



HAL
open science

Contribution à l'étude des dépôts électrolytiques de nickel sur des substrats monocristallins de nickel

Jacques Thévenin

► **To cite this version:**

Jacques Thévenin. Contribution à l'étude des dépôts électrolytiques de nickel sur des substrats monocristallins de nickel. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1969. Français. NNT: . tel-04885260

HAL Id: tel-04885260

<https://hal.science/tel-04885260v1>

Submitted on 14 Jan 2025

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

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



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

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du

DOCTORAT 3^e CYCLE DE CRISTALLOGRAPHIE
(Mention Cristallographie)

par

Monsieur Jacques THEVENIN

Sujet de la Thèse :

CONTRIBUTION A
L'ETUDE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL
SUR DES SUBSTRATS MONOCRISTALLINS DE NICKEL.

Soutenue le 6-11-1969 devant la Commission

composée de : Président H. CURIEN
 Examineurs A. ALTHIER
 I. EPELBOIN
 Invité M. FROMENT

INTRODUCTION

L'étude des dépôts électrolytiques au cours de leur croissance met en évidence deux phases successives dont l'importance est déterminée par le substrat cathodique et les conditions d'électrolyse. Lors de la première phase, dite de croissance épitaxiale, l'orientation cristallographique du dépôt mince est définie par celle du substrat cathodique, quelles que soient les conditions d'électrolyse. Lors de la deuxième phase, atteinte pour une certaine épaisseur, la croissance du dépôt est affranchie de l'influence du substrat cathodique. Le dépôt épais possède alors, le plus souvent, une texture de fibre imposée par les conditions d'électrolyse.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les possibilités de croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques sur des substrats monocristallins en fonction des conditions d'électrolyse.

Dans le premier chapitre, nous présentons une brève revue de la littérature montrant que la croissance épitaxiale d'un dépôt sur un substrat monocristallin peut être modifiée dans de très larges proportions par les conditions d'électrolyse. Nous supposons que ce phénomène peut s'expliquer en tenant compte du plan cristallin du substrat cathodique et de l'axe de texture imposé par les conditions d'électrolyse. Ainsi, la croissance épitaxiale serait favorisée lorsque les conditions d'électrolyse imposent un plan (hkl) parallèle au plan du substrat monocristallin ayant les mêmes indices. Pour vérifier une telle hypothèse, nous étudierons de façon conjointe les deux phases de la croissance, épitaxiale et texturée, des dépôts électrolytiques. Sur le plan expérimental, nous nous limiterons au seul cas des dépôts électrolytiques de nickel préparés sur des monocristaux de nickel.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la méthode de préparation des dépôts électrolytiques de nickel à partir d'une solution usuelle de type Watts. De plus, nous donnons quelques indications sur les méthodes d'examen aux rayons X des dépôts texturés et des dépôts épitaxiaux, ainsi que sur les méthodes d'observation de leur faciès et de leur structure au microscope électronique.

Dans le troisième chapitre, nous étudions les dépôts électrolytiques de nickel suffisamment épais pour que leur mode de croissance ne soit plus perturbé par l'influence épitaxiale du substrat cathodique. Nous rechercherons les paramètres essentiels de la formation des axes de texture dans les dépôts électrolytiques de nickel. Nous avons aussi étudié l'influence de certains adjuvants organiques usuels, tels que le butyne-2 diol I-4 et le benzène mono-sulfonate de sodium, sur la texture de fibre des dépôts électrolytiques de nickel.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions les dépôts épitaxiaux de nickel en fonction, d'une part du plan cristallin du substrat cathodique, d'autre part de l'axe de texture imposé par les conditions d'électrolyse. Nous observerons plus particulièrement, à l'aide du microscope électronique, l'évolution de la croissance des dépôts électrolytiques de nickel sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de nickel. Nous avons de même étudié, dans certaines conditions d'électrolyse, l'influence d'adjuvants organiques sur la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel.

PREMIER CHAPITRE

I/ Généralités sur le processus d'électrocristallisation

Le processus d'électrocristallisation, qui résulte de la décharge d'ions métalliques hydratés sous forme d'atomes incorporés dans un cristal, implique une succession d'étapes difficile à déterminer. Dans les théories les plus récentes (I), le schéma suivant est généralement adopté. Sous l'action de la diffusion et du champ électrique, le cation hydraté se déplace vers la cathode, et se libère progressivement de son cortège de molécules d'eau au cours de la traversée de la couche cathodique. Le cation se décharge ensuite en plusieurs étapes dont certaines font intervenir les adions, espèces intermédiaires partiellement chargées, adsorbées sur la surface cathodique. Le transfert électronique ayant la plus grande probabilité de se produire sur un plan, les adions diffusent alors en surface, soit pour s'agglomérer et former des germes, soit pour atteindre un site d'incorporation sur un gradin ou dans une position de demi-cristal. Les couches de métal sont formées par des agrégats d'atomes qui s'étendent latéralement jusqu'à recouvrir toute la surface cathodique.

