) Domaine d'existence de l'axe de texture [100] .-

Le dépôt ne possède pas de relief particulier tant que son épaisseur est inférieure à 10 microns. Alors se développent des pyramides à base rectangulaire de 2 à 3 microns de longueur, alignées suivant deux directions. Ces pyramides s'imbriquent les unes dans les autres et forment généralement une figure dont le centre est occupé par un monticule constitué de plateaux superposés à base carrée (Planche D, figure b). Le dépôt est polycristallin pour une épaisseur supérieure à 15 microns.

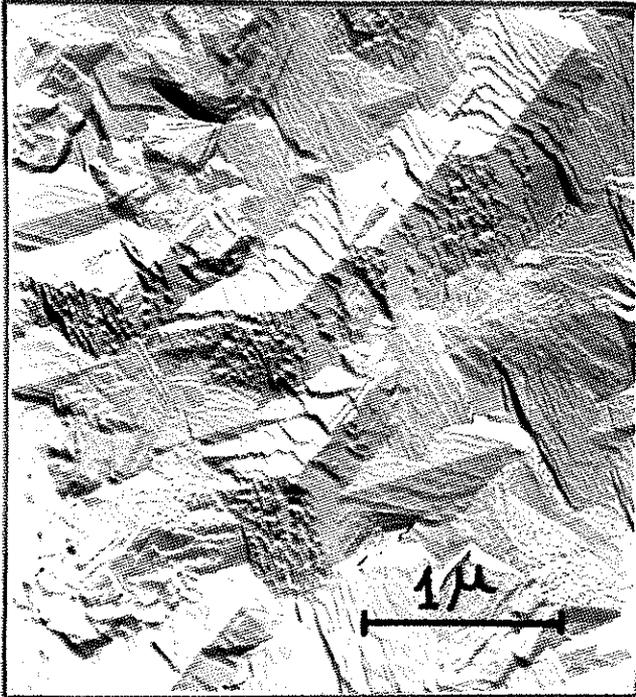
c) Domaine d'existence de l'axe de texture [110]^A .-

Le dépôt ne possède pas de relief particulier tant que son épaisseur est inférieure à 1 micron. Au delà de cette épaisseur, la face du dépôt épitaxique est constitué de petites pyramides dont la longueur moyenne est de 1 micron et qui coexistent avec une succession de gradins parallèles à deux directions perpendiculaires (Planche D, figure c). Le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur dépasse 10 microns.

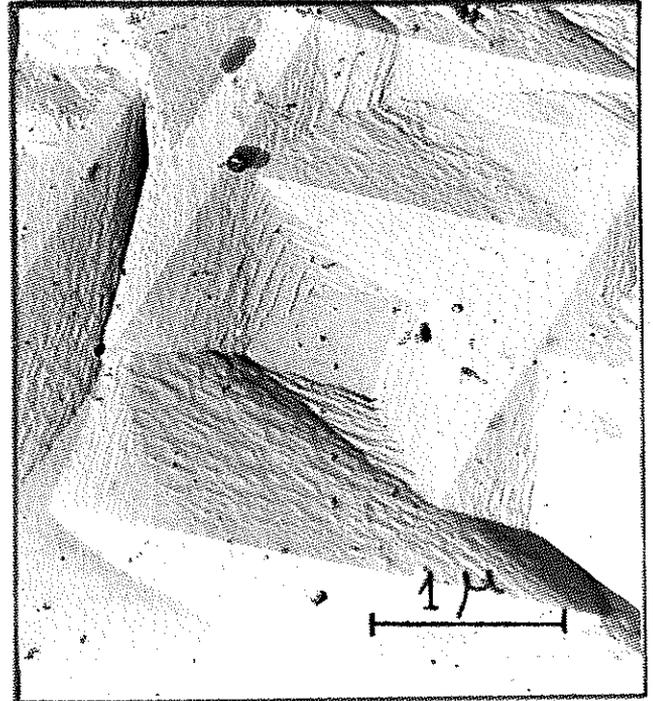
d) Domaine d'existence de l'axe de texture [110]^B .-

La croissance épitaxique sans relief apparent se poursuit jusqu'à 15 microns. La surface est ensuite couverte par des pyramides à base rectangulaire dont la longueur peut dépasser 3 microns (Plan-

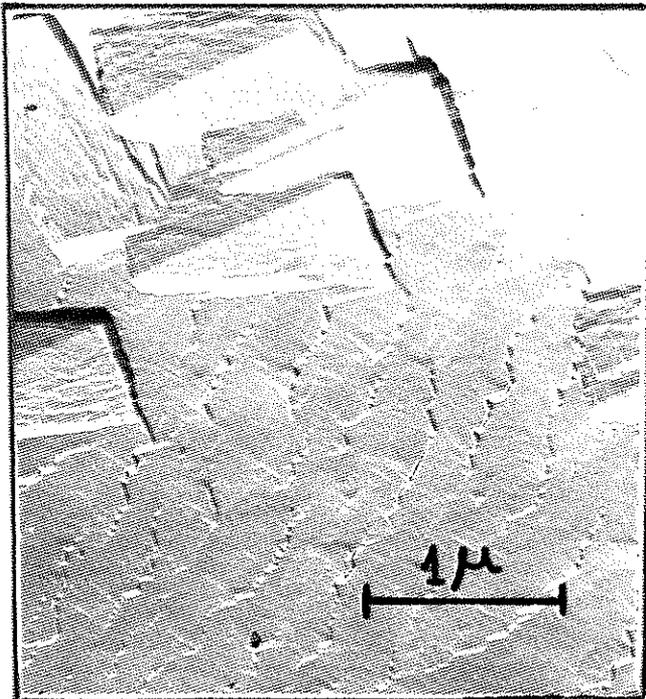
PLANCHE D



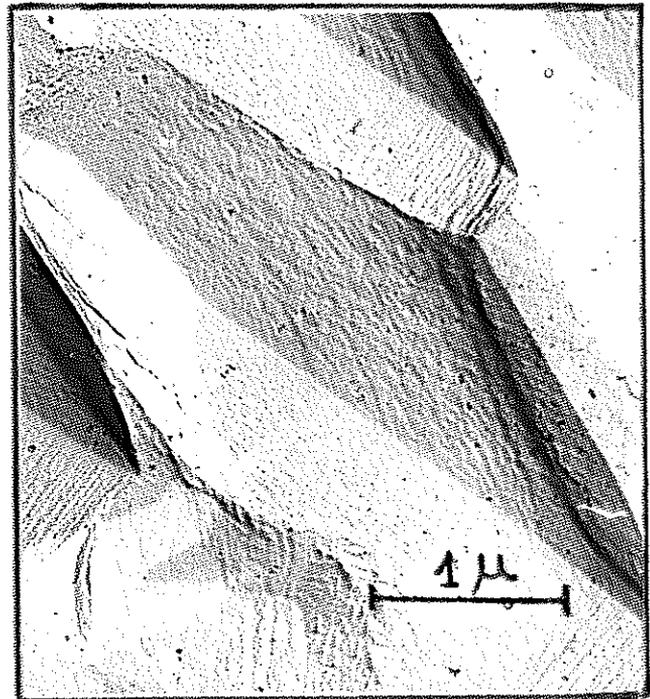
(a) plan (110) - texture $[211]$
épaisseur $2\ \mu$



(b) plan (110) - texture $[100]$
épaisseur $12\ \mu$



(c) plan (110) - texture $[110]^A$
épaisseur $5\ \mu$



(d) plan (110) - texture $[110]^B$
épaisseur $30\ \mu$

che D, figure d). Le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur est supérieure à 50 microns. Son faciès est alors caractéristique des dépôts d'axe de texture $[110]^B$.

3.- Croissance épitaxique sur le plan (100)

a) Domaine d'existence de l'axe de texture $[211]$.-

Le dépôt ne possède pas de relief apparent jusqu'à une épaisseur h_1 de 10 microns. Au delà de cette épaisseur, le faciès du dépôt épitaxique est constitué de petites pyramides à base carrée qui voisinent avec quelques pyramides à symétrie binaire caractéristiques de l'axe de texture $[211]$, et disposées suivant au moins deux directions perpendiculaires (Planche E, figure a). La présence de ces dernières pyramides parmi les pyramides à base carrée caractéristiques de la croissance épitaxique du dépôt a été attribuée à un double maclage du plan (100) par rapport à des plans de macle $\{111\}$ (THEVENIN, 1969). La croissance polycristalline intervient dès que l'épaisseur du dépôt est supérieure à 15 microns.

b) Domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$.-

Le dépôt ne possède pas de relief particulier tant que son épaisseur est inférieure à la valeur importante de 30 microns. Les figures de croissance qui apparaissent pour une épaisseur supérieure sont des pyramides dont les quatre faces sont lisses; elles sont alignées suivant deux directions perpendiculaires et leurs dimensions augmentent avec l'épaisseur du dépôt. La base de ces pyramides peut être carrée ou rectangulaire, et, dans ce dernier cas, le sommet de la pyramide n'est plus ponctuel mais consiste en une arête (Planche E, figure b). Dès que l'épaisseur du dépôt dépasse 75 microns, la croissance polycristalline intervient.

....

c) Domaine d'existence de l'axe de texture $[\bar{1}10]^A$.-

La croissance épitaxiale sans relief apparent intervient sur une épaisseur h_1 de 0,5 micron. La surface du dépôt est alors recouverte par des crêtes alignées suivant deux directions perpendiculaires (Planche E, figure c). Le dépôt est polycristallin pour une épaisseur supérieure à 3,5 microns.

d) Domaine d'existence de l'axe de texture $[\bar{1}10]^B$.-

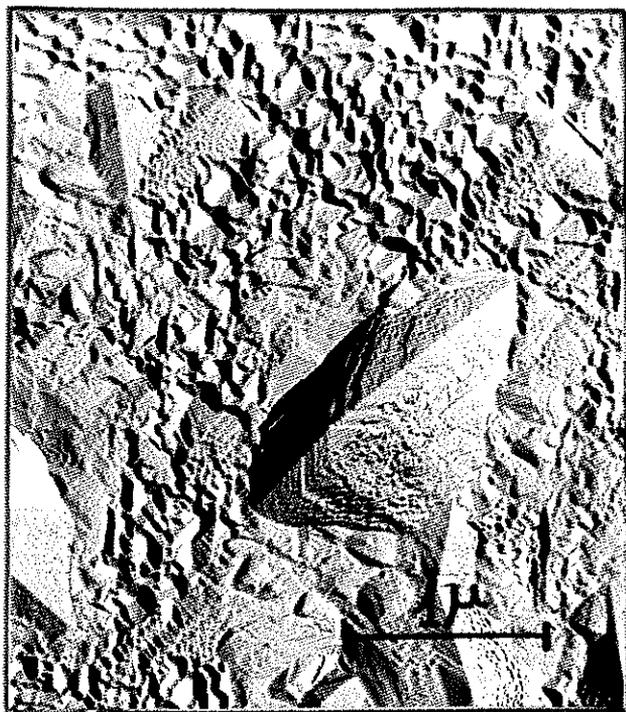
Le relief du dépôt n'est pas apparent jusqu'à une épaisseur h_1 de 15 microns. Sa surface se couvre peu à peu d'îlots polycristallins (Planche E, figure d). Pour une épaisseur h_2 de 25 microns, le dépôt présente le faciès caractéristique des dépôts d'axe de texture $[\bar{1}10]^B$.

III.- DISCUSSION

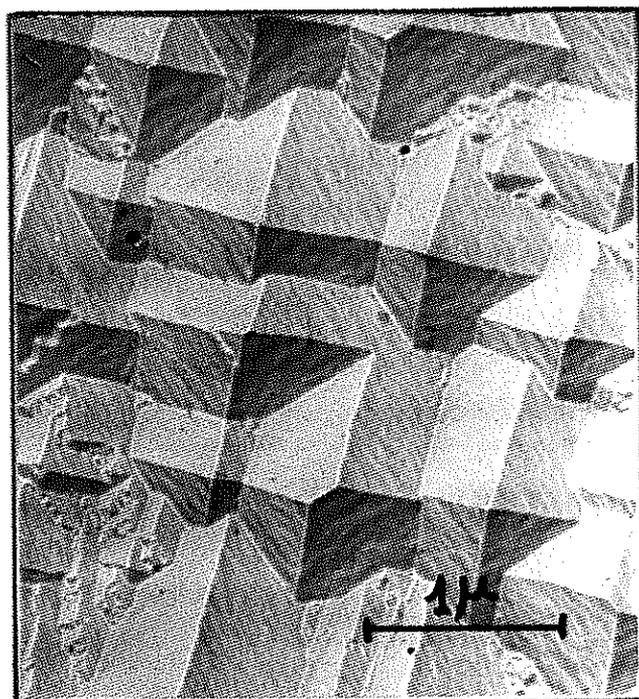
- L'examen de la figure 7 montre que la croissance épitaxiale est favorisée lorsque les conditions d'électrolyse imposent une texture de fibre dont l'axe $(h k l)$ possède les mêmes indices que ceux de l'axe perpendiculaire au plan du substrat monocristallin de nickel. C'est le cas des dépôts électrolytiques de nickel obtenus sur le plan (110) des monocristaux de nickel, dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[\bar{1}10]^B$, ainsi que des dépôts de nickel obtenus sur le plan (100) , dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$. La croissance épitaxiale sur le plan (111) est relativement peu importante dans tous les cas puisque les conditions de l'électrolyse imposent des axes de texture dont les indices sont différents de ceux du plan monocristallin substrat. Une telle conclusion confirme les conditions optimales de croissance épitaxiale sur des substrats monocristallins de nickel (THEVENIN, 1969).

....

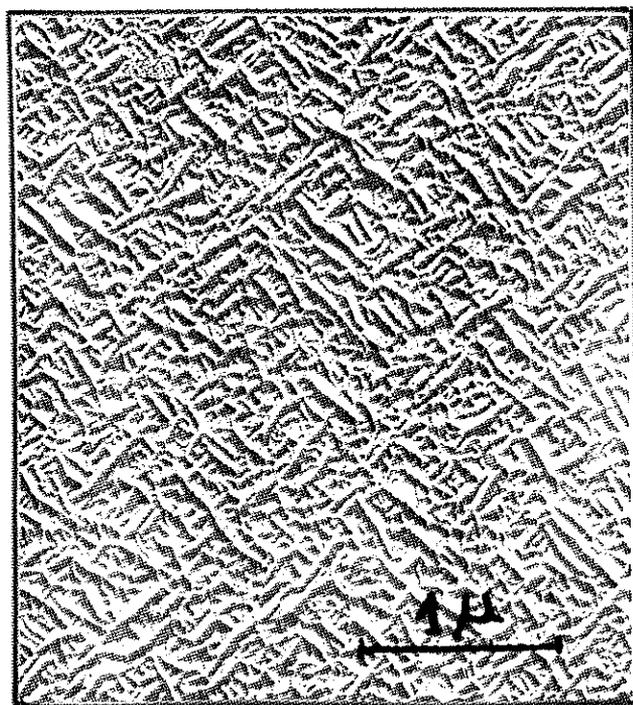
PLANCHE E



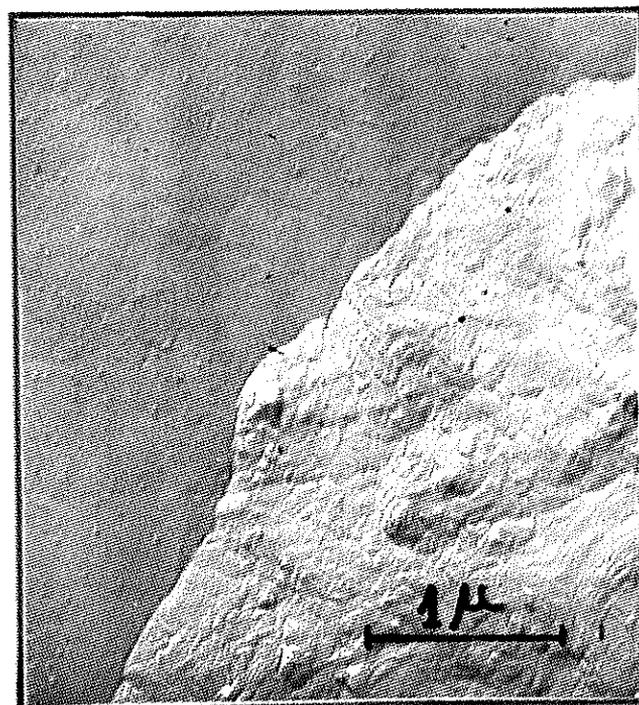
(a) plan (100) - texture $[211]$
épaisseur 15μ



(b) plan (100) - texture $[100]$
épaisseur 45μ



(c) plan (100) - texture $[110]^A$
épaisseur 2μ



(d) plan (100) - texture $[110]^B$
épaisseur 20μ

Signalons qu'un résultat analogue a été obtenu par PERALDO-BICELLI et SERRAVALLE (1963) ainsi que par LAZZARI et RIVOLTA (1966) dans le cas des dépôts de nickel préparés à partir d'une solution de sulfamate de nickel et d'acide borique. Ces auteurs ont étudié l'évolution de la croissance par l'examen des diagrammes de diffraction de LAUE en retour des dépôts électrolytiques.

- Le deuxième résultat de cette étude a trait à l'origine du substrat monocristallin de nickel utilisé. Que celui-ci soit préparé par la méthode de BRIDGMAN ou par celle de CZOCHRALSKI ne modifie pas les résultats obtenus, tant sur le faciès des dépôts épitaxiaux avec figures de croissance que sur les épaisseurs h_1 et h_2 . Le taux de défauts cristallins dans chacun des monocristaux dont nous disposons serait alors sensiblement le même qu'ils aient été obtenus par une méthode ou par l'autre.

Cependant, ce résultat n'est valable qu'avec des monocristaux qui n'ont subi qu'un nombre limité de manipulations. Nous avons en effet observé une diminution sensible des valeurs de h_1 et h_2 après la réalisation d'un grand nombre de dépôts et de polissages successifs. Nous avons attribué ce phénomène à une augmentation de la densité des dislocations dans les monocristaux avec le nombre d'expériences, et surtout de polissages mécaniques réalisés. Il serait particulièrement souhaitable de pouvoir suivre l'évolution de la perfection structurale des substrats cathodiques au cours des traitements successifs qu'ils subissent. Pour cela, il faudrait surmonter la difficulté technique d'obtention de coupes minces de substrat par un procédé ne détériorant pas le monocristal. A partir de ces coupes, on pourrait alors réaliser, par polissage électrolytique, des lames minces observables au microscope électronique.

- Le troisième résultat concerne la relation entre l'apparition de la texture et la formation d'un microrelief du dépôt. Les figures de croissance ne seraient, en effet, pas étrangères à l'ap-

parition de germes hétérogènes, c'est-à-dire de germes n'ayant plus aucune relation d'orientation avec le substrat cathodique.

Pour le vérifier, nous avons réalisé l'expérience suivante : Nous avons effectué, sur le plan (100) du substrat cathodique poli mécaniquement puis électrolytiquement, un dépôt dont l'épaisseur h_1 correspond à l'apparition des figures de croissance épitaxique dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[211]$, c'est-à-dire 10μ . Nous avons vérifié son faciès au microscope électronique. Puis, nous avons fait subir à ce dépôt un très léger polissage électrolytique, ramenant son épaisseur à 9μ , de façon à éliminer uniquement les figures de croissance. Nous avons alors effectué un nouveau dépôt sur sa surface. L'apparition des figures de croissance épitaxique s'effectue pour une épaisseur totale h'_1 de 15μ , et leur disparition pour une épaisseur totale h'_2 de 25μ , y compris dans les deux cas les 9μ du premier dépôt. Si l'on se réfère aux valeurs de h_1 et h_2 que nous avons obtenues respectivement 10 et 15μ - on constate une nette augmentation de ces valeurs.

Cette expérience confirme le fait que la texture n'apparaît que lorsque le microrelief du dépôt atteint une certaine amplitude. En effet, la diminution du microrelief du dépôt par polissage électrolytique entraîne un retard considérable dans l'apparition de la croissance polycristalline.

La seconde conclusion de cette expérience est que la densité de défauts cristallins, lorsqu'elle est relativement faible, n'est pas la cause principale de l'apparition ou de la disparition plus ou moins précoce des figures de croissance épitaxique. En effet, les défauts cristallins qui se sont formés lors de la croissance du dépôt initial d'épaisseur h_1 n'ont pas été éliminés par le léger polissage électrolytique. Si leur action était déterminante, on ne devrait observer aucune modification des hauteurs totales h_1 et h_2 , ce qui est infirmé par l'expérience.

QUATRIEME CHAPITRE

INFLUENCE DE CERTAINS ADJUVANTS ORGANIQUES SUR LA CROISSANCE EPITAXIQUE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL

Compte tenu des résultats présentés dans le chapitre précédent, il nous est maintenant possible d'aborder l'étude de l'altération de la morphologie des figures de croissance et de leur domaine d'existence, par suite de l'introduction de substances organiques dans l'électrolyte. Les modifications observées doivent permettre d'apporter des informations sur le mécanisme d'action des adjuvants utilisés au cours de l'électrocristallisation du nickel.