L'étude des dépôts électrolytiques au cours de leur croissance met en évidence l'apparition de deux phases successives, épitaxique puis texturée, dont l'importance respective est déterminée par le substrat cathodique et les conditions d'électrolyse.

α) croissance épitaxique

La première phase consiste en une croissance épitaxique du dépôt électrolytique sur le substrat cathodique. THOMSON (2) a montré, dès 1931, que l'orientation d'un dépôt électrolytique d'argent sur le plan (100) d'un monocristal de cuivre est parfaitement identique à celle du substrat cathodique. Dans certains cas, la nécessité pour le dépôt de croître sur le modèle du substrat peut être telle que le substrat cathodique impose au dépôt électrolytique une identité complète de structure et de paramètre sur une faible épaisseur. COCHRANE (3) a vérifié en 1936 cette contrainte de paramètre dans la couche de transition de l'épitaxie nickel-cuivre, en étudiant les dépôts de nickel sur les plans (110) et (111) de monocristaux de cuivre. FINCH et SUN (4) ont remarqué, par ailleurs, que le dépôt épitaxique peut atteindre une épaisseur de 2000Å dans le cas de nickel formé sur des monocristaux d'or ou de cuivre; par contre, celui-ci atteint seulement une épaisseur de 50Å dans le cas de nickel formé sur un monocristal de fer. En effet, si la discordance entre les paramètres de deux mailles en coïncidence est faible, l'épitaxie a toute facilité de se produire; lorsque l'écart entre les paramètres augmente, la probabilité de croissance épitaxique diminue si bien que la tolérance permise est de l'ordre de 15 %.

La croissance épitaxique n'a lieu que sur de faibles épaisseurs lorsque les dépôts électrolytiques sont préparés sur des substrats polycristallins. JONES et KENEZ (5) ont ainsi observé, au cours de la croissance des dépôts de nickel, que la nucléation se produit préférentiellement sur les joints entre cristallites d'un substrat polycristallin de nickel. Cependant, certaines préparations de la surface du substrat cathodique permettent de favoriser la croissance épitaxique des dépôts électrolytiques. Ainsi, FROMENT et OSTROWIECKI (6) ont montré qu'un polissage électrolytique du substrat permet d'éliminer les couches super-

ficielles perturbées qui pourraient faciliter une croissance désordonnée, c'est à dire non épitaxique, du dépôt électrolytique; au contraire, un polissage mécanique, qui désorganise la structure cristalline superficielle du substrat, facilite une croissance désordonnée du dépôt électrolytique.

B) formation d'une texture de fibre

La deuxième phase de croissance est atteinte lorsque le substrat cathodique monocristallin ou polycristallin n'influence plus le mécanisme de croissance du dépôt électrolytique. GLOCKER et KAUPP (7) ont mis en évidence, dès 1924, que les cristallites de quelques dépôts électrolytiques peuvent s'orienter néanmoins suivant certains axes cristallographiques. BOZORTH (8) a montré par diffraction des rayons X que les dépôts épais de fer ou de nickel possèdent respectivement un plan (111) ou (100) parallèle à la surface du substrat cathodique. Un seul axe $[hkl]$ des cristallites est fixé perpendiculairement au plan du substrat, les deux autres sont disposés au hasard dans ce même plan. Les dépôts électrolytiques de grande épaisseur possèdent donc généralement une texture de fibre, caractérisée par un axe cristallographique $[hkl]$ parallèle à la direction du champ électrique.

FINCH, WILMAN et YANG (9) ont mis en évidence, par ailleurs, que la formation des axes de texture est déterminée par des paramètres relatifs à la composition et à la température de l'électrolyte ainsi qu'à la densité du courant d'électrolyse. Ainsi, par exemple, les dépôts de métaux à réseau cubique à faces centrées peuvent posséder les axes de texture $[100]$, $[110]$, $[111]$, $[210]$, $[211]$ ou $[311]$ suivant les conditions d'électrolyse. Mais, l'examen de la littérature ne permet pas de dégager les paramètres essentiels ni d'attribuer à ceux-ci des valeurs précises lors des changements d'axe de texture.

II/ Données de la littérature

sur l'évolution de la croissance des dépôts électrolytiques

Les études sur le processus de l'électrocristallisation portent généralement, soit sur la croissance épitaxique, soit sur la formation d'une texture de fibre, mais rarement sur les relations entre ces deux phases de la croissance des dépôts électrolytiques. Dans le premier cas, des dépôts minces d'un métal sont préparés sur un substrat monocristallin d'orientation connue. Dans le deuxième cas, des dépôts épais d'un métal sont obtenus sur un substrat polycristallin complètement désorganisé. LAWLESS (10) a publié récemment une synthèse des principales études de la croissance des dépôts électrolytiques minces réalisés sur des monocristaux. Il est assez difficile de tirer des conclusions générales des travaux cités qui font le plus souvent état d'observations qualitatives du faciès et de la structure des dépôts électrolytiques. De même, l'influence de paramètres de l'électrolyse, tels que la température et la densité de courant, n'a pas été étudiée de façon systématique en fonction de l'épaisseur des dépôts préparés à partir de différentes solutions d'électrolyse. Tout en reprenant les résultats les plus significatifs, nous allons montrer l'intérêt d'une étude conjointe des dépôts épitaxiques et des dépôts texturés pour expliquer la croissance des dépôts électrolytiques monocristallins de grande épaisseur.

a) figures de croissance sur les dépôts épitaxiaux

Lors de la croissance épitaxiale, le dépôt électrolytique conserve l'orientation du substrat cathodique monocristallin. Tant que l'épaisseur du dépôt est très faible, sa surface ne possède pas de relief apparent au microscope électronique. Pour une certaine épaisseur, des figures de croissance apparaissent de façon régulière sur toute la surface du dépôt électrolytique.

PIONTELLI (II), qui a étudié systématiquement les dépôts électrolytiques de nombreux métaux sur différents substrats monocristallins, a observé que les figures de croissance sont souvent des pyramides de quelques microns de diamètre dont la symétrie correspond à la symétrie du plan du métal déposé. Ainsi, les pyramides ont une base carrée sur le plan (100), une base carrée ou rectangulaire sur le plan (110), une base triangulaire ou hexagonale sur le plan (111). L'indexation des plans constituant les facettes des pyramides est souvent difficile, et les résultats pour deux métaux de même type de réseau ne concordent pas toujours. Par exemple, PERALDO-BICELLI et POLI (I2) indiquent que les pyramides à base carrée, qui s'élèvent sur le plan (100), sont limitées par quatre plans $\{hkk\}$ dans le cas du plomb et par quatre plans $\{hk0\}$ dans le cas du cuivre. Dans certaines conditions, SEITER, FISCHER et ALBERT (I3) ont montré que les pyramides peuvent avoir pour origine des spirales de croissance dues à des dislocations-vis. Par conséquent, les faces des pyramides ne correspondent pas à des plans d'indices simples, mais sont déterminées par le pas de la spirale et la hauteur des gradins de croissance. La tangente de l'angle d'inclinaison d'une face par rapport au plan de base est alors une fonction croissante de la tension cathodique.

PICK, STOREY et VAUGHAN (14) ont étudié les figures de croissance des dépôts électrolytiques de cuivre préparés sur des monocristaux de cuivre différemment orientés. La présence de gradins macroscopiques sur les dépôts épitaxiaux, obtenus sur des substrats ne présentant pas des plans d'indices simples, s'explique par la croissance rapide des plans d'indices les plus élevés qui sont inclinés par rapport à la surface du substrat cathodique. Différentes figures de croissance peuvent aussi apparaître sur un même plan cristallin pour des valeurs croissantes de la tension cathodique. BARNES, STOREY et PICK (15) ont déterminé la surtension correspondant au développement des différentes figures de croissance des dépôts électrolytiques de cuivre formés sur le plan (100) d'un monocristal de cuivre. Des crêtes successives apparaissent pour une surtension de 10 à 20 mV, des plateaux superposés sont visibles pour une valeur de 30 à 70 mV, des cubes déformés se constituent pour une surtension de 80 à 100 mV.