I.- MODE OPERATOIRE

1.- Conditions expérimentales

Le choix des composés organiques et des conditions d'électrolyse à utiliser nous a été dicté par les résultats obtenus avec les dépôts électrolytiques texturés qui ont été rappelés au deuxième chapitre. Nous avons vu, en effet, que le butyne 2 diol 1 - 4 et le benzène sulfonate de sodium ont une action spécifique sur les propriétés réflectrices des dépôts texturés de nickel ainsi que sur le faciès caractéristique de chaque texture;

.....

cette spécificité étant très marquée pour les faibles concentrations en adjuvant. Ainsi, l'action du butyne 2 diol 1 - 4 est particulièrement évidente pour une concentration de 0,1 millimole par litre, dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[211]$; l'action du benzène sulfonate de sodium est par contre évidente pour une concentration de 0,5 millimole par litre, dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$.

Nous nous sommes donc limités à l'étude des dépôts épitaxiaux de nickel obtenus dans les domaines d'existence des axes de texture $[211]$ et $[100]$, en présence soit de 0,1 millimole par litre de butyne 2 diol 1 - 4, soit de 0,5 millimole par litre de benzène sulfonate de sodium. Comme dans le cas des dépôts obtenus à partir de la solution de Watts sans adjuvant, les substrats monocristallins sont les plans d'indices simples : (100), (110) et (111) et les conditions de l'électrolyse choisies : 1,5 A/dm² pour le domaine d'existence de l'axe de texture $[211]$ et 15 A/dm² pour le domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$.

2.- Critère de reproductibilité des résultats

Le mode opératoire pour la détermination des épaisseurs h_1 et h_2 est le même que celui employé en l'absence des adjuvants, à cela près que si la reproductibilité n'est pas satisfaisante (5 valeurs de l'épaisseur identiques), on prépare de nouveau des dépôts à partir de la solution de Watts pour vérifier que l'on obtient toujours les mêmes résultats.

II.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

La planche F montre l'évolution de la hauteur de la croissance épitaxiale sur les plans (111), (110) et (100) de monocristaux de nickel, par suite de l'introduction dans l'électrolyte de 0,1 millimole par litre de butyne 2 diol 1 - 4 (résultats marqués B D) ou de 0,5 millimole par litre de benzène sulfonate de sodium (ré-

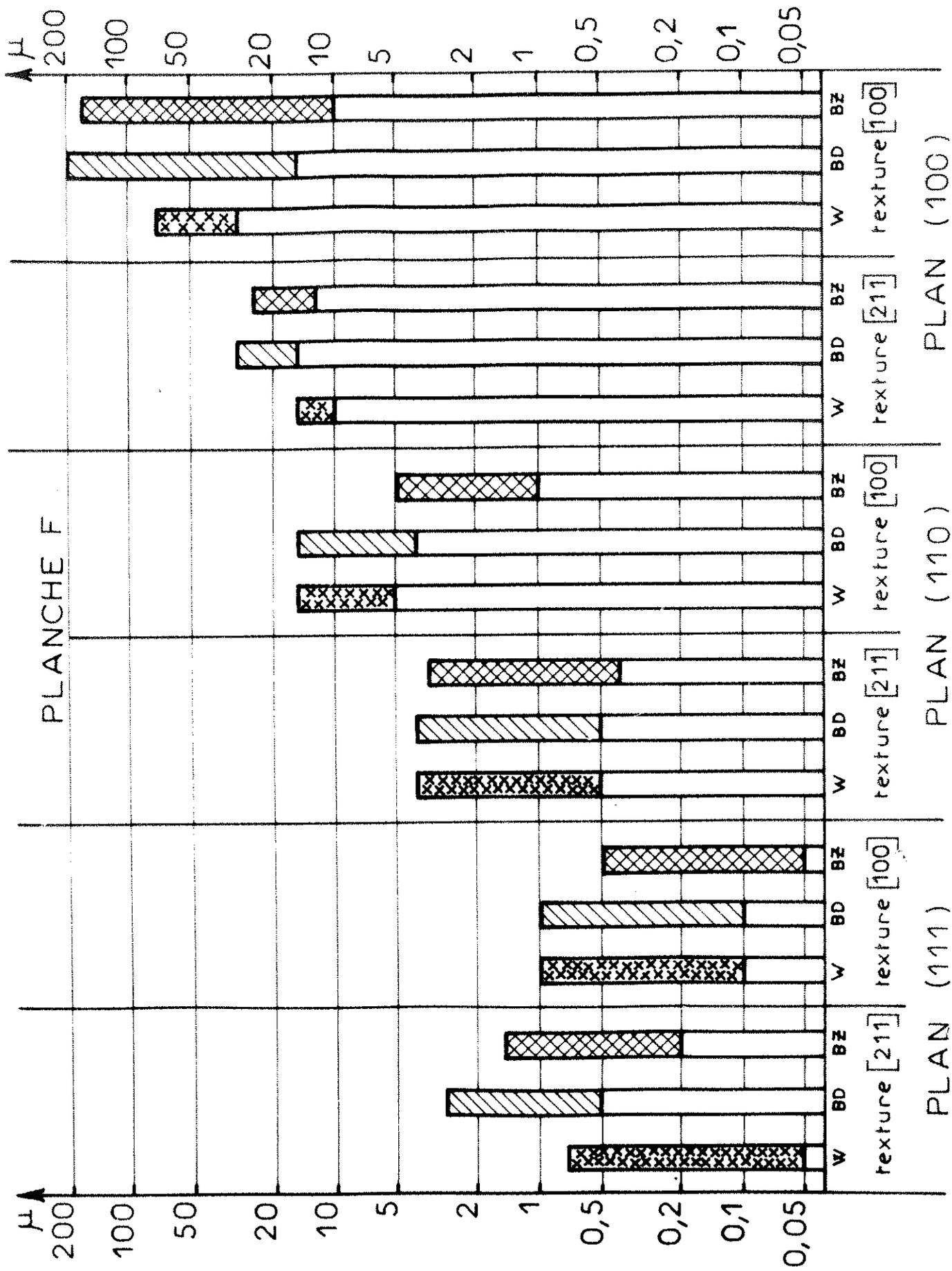
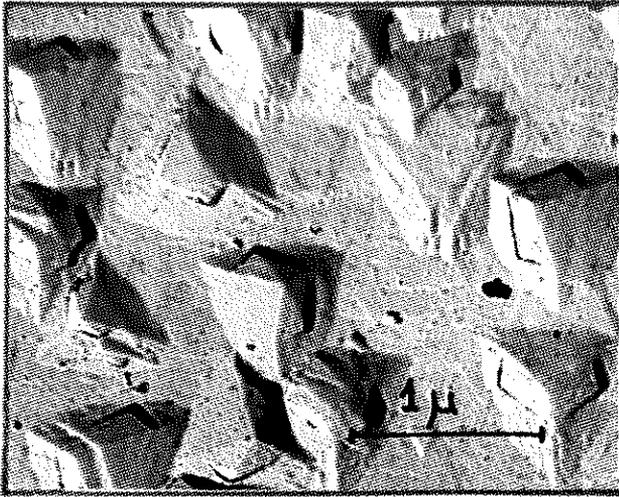
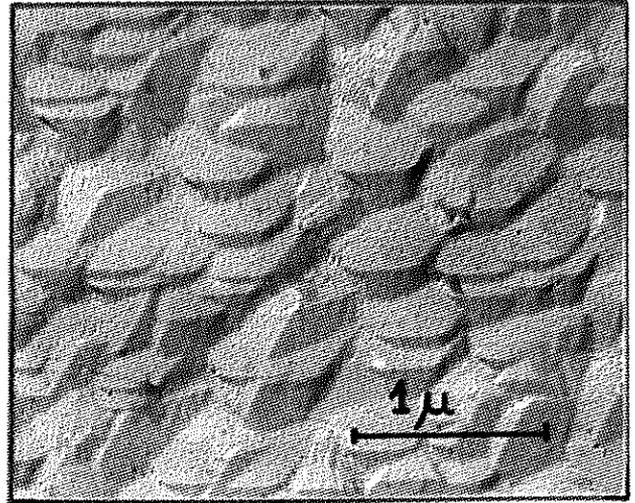


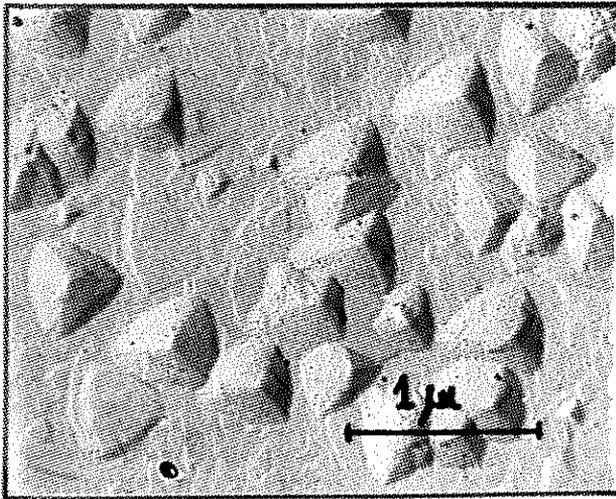
PLANCHE G
PLAN (111) NICKEL



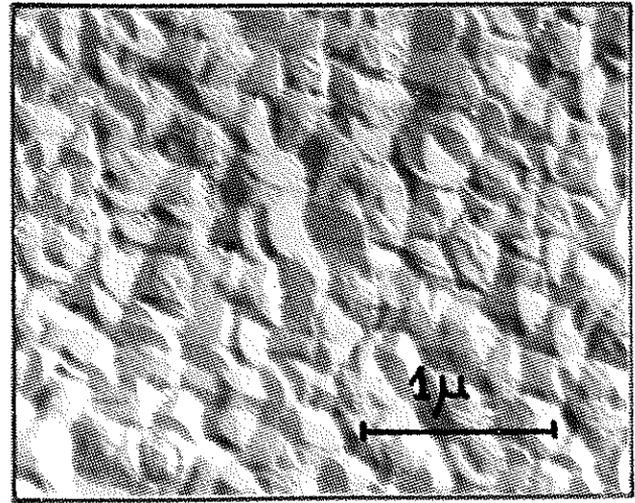
(a) texture $[211]$ Sol. Watts



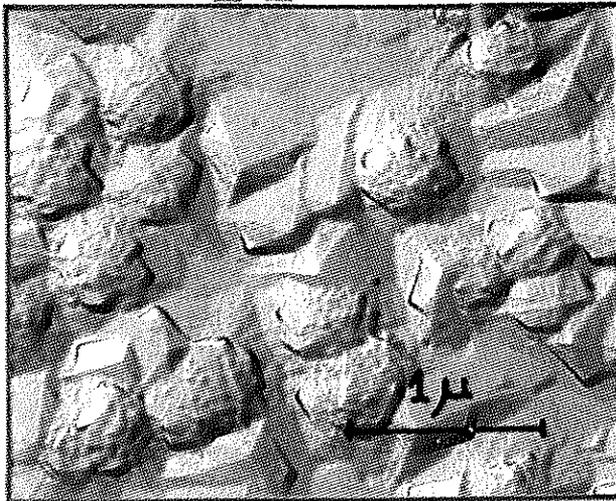
(d) texture $[100]$ Sol. Watts



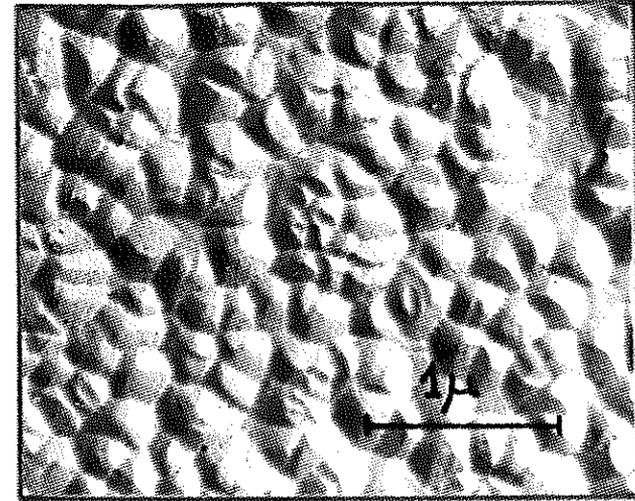
(b) texture $[211]$ BD $c=0,1\text{mM}/\ell$



(e) texture $[100]$ BD $c=0,1\text{mM}/\ell$



(c) texture $[211]$ BZ $c=0,5\text{mM}/\ell$



(f) texture $[100]$ BZ $c=0,5\text{mM}/\ell$

sultats marqués B Z). Les parties marquées de croix, de hachures obliques et de hachures croisées correspondent aux domaines d'existence des pyramides de croissance respectivement dans la solution de Watts, en présence de butyne 2 diol 1 - 4 et en présence de benzène sulfonate de sodium.

1.- Croissance épitaxique sur le plan (111)

a) Domaine d'existence de l'axe de texture [211] .-

En présence de butyne 2 diol 1 - 4, l'apparition des figures de croissance ne se produit qu'à une épaisseur h_1 de 0,5 micron qui est 10 fois plus importante que celle obtenue dans la solution de Watts. Il en est de même, bien qu'à un degré moindre en présence de benzène sulfonate. La croissance épitaxique se poursuit dans les mêmes conditions sur une épaisseur qui peut atteindre 1,5 μ pour le benzène sulfonate et 3 μ pour le butyne 2 diol 1 - 4.

Les micrographies a, b et c de la planche G, qui correspondent à une épaisseur déposée de 0,5 μ , montrent que s'il n'intervient que relativement peu de modification de la morphologie des figures de croissance, on observe un changement de la taille des pyramides trigonales par rapport à celle qu'elles possèdent dans la solution de Watts seule. La taille de ces pyramides diminue fortement en présence de butyne 2 diol 1 - 4 et reste pratiquement inchangée en présence de benzène sulfonate. Un tel comportement est à rapprocher de celui observé à propos de la croissance polycristalline texturée puisque des variations identiques de la taille des pyramides d'axe de texture [211] interviennent en présence des mêmes adjuvants.

b) Domaine d'existence de l'axe de texture [100] .-

La croissance épitaxique, dans ces conditions d'électrolyse, ne semble pas modifiée par le butyne 2 diol 1 - 4. En présence de benzène sulfonate de sodium, les valeurs des épaisseurs h_1 et h_2

sont plus faibles qu'en solution de Watts sans adjuvant.

L'examen des micrographies d, e et f de la planche G ne montre aucun changement notable de la morphologie des pyramides de croissance, sinon une diminution de leur taille.

2.- Croissance épitaxique sur le plan (110)

a) Domaine d'existence de l'axe de texture [211] .-

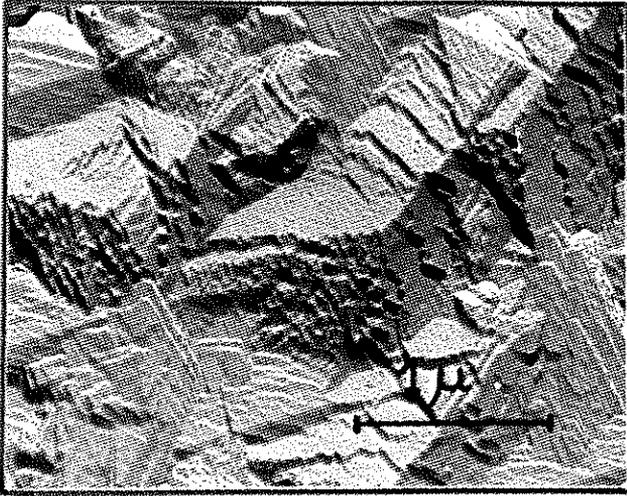
Que ce soit en présence de butyne 2 diol 1 - 4 ou de benzène sulfonate de sodium, il n'y a pas de changement significatif, par rapport à la solution de Watts seule, en ce qui concerne les épaisseurs de dépôt correspondant à l'apparition et à la disparition des figures de croissance.

Par contre, dans l'un comme dans l'autre cas, le faciès des dépôts est modifié. Pour une épaisseur de 2 microns, les pyramides à base rectangulaire, alignées suivant une seule direction et dont les faces mal définies étaient formées de plans discontinus (Planche H, figure a) ont fait place à des pyramides dont la base est toujours rectangulaire, mais dont la structure est beaucoup plus nette (Planche H, figures b et c). Il semble même que, dans le cas du benzène sulfonate de sodium, le faciès du dépôt soit constitué d'éléments de plans réticulaires parfaits. Ces pyramides, mieux formées, sont alignées suivant deux directions faisant entre elles un angle de 70°. Elles ne se chevauchent plus et laissent ainsi apparaître entre elles une surface très plate, comportant néanmoins des gradins macroscopiques inexistants en solution de Watts seule.

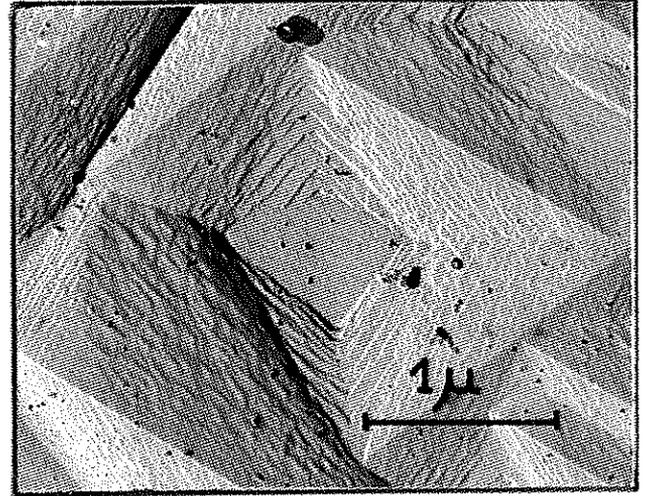
b) Domaine d'existence de l'axe de texture [100] .-

La croissance épitaxique ne semble pas perturbée par la présence de butyne 2 diol 1 - 4 dans la solution. Il n'en est pas de même avec le benzène sulfonate de sodium : la valeur de l'épaisseur h_1 n'est que de 1 micron au lieu de 5 en solution de Watts, et le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur atteint 5 microns

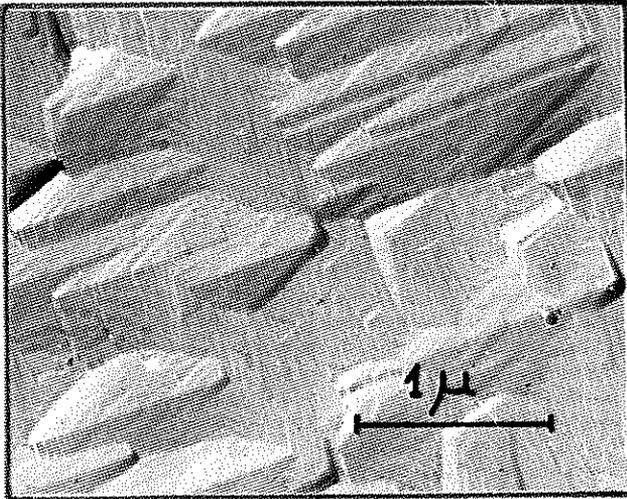
PLANCHE H
PLAN (110) NICKEL



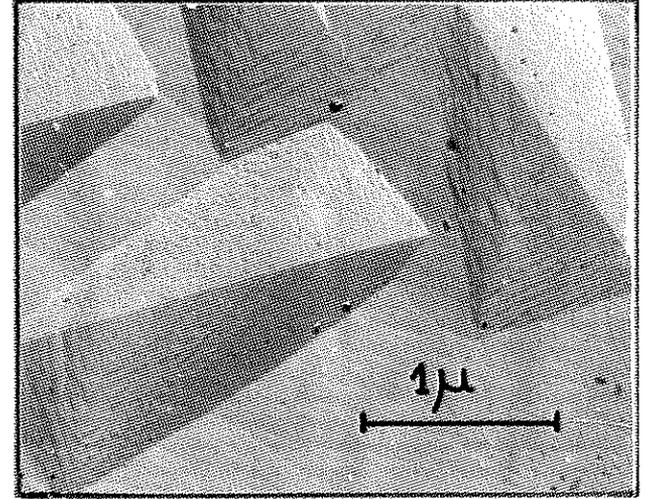
(a) texture $[211]$ Sol. Watts



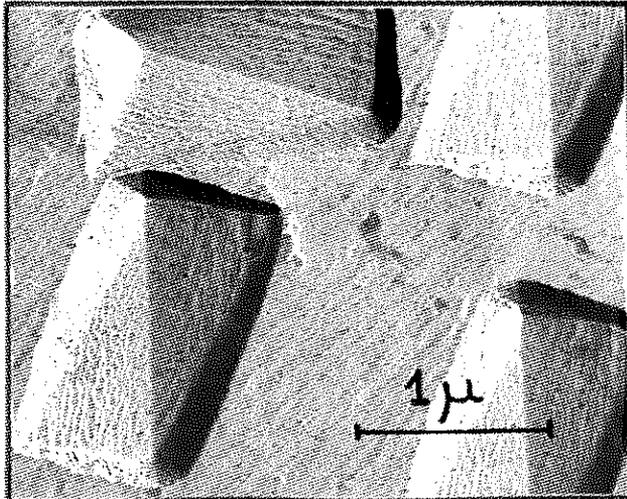
(d) texture $[100]$ Sol. Watts



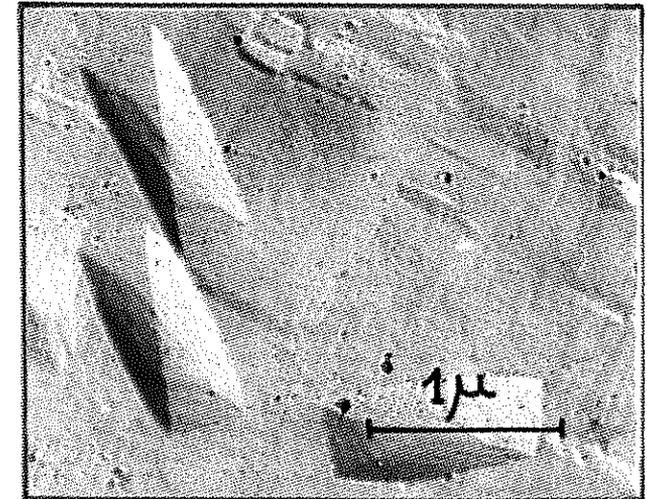
(b) texture $[211]$ BD $c=0,1mM/l$



(e) texture $[100]$ BD $c=0,1mM/l$



(c) texture $[211]$ BZ $c=0,5mM/l$



(f) texture $[100]$ BZ $c=0,5mM/l$

au lieu de 15 microns en absence d'adjuvant.

Les modifications du faciès des dépôts, entraînées par la présence de butyne 2 diol 1 - 4 et de benzène sulfonate dans l'électrolyte, sont analogues à celles que nous avons décrites à propos des dépôts obtenus en présence de ces adjuvants dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[21\bar{1}]$. De la même manière, on peut constater que la présence des adjuvants révèle une structure mieux définie des pyramides de croissance ainsi que la présence de strates sur la surface plate qui apparaît entre ces pyramides (Planche H, figures e et f).

3.- Croissance épitaxique sur le plan (100)

a) Domaine d'existence de l'axe de texture $[21\bar{1}]$.-

Dans ces conditions d'électrolyse, la présence de l'un ou l'autre des adjuvants organiques retarde l'apparition des figures de croissance et augmente cependant considérablement la croissance épitaxique du nickel. L'établissement de l'état polycristallin texturé du dépôt ne s'effectue qu'à une épaisseur de 30 μ en présence de butyne 2 diol 1 - 4 et à une épaisseur de 25 μ en présence de benzène sulfonate au lieu de 15 μ dans la solution de Watts exempte de ces adjuvants.

L'examen des micrographies a, b et c de la planche I, qui correspondent à une épaisseur de 15 microns, permet de voir que le faciès présente une assez nette altération en présence de butyne 2 diol 1 - 4 et qu'il n'est pratiquement pas modifié en présence de benzène sulfonate. La surface des dépôts est couverte de pyramides à base carrée caractéristiques de la croissance épitaxique sur le plan (100). Toutefois, en présence de butyne 2 diol 1 - 4, ces pyramides, alignées suivant les deux directions perpendiculaires $[010]$ et $[001]$ (THEVENIN, 1969), voisinent avec des crêtes orientées suivant les mêmes directions; l'ensemble du microrelief possède de une très faible amplitude.

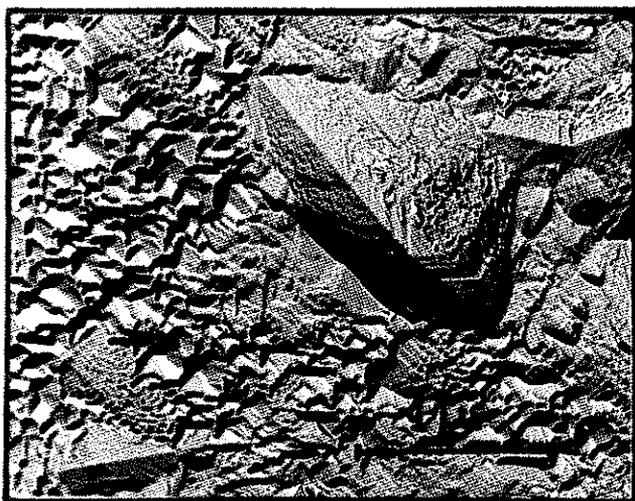
En présence de l'un ou l'autre adjuvant, l'observation des dépôts ne permet pas de déceler la présence des pyramides à symétrie binaire qui apparaissent sur les dépôts d'axe de texture $[211]$ et qui, en l'absence d'adjuvant, étaient orientées parmi les pyramides caractéristiques de la croissance épitaxique (Planche I, figure a).

b) Domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$.-

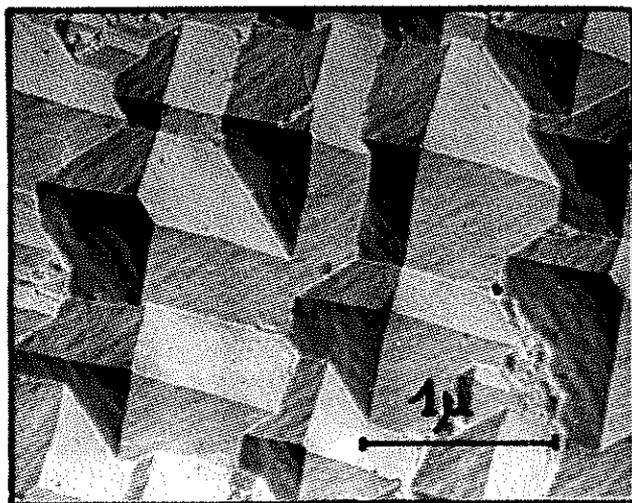
C'est dans ces conditions que l'action des adjuvants est la plus complexe puisque, si l'on se réfère à la solution de Watts seule, elle se traduit à la fois par une apparition "prématurée" des figures de croissance et une poursuite de la croissance épitaxique sur une épaisseur très importante. C'est ainsi que les valeurs de h_1 sont de 15μ en présence de butyne 2 diol 1 - 4 et de 10μ en présence de benzène sulfonate, au lieu de 30μ en solution de Watts exempte d'adjuvant. Les valeurs de h_2 sont de 200μ en présence de butyne 2 diol 1 - 4 et de 175μ en présence de benzène sulfonate de sodium, au lieu de 75μ dans la solution de Watts seule.

L'examen des micrographies correspondantes montre que le faciès des dépôts a subi un net bouleversement. En présence de butyne 2 diol 1 - 4, la surface du dépôt présente des gradins macroscopiques, alignés suivant les deux directions perpendiculaires $[010]$ et $[001]$, sur lesquels sont initiées quelques pyramides à base carrée ou rectangulaire qui sont analogues à celles obtenues en l'absence de tout adjuvant (Planche I, figure e). En présence de benzène sulfonate de sodium, quelques rares pyramides tétraogonales apparaissent lorsque le dépôt est suffisamment épais (Planche I, figure f épaisseur : 150μ). Elles reposent sur des crêtes, orientées suivant deux directions perpendiculaires, qui constituent le faciès de ces dépôts. Dans l'un comme dans l'autre cas, l'examen des micrographies montre que le microrelief des dépôts possède une faible amplitude.

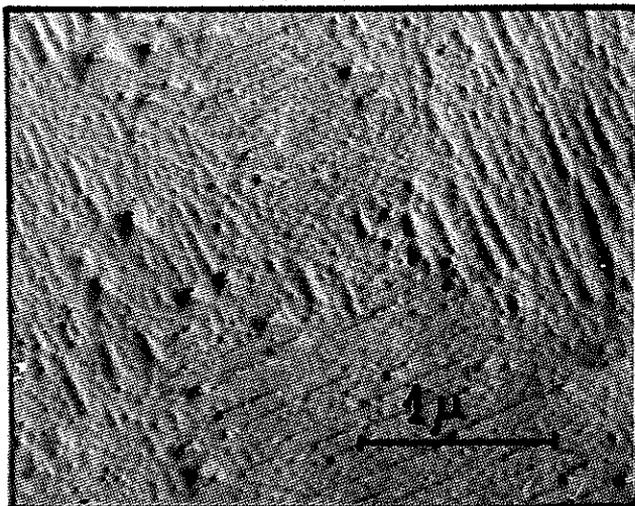
PLANCHE I
PLAN (100) NICKEL



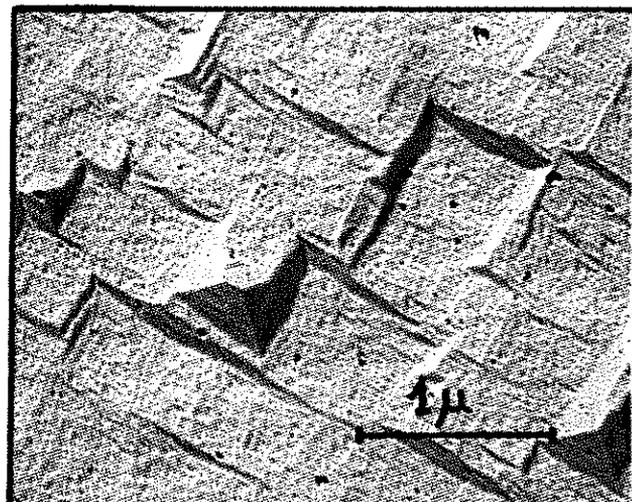
(a) texture $[211]$ Sol. Watts



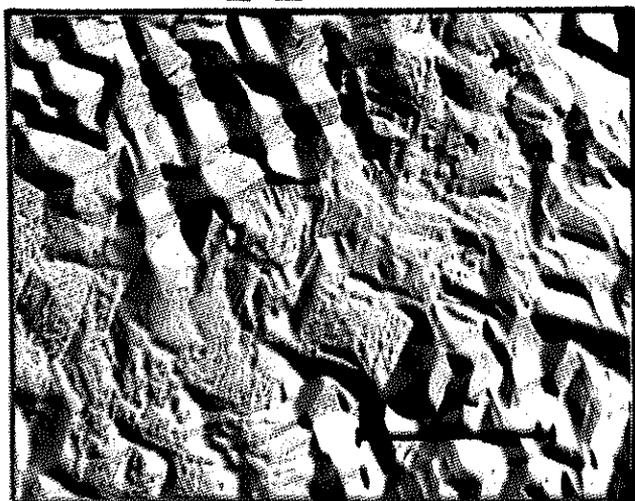
(d) texture $[100]$ Sol. Watts



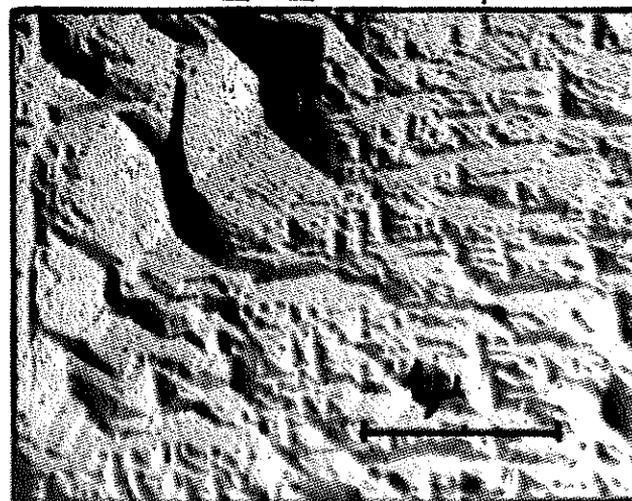
(b) texture $[211]$ BD $c=0,1mM/l$



(e) texture $[100]$ BD $c=0,1mM/l$



(c) texture $[211]$ BZ $c=0,5mM/l$



(f) texture $[100]$ BZ $c=0,5mM/l$

III.- DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans cette discussion, nous n'avons pas l'intention d'expliquer toutes les modifications du faciès des dépôts épitaxiques et des hauteurs h_1 et h_2 , entraînées par la présence des adjuvants organiques dans l'électrolyte. Nous allons plutôt dégager, dans un premier paragraphe, quelques résultats présentant un caractère général quant à l'action des adjuvants utilisés sur la croissance épitaxique des dépôts électrolytiques de nickel, nous réservant d'interpréter quelques phénomènes parmi les plus significatifs. Puis, dans le second paragraphe, nous confronterons nos résultats expérimentaux avec l'hypothèse d'une adsorption préférentielle des composés organiques sur certaines faces cristallines.

1.- Discussion sur l'action des adjuvants

- L'examen de la planche F montre que, si l'on considère l'action d'un adjuvant organique donné sur les hauteurs h_1 et h_2 , l'évolution que l'on observe par rapport à la solution exempte d'adjuvant dépend non seulement du plan du substrat mais essentiellement des conditions de l'électrolyse. En effet, par comparaison avec les résultats obtenus en solution de Watts seule (W), on constate que l'introduction de butyne 2 diol 1 - 4 (B D) ou de benzène sulfonate de sodium (B Z) se traduit, dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[211]$, par une augmentation ou une valeur inchangée de h_1 dans presque tous les cas. Par contre, quel que soit le type de plan considéré, la valeur de h_1 diminue ou demeure inchangée dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$.

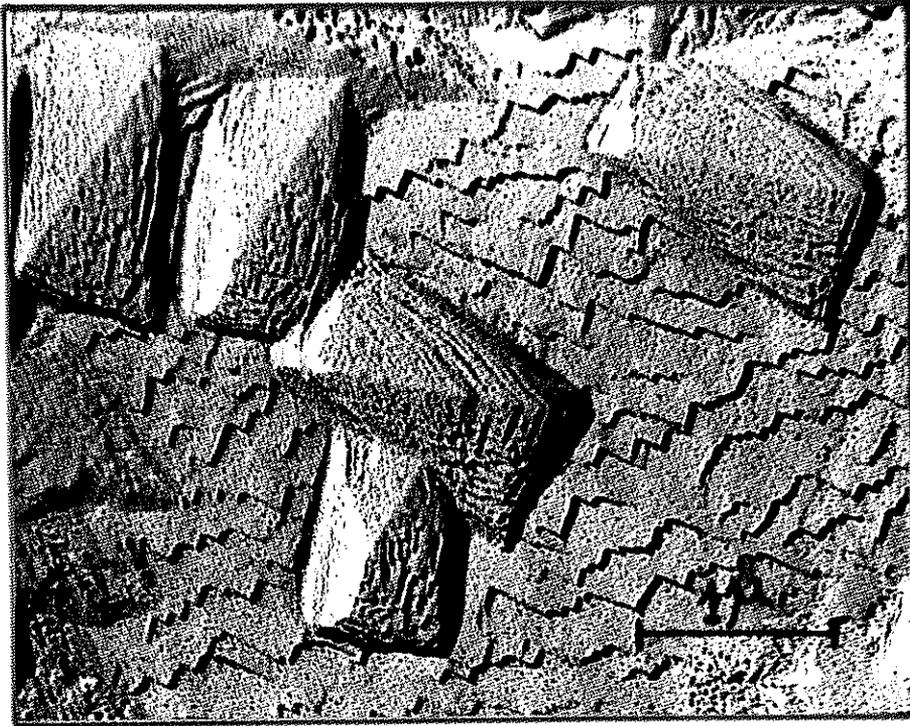
Ainsi, on constate que, comme dans le cas des dépôts texturés, les facteurs qui déterminent l'action des substances organiques sur la croissance épitaxique des dépôts de nickel restent liés aux conditions d'électrolyse. Ce phénomène s'explique si l'on tient

compte de l'action des conditions de l'électrolyse sur le flux des ions métalliques et des substances organiques arrivant au voisinage de la cathode, ou sur la nature de la molécule adsorbée sur la surface de l'électrode. En effet, SCHNEIDER, ALBERT et FISCHER (1967) ont montré, par exemple, que la nature des molécules incluses dans le dépôt électrolytique à partir du butyne 2 diol 1 - 4 variait avec la densité de courant, ce qui prouve que non seulement la concentration mais également la nature des molécules adsorbées sont susceptibles d'évoluer avec la densité de courant.

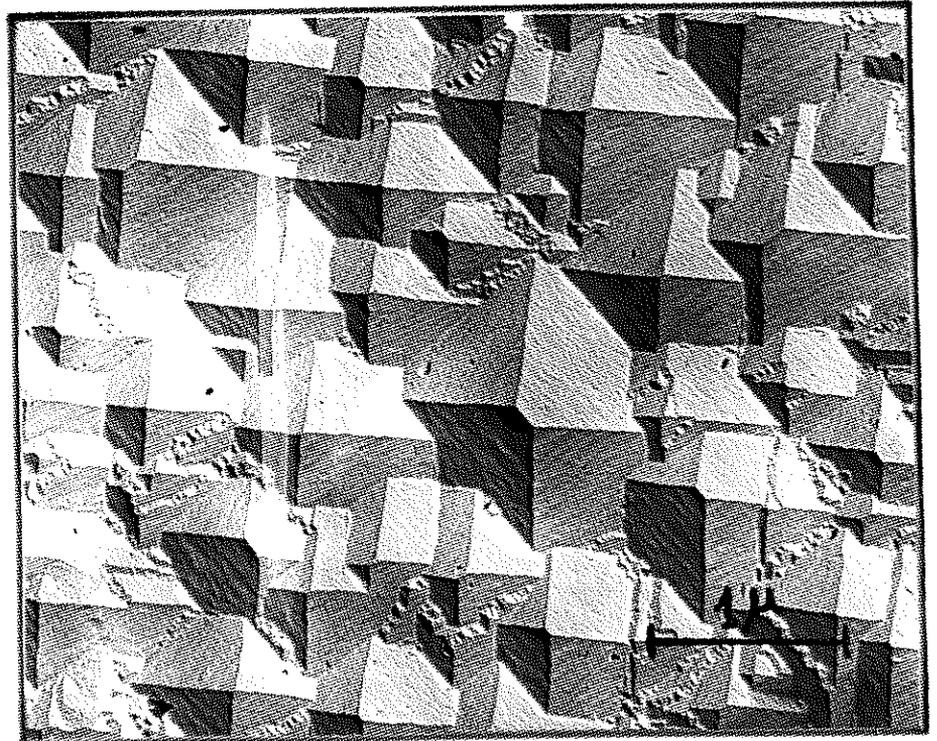
- L'action du butyne 2 diol 1 - 4 et du benzène sulfonate de sodium sur le faciès des dépôts épitaxiaux de nickel se traduit en général par une diminution de l'amplitude du microrelief - phénomène analogue à celui observé à propos des dépôts texturés - , un lissage des faces cristallines des pyramides de croissance et, dans les premiers stades de la croissance épitaxiale, par la mise en évidence de strates superposées constituant des gradins macroscopiques. Une illustration du premier phénomène peut être apportée par l'observation des planches G et I. La simultanéité des deux derniers phénomènes est caractéristique de l'action des deux composés organiques utilisés sur les dépôts effectués sur le plan (110) du substrat cathodique (Planche H).

La diminution de l'amplitude du microrelief des dépôts consécutive à l'introduction d'adjuvants dans l'électrolyte est l'indice d'une adsorption des molécules organiques sur la surface cathodique. Les adions, gênés par les molécules lors de leur diffusion superficielle vers les sites de croissance, ont des trajets superficiels plus courts. Il en résulte une augmentation de la concentration des adions en un lieu donné et donc une augmentation de la probabilité de formation des noyaux bidimensionnels. Il se forme alors un plus grand nombre de cristallites, ce qui entrave leur développement en hauteur et produit une diminution de l'amplitude

PLANCHE J



a - gradins macroscopiques sur le plan (110)



b - formation d'îlots polycristallins

du microrelief.

L'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'électrode provoque également l'apparition de gradins macroscopiques pour les dépôts effectués sur le plan (110) du substrat cathodique (Planche J, figure a). La théorie complète du "bunching" montre que la formation de couches de croissance nécessite la présence de substances étrangères adsorbées sur la surface cathodique, même à l'état de traces (FISCHER, 1969). Car ces substances, en ralentissant la propagation latérale des couches de croissance, permettent l'obtention de distributions irrégulières qui initient le mécanisme du "bunching" (Figure 3 b).

- L'étude comparative des modifications de faciès et des variations de h_2 montre qu'il existe une relation entre la diminution du microrelief des dépôts et l'augmentation simultanée de la valeur de h_2 . Cette corrélation est particulièrement nette, par exemple, pour les dépôts effectués sur le plan (111) du substrat de nickel, dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[211]$, en présence de butyne 2 diol 1 - 4 (Planches F et G, figures a et b), et pour les dépôts effectués sur le plan (100) du substrat de nickel, dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$, en présence des deux adjuvants (Planches F et I, figures d, e et f).

Ce phénomène montre que la probabilité de formation d'un germe polycristallin est d'autant plus grande que l'amplitude du microrelief du dépôt est plus élevée. On conçoit, en effet, que la présence de figures de croissance sur la surface des dépôts épitaxiques favorise l'apparition de germes n'ayant plus aucune relation d'orientation avec le substrat. La figure b de la planche J montre, par exemple, comment ces germes, apparus dans les angles rentrants formés par l'accolement de plusieurs figures de croissance, ont donné naissance après leur développement à des ilots polycristallins.

.....

Ceux-ci semblent donc favorisés par la présence de défauts de grande dimension.

On conçoit alors que, lorsque la présence des adjuvants dans l'électrolyte entraîne une diminution de l'amplitude du microrelief, on observe une augmentation de la valeur de h_2 , les germes polycristallins se formant moins facilement. Ce résultat confirme d'ailleurs celui que nous avons obtenu en solution de Watts exempte d'adjuvant où la diminution du microrelief du dépôt épitaxial avait été obtenue par polissage électrolytique; dans ces conditions, nous avons observé une augmentation considérable de la hauteur totale de croissance épitaxiale.

- Si l'on compare l'action du benzène sulfonate dans les conditions d'existence de l'axe de texture [100] pour les trois types de plan considérés, on observe dans les trois cas une forte diminution de h_1 (planche F). Cette apparition du relief pour une épaisseur déposée plus faible qu'en solution de Watts seule peut s'expliquer si l'on suppose une incorporation de l'adjuvant dans le dépôt, au cours de l'avance latérale des couches de croissance.

Lorsqu'un gradin monoatomique rencontre, lors de sa progression latérale, des molécules organiques fortement adsorbées sur la surface, il doit se déformer pour les déborder latéralement et les incorporer. Mais si la distance entre deux molécules adsorbées voisines est inférieure au diamètre du germe critique, le gradin ne peut plus filtrer à travers elles et il est bloqué. D'autres gradins se superposent à celui-ci et sont bloqués de la même façon jusqu'à ce que la hauteur totale du gradin soit suffisante pour que celui-ci puisse franchir l'obstacle en l'incorporant (BOCKRIS et RAZUMNEY, 1967). Un tel mécanisme conduit donc à l'obtention relativement rapide d'un microrelief sur la surface du dépôt épitaxial.

La sélectivité de cette action sur les dépôts effectués dans le domaine d'existence de l'axe de texture [100] peut s'expli-

.....

quer si l'on suppose que les gradins adsorbent les molécules organiques d'une manière anisotrope ou, autrement dit, que le benzène sulfonate de sodium bloque préférentiellement les gradins ayant certaines directions cristallographiques. Ceci entraîne une accumulation de l'adjuvant dans certaines zones du dépôt électrolytique. Un tel phénomène de ségrégation suivant certaines directions a effectivement été observé dans le cas des dépôts texturés de nickel d'axe [100], préparés en présence de benzène sulfonate de sodium (FROMENT MAURIN, THEVENIN, 1969). Pour obtenir de plus amples renseignements sur ce problème de l'incorporation de substances organiques dans les dépôts épitaxiaux, il serait d'un grand intérêt de pouvoir réaliser des lames minces observables au microscope électronique, à partir de ces dépôts. Le procédé technique d'obtention de coupes minces est actuellement en cours de réalisation au Laboratoire.

2.- Discussion sur l'hypothèse d'une adsorption préférentielle

L'hypothèse de l'adsorption préférentielle des adjuvants organiques sur certains plans cristallins au cours de l'électrocristallisation a souvent été proposée, par analogie avec les phénomènes de catalyse où cette adsorption préférentielle a été vérifiée expérimentalement. Si nous avons repris cette hypothèse, c'est qu'elle permettait d'interpréter un certain nombre de résultats obtenus au Laboratoire, à propos de l'action d'adjuvants organiques sur les dépôts texturés de nickel.

A ce stade de la discussion, il nous faut préciser les critères qui vont nous permettre, le cas échéant, d'invoquer une adsorption préférentielle.

Nous avons vu, dans le premier chapitre, que l'anisotropie d'adsorption des molécules organiques sur les diverses faces cristallines conduit à une modification non uniforme de leurs vitesses de croissance. Il peut en résulter, suivant les cas, soit une dif-

....

férenciation encore plus nette des vitesses de croissance des différentes faces cristallines, soit une modification telle que certaines faces qui croissaient très rapidement deviennent stables en présence des molécules adsorbées et apparaissent dans le faciès du dépôt. Par conséquent, il doit s'en suivre, dans le premier cas, une amélioration sensible du faciès faisant suite à l'élimination des plans cristallins dont les vitesses de croissance n'ont subi qu'une faible modification, et dans le deuxième cas, un changement de la morphologie du dépôt.

Mais la sélectivité de l'action des adjuvants organiques suivant l'orientation cristalline peut également s'observer au niveau des gradins de croissance. On peut supposer que les molécules organiques s'adsorbent préférentiellement le long de ces gradins, la force de leur liaison dépendant de la nature des sites où elles se fixent et, par conséquent, de l'orientation cristallographique de la rangée d'atomes formant le gradin. Ou bien l'on peut penser que les molécules organiques, fortement adsorbées sur la surface, ne bloquent que les gradins ayant certaines directions cristallographiques déterminées. Les deux modes d'actions envisagés doivent conduire soit à l'apparition de gradins macroscopiques sur la surface des dépôts en présence de l'adjuvant organique, soit à un changement de l'orientation de ces gradins lorsque ceux-ci étaient déjà visibles en absence d'adjuvant. Ce dernier phénomène a été observé par SARD et WEIL (1968) : les gradins de croissance des dépôts électrolytiques de cuivre qu'ils ont étudiés sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ en présence de thiourée alors qu'ils sont parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ en l'absence de cet adjuvant.

.....

Nous allons maintenant examiner dans quelle mesure nos résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse d'une adsorption préférentielle.

L'examen de la planche H montre une nette évolution, par suite de l'introduction de butyne 2 diol 1 - 4 ou de benzène sulfonate dans la solution électrolytique, des figures caractéristiques de la croissance épitaxique sur le plan (110) du substrat, dans les domaines d'existence des axes de texture $[211]$ et $[100]$. En effet, la présence de l'un ou l'autre des composés organiques se traduit par l'obtention d'un faciès du dépôt mieux organisé qu'en l'absence d'adjuvant : les pyramides de croissance ne se chevauchent plus et leurs faces sont lissées.

La présence des adjuvants organiques permet de mettre en évidence, sur la surface des dépôts épitaxiques effectués sur le plan (100) du substrat, des gradins et des crêtes macroscopiques qui n'existaient pas en solution de Watts seule, et qui sont orientés suivant les deux directions perpendiculaires $[010]$ et $[001]$. Ceci n'est toutefois pas vérifié pour les dépôts préparés dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[211]$ en présence de benzène sulfonate (Planche I).

L'examen de la planche G montre, comme seule évolution du faciès des dépôts effectués sur le plan (111), une augmentation du nombre des pyramides de croissance en présence des adjuvants, ainsi qu'une diminution de leur taille.

On observe donc une évolution du faciès des dépôts, en présence des substances organiques, d'autant plus importante que l'on passe du plan (111) aux plans (100) et (110). Or, pour le système cubique à faces centrées dans lequel cristallise le nickel, l'ordre de compacité décroissante des plans est $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$. Donc, lorsque le plan du substrat est le plan compact (111),

....

l'action des molécules organiques sur le faciès du dépôt est minime. Par contre, lorsque le plan du substrat est un plan moins compact comme le plan (110), les molécules organiques favorisent l'apparition de plans compacts et le faciès du dépôt se trouve bouleversé. Cette différenciation entre les plans monocristallins que nous venons de mettre en évidence semble en parfait accord avec l'hypothèse, qui a souvent été admise dans des domaines autres que celui de l'électrocristallisation, que l'adsorption varie en fonction de la densité atomique des plans considérés.

On retrouve la même différenciation entre les plans lorsque l'on examine les modifications intervenues sur la hauteur h_1 , dans le domaine d'existence de l'axe de texture [211], en présence de butyne 2 diol 1 - 4 par exemple. Les figures de croissance apparaissent à une épaisseur 10 fois plus importante sur le plan (111), 1,5 fois plus importante sur le plan (100) et à une épaisseur identique sur le plan (110), si l'on choisit à chaque fois comme référence la valeur de h_1 correspondante, obtenue en solution de Watts exempte d'adjuvant. Ceci peut s'expliquer si l'on considère que l'apparition des figures de croissance constitue le début de la restructuration du faciès qui découle de la répartition nouvelle des vitesses de croissance des différentes faces, engendrée par la présence des adjuvants. En effet, si le plan du substrat est stable - plan (111) - , le processus par lequel les figures de croissance vont engendrer un faciès comportant les faces cristallines dont les vitesses de croissance sont les plus lentes ne va s'amorcer que tardivement, et h_1 sera plus important. Par contre, si le plan du substrat est moins stable, les faces cristallines stables qui vont constituer le faciès du dépôt vont avoir tendance à se développer plus rapidement, et h_1 sera peu modifié par la présence des adjuvants - plan (110) -

.....

L'ensemble de nos résultats expérimentaux nous permet donc de formuler la conclusion suivante : l'action des molécules organiques sur le processus de l'électrocristallisation du nickel tend à favoriser le développement des plans cristallins les plus compacts; l'adsorption de ces molécules sur la surface cathodique étant d'autant plus importante que la densité atomique du plan du substrat considéré est plus élevée.

Si l'on arrive maintenant à la différence d'action entre les deux adjuvants utilisés, il semble qu'elle soit beaucoup moins nette dans le cas de la croissance épitaxiale que dans celui de la croissance texturée. Ceci se comprend aisément si l'on tient compte du rôle important joué par le substrat monocristallin dans la croissance épitaxiale. Pour apprécier la réactivité d'une substance organique au cours de la croissance épitaxiale, on peut calculer le rapport R des valeurs de h_1 mesurées en présence d'un adjuvant et avec la solution de Watts seule. Les tableaux ci-dessous présentent l'évolution de R avec la nature de l'adjuvant, le plan du substrat et les conditions de l'électrolyse.

	Plan (111)	Plan (100)	Plan (110)
Butyne 2 diol 1 - 4	10	1,5	1
Benzène sulfonate de sodium	4	1,2	0,8

Domaine d'existence de l'axe de texture [211] .

	Plan (111)	Plan (100)	Plan (110)
Butyne 2 diol 1 - 4	1	0,5	0,8
Benzène sulfonate de sodium	0,5	0,33	0,2

Domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$

Ces tableaux mettent en évidence, comme nous l'avons remarqué plus haut, des valeurs plus faibles du rapport R en présence de benzène sulfonate de sodium; ceci pourrait s'interpréter par une importante incorporation de l'adjuvant dans le dépôt. En outre, on constate que, dans les conditions de l'électrolyse imposant un axe de texture $[211]$, la présence de butyne 2 diol 1 - 4 conduit à des valeurs de R plus élevées que celles obtenues en présence de benzène sulfonate de sodium. Par contre, lorsque les conditions de l'électrolyse imposent un axe de texture $[100]$, on observe que le butyne 2 diol 1 - 4 ne manifeste qu'une faible réactivité, ce qui n'est pas le cas du benzène sulfonate de sodium. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats obtenus au cours de la croissance des dépôts polycristallins et qui ont été rappelés dans le deuxième chapitre.

Il est certain que l'interprétation des résultats, telle que nous l'avons conduite, a fait souvent intervenir un modèle trop simpliste, à savoir celui où n'entre en jeu que l'interaction des molécules organiques avec un plan de base déterminé et invariant

.....

- C O N C L U S I O N -

Dans ce travail, nous nous étions fixés comme but d'étudier la croissance épitaxique des dépôts électrolytiques de nickel, effectués sur les plans (111), (110) et (100) de monocristaux de nickel, en tenant compte d'un certain nombre de facteurs comme l'introduction de composés organiques dans l'électrolyte.

En absence de composé organique :

- Nous avons tout d'abord vérifié que la croissance épitaxique est favorisée lorsque les conditions d'électrolyse imposent au dépôt un plan cristallographique dont les indices sont les mêmes que ceux du substrat monocristallin.

- Nous avons montré que les résultats obtenus ne dépendent pas de l'origine des substrats monocristallins, et ainsi de leur perfection cristalline. Il semble donc que la densité de défauts cristallins du substrat, lorsqu'elle est relativement faible, ne soit pas un élément déterminant dans l'apparition et la disparition des figures caractéristiques de la croissance épitaxique.

- Nous avons mis en évidence le fait que l'amplitude du microrelief du dépôt épitaxique joue un rôle prépondérant dans l'apparition du stade de croissance polycristalline et texturée. En provoquant une diminution de la taille des figures de croissance par un polissage électrolytique ou par l'introduction de substances organiques dans l'électrolyte, nous avons réussi à retarder l'apparition du stade de croissance texturée.

....

L'étude systématique de l'évolution du faciès des dépôts épitaxiaux obtenus en présence de butyne 2 diol 1 - 4 et de benzène sulfonate de sodium nous a permis, en outre, de dégager les conclusions suivantes :

-- Les conditions d'électrolyse jouent un rôle important dans la poursuite de la croissance épitaxiale sur une épaisseur donnée et dans le microrelief présenté par les dépôts; il apparaît en effet que le faciès des figures de croissance n'est pas entièrement déterminé par l'orientation cristalline du substrat monocristallin.

-- L'évolution du faciès des figures de croissance et celle des hauteurs de croissance épitaxiale montre que l'adsorption des substances organiques à l'interface nickel - électrolyte est d'autant plus forte que la densité atomique du plan cristallographique considéré est plus importante.

-- Le benzène sulfonate de sodium se distingue du butyne 2 diol 1 - 4 par une apparition plus rapide des figures de croissance. Par ailleurs, nous avons confirmé des résultats obtenus au cours de la croissance polycristalline du nickel, à savoir que l'activité du butyne 2 diol 1 - 4 est importante lorsque les conditions d'électrolyse imposent un axe de texture $[211]$ et qu'au contraire, celle du benzène sulfonate de sodium se manifeste surtout dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$.

-- Une phase plus avancée des recherches dans ce domaine devrait faire intervenir une conception cinétique de l'interaction des molécules organiques avec des éléments structuraux (gradins, décrochements ...) du cristal en cours de croissance.

---:---:---:---:---:---:---:---

- BIBLIOGRAPHIE -

- BARKER (T.V.) (1906)
J. Chem. Soc. Trans. 89, 1120 - 1158
- BARNES (S.C.), STOREY (G.G.), PICK (H.J.) (1960)
Electrochi. Acta 2, 1 - 3, 195 - 206
- BARRETT (S.C.) (1957)
"Structure des métaux" Dunod - Paris
- BEBCZUK DE CUSMINSKY (J.) (1970)
Electrochi. Acta 15, 1, 73 - 82
- BEECK (O.) (1950)
Discuss. Farad. Soc. 8, 118 - 128
- BERTOLINI (J.C.), DALMAI - IMELIK (G.) (1969)
Colloques internationaux du C.N.R.S. Paris - Juillet
- BOCKRIS (J.O'M.), RAZUMNEY (G.A.) (1967)
"Fundamental Aspects of Electrocrystallization" Plenum Press New-York
- BOND (G.) (1966)
Discuss. Farad. Soc. 41, 200 - 214
- BROWN (H.) (1968)
Plating 55, 10, 1047 - 1055
- BRUCK (L.) (1936)
Ann. Phys. 26, 233
- BURTON (W.K.), CABRERA (N.), FRANK (F.C.) (1951)
Phil. Trans. Roy. Soc. London, série A, 243, 299 - 358
- CHAUPART (C.) (1968)
Diplôme d'Etudes Supérieures - Paris
- CLIFFE (D.R.), FARR (J.P.G.) (1964)
J. Electrochem. Soc. III, 3, 299 - 306
- COCHRANE (W.) (1936)
Proc. Phys. Soc. 48, 723 - 735

.....

- CONWAY (B.E.), BOCKRIS (J. O'M.)
(1958) Proc. Roy. Soc. série A, 248, 394 - 403
(1961) Electrochi. Acta 3, 340
- DALMAI - IMELIK (G.), BERTOLINI (J.C.) (1970)
C.R. Acad. Sci. Paris, Série C, 270, I079 - I081
- DAMJANOVIC (A.), PAUNOVIC (M.), BOCKRIS (J.O'M.) (1965)
J. Electroanal. Chem. 9, 93 - 111
- DISCUSS. FARAD SOC. (1950), 8
- DU ROSE (A.H.) (1968)
7 th. International Metal Finishing Conference, Hanovre
- DZIUVE (A.), MATULIS (J.), ALEINIKOVAS (F.) (1968)
Lectuvos T S R Mokslu akademijos darbai B. 3(54)t, 13 et
25
- FINCH (G.I.); SUN (C.H.) (1936)
Trans. Farad. Soc. 32, 6, 852 - 863
- FINCH (G.I.), WILLIAMS (A.L.) (1937)
Trans. Farad. Soc. 33, 564 - 569
- FISCHER (H.) (1969)
Plating 56, 11, 1229 - 1233
- FRANK (F.C.) (1952)
Ber. Bunsen. Phys. Chem. 56, 5, 429 - 438
- FROMENT (M.), GEORGOULIS (C.), WIART (R.) (1963)
Bull. Soc. Fr. des Electriciens, IV, 48, 713
- FROMENT (M.), OSTROWIECKI (A.) (1966)
Métaux Corr. Ind. 487, 83 - 101
- FROMENT (M.), MAURIN (G.), THEVENIN (J.) (1967)
C.R. Acad. Sci. Paris, Série C, 264, I520 - I523
- FROMENT (M.), MAURIN (G.) (1968)
J. Microscopie 7, 1, 39 - 50
- FROMENT (M.), MAURIN (G.), THEVENIN (J.) (1969)
J. Microscopie 8, 5, 52I - 528

.....

- HOWES (V.R.) (1959)
Proc. Phys. Soc. 74, 616 - 624
- HUGOT - LEGOFF (A) (1967)
Galvano. Oberfläche. 8, 97
- JOHNSON (G.W.) (1950)
J. Applied Phys. 21, 449 - 453
- KAISCHEW (R), BUDEVSKI (E) (1967)
Contemp. Phys. 8, 5, 489 - 516
- KE (B.), HOEKSTRA (J.), SISON (B.C.), TRIVICH (D.) (1959)
J. Electrochem. Soc. 106, 382
- KERN (R.) (1961)
Bull. Soc. Fr. Miné. Crist. 84, 292 - 311
- KOSSEL (W) (1927)
Nach. Akad. Wiss. Göttingen, 135
- LASSEN (H.), BRUCK (L.) (1935)
Ann. Phys. 23, 18
- LAZZARI (M.), RIVOLTA (B.) (1966)
Proceedings of the Symposium on Sulfamic Acid, Milan, 25 - 27 Mai
- LEIDHEISER (H.), GWATHMEY (A.T.)
(1947) Trans. Electrochem. Soc. 91, 95 - 110
(1951) J. Electrochem. Soc. 98, 225 - 230
- MAURIN (G.) (1970)
Thèse - Paris
- NAGESWAR (S.), SETTY (T.H.V.) (1968)
Proc. Indian Acad. Sci. série A, 68, 4, 178 - 185
- NEKRASOV (L.N.), BEREZINA (N.P.) (1962)
Dokl. Akad. Nauk. S S S R 142, 855
- OGAWA (S.), MIZUNO (J.), WATANABE (D), FUJITA (F.E.) (1957)
J. Phys. Soc. Japan 12, 9, 999 - 1006
- PERALDO - BICELLI (L.) SERRAVALLE (G.) (1963)
La metallurgia italiana, 4, 165 - 169

.....

- PICK (H.J.), STOREY (G.G.), VAUGHAN (T.B.) (1960)
Electrochi. Acta 2, 165 - 178
- PIONTELLI (R) (1966)
Electroch. Metal. 1, 5
- ROUSSEAU (J.) (1966)
Thèse 3ème cycle - Lyon
- ROYER (L.) (1928)
Bull. Soc. Fr. Miné. 51, 7
- SARD (R.), WEIL (R.) (1968)
19 th. Meeting C.I.T.C.E. Détroit
- SCHNEIDER (R.), ALBERT (L.), FISCHER (H.) (1967)
Metalloberfläche, 21, 65
- SEITER (H.), FISCHER (H.), ALBERT (L.) (1960)
Electrochi. Acta 2, 97 - 120
- SETTY (T.H.V.), WILMAN (H.) (1955)
Trans. Farad. Soc. 51, 984
- STRANSKI (I.N.) (1928)
Z. Physik. Chem. 136, 259 - 278
- TAKAHASHI (N.)
(1952) C.R. Acad. Sci. Paris 234, 1619
(1953) J. Chi. Phys. 50, 624
- TAKAHASHI (N.), SHIMIZU (T.) (1969)
J. Microscopie 8, 815 - 830
- THEVENIN (J.)
(1969) Thèse 3ème cycle - Paris
- THIRSK (H.R.) (1950)
Proc. Phys. Soc. série B, 63, 833
- TURNER (D.R.), JOHNSON (G.R.)
(1962) J. Electroch. Soc. 109, 798 - 804
- VAUGHAN (T.B.)
(1961) Electrochi. Acta 4, 1, 72 - 77

....