La présence de certaines molécules organiques dans l'électrolyte peut faire disparaître des figures de croissance et en modifier d'autres. Par exemple, DAMJANOVIC, PAUNOVIC et BOCKRIS (16) observent que la croissance par plateaux superposés fait place à la croissance par crêtes successives dans le cas des dépôts électrolytiques de cuivre, obtenus sur le plan (100) en présence de n-décylamine. Par contre, TURNER et JOHNSON (17) montrent que les pyramides qui s'élèvent sur les plans (110) et (111) sont tronquées puis transformées en cubes pour des concentrations croissantes en gélatine.

b) défauts de croissance dans les dépôts épitaxiaux

La coalescence des agrégats d'atomes sur la surface cathodique introduit dans les dépôts électrolytiques de nombreux défauts cristallins. COCHRANE (3) a observé, dès 1936, dans les diagrammes de diffraction électronique des taches d'indices fractionnaires dues à des macles. OREM (18) a utilisé la technique de diffraction de Laue en retour pour étudier la croissance épitaxiale des dépôts de cuivre sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de cuivre. Dans des conditions définies, le plan de base du dépôt est identique au plan (110) du substrat monocristallin. Par contre, le plan de base du dépôt sur le plan (100) peut être le plan (100) ainsi que quatre plans maclés. De même, le plan de base d'un dépôt sur le plan (111) peut être le plan (111) ou un plan maclé. OGAWA, MITZUMO, WATANABE et FUJITA (19) ont examiné par diffraction et microscopie électroniques des dépôts minces de nickel obtenus sur les plans (100) et (110) de monocristaux de cuivre. Ces dépôts monocristallins sont régulièrement perturbés par des macles de 100 à 1000 Å de largeur pouvant atteindre une longueur de 10 microns.

SETTY et WILMAN (20), qui ont étudié les dépôts électrolytiques d'argent sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux d'argent, proposent les conclusions suivantes : la croissance épitaxiale des dépôts n'a lieu sur une épaisseur de 1 micron que pour une densité de courant minimale; si la densité de courant est éloignée de cette valeur, l'épaisseur du dépôt épitaxial est plus petite. Les dépôts, préparés à une densité de courant très supérieure, présentent une grande densité de macles à mesure que s'accroît leur épaisseur. Puis, le dépôt devient polycristallin sans orientation particulière avant de posséder une texture de fibre. BEBCZUK de CUMINSKY (21) a obtenu des résultats similaires dans le cas des dépôts électrolytiques de cuivre sur les plans (100) et (110) de monocristaux de cuivre.

c) Influence

du substrat cathodique et des conditions d'électrolyse

De telles expériences mettent en évidence que la croissance d'un dépôt monocristallin n'est pas indéfiniment épitaxique, et qu'à partir d'une certaine épaisseur, déterminée par le substrat cathodique et les conditions d'électrolyse, le dépôt croît selon un mode qui est propre. Les travaux, que nous mentionnons maintenant confirment et précisent cette constatation dans le cas des dépôts électrolytiques de nickel.

LEIDHEISER et GWATHMEY (22) ont préparés des dépôts de nickel à partir d'une solution de type Watts de pH 3,3, à des températures comprises entre 20 et 60°C, sur des sphères monocristallines de cuivre et de nickel. Les dépôts, obtenus à 4 A/dm² sur les plans {100} restent brillants et monocristallins pendant quatre heures d'électrolyse, tandis que sur les plans {111}, les dépôts sont mats et polycristallins au bout de quinze minutes. De même, FINCH et SUN (4) ont étudié les dépôts de nickel obtenus à partir d'une solution de sulfate de nickel pour une densité de courant de 0,2 A/dm² et à une température de 50°C. Les dépôts préparés sur le plan (110) d'un monocristal de cuivre conservent une croissance épitaxique à faible comme à grande épaisseur; par contre, sur le plan (111) d'un monocristal d'or, les cristallites s'orientent suivant des plans (111) et (100) lorsque l'épaisseur des dépôts est faible, puis suivant un plan (110) dans les dépôts de grande épaisseur.

Les travaux cités dans la littérature montrent que les possibilités de croissance épitaxique des dépôts de nickel sont déterminées par l'orientation du substrat monocristallin pour des conditions d'électrolyse données. Sachant que celles-ci favorisent la formation de tel ou tel axe de texture dans le dépôt, nous pouvons supposer que la croissance épitaxique est facilitée lorsque le plan du substrat monocristallin correspond au type de plan imposé par les conditions d'électrolyse.

d) mécanisme de formation d'une texture de fibre

La connaissance du mécanisme de croissance des dépôts texturés permet de comprendre l'intervention des conditions d'électrolyse sur le mécanisme de croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques. Rappelons qu'une texture de fibre est caractérisée par l'existence d'un axe cristallographique $[hkl]$ perpendiculaire au plan du substrat cathodique. Dans le cas des métaux appartenant au système cubique, le dépôt texturé possède le plan (hkl) parallèle à la surface cathodique. Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer et prévoir la formation des axes de texture dans les dépôts électrolytiques.

REDDY et RAJAGOPALAN (23) suggèrent une corrélation entre la formation d'une texture de fibre et l'anisotropie de vitesse de croissance du réseau cristallin. Suivant les cas, les plans réticulaires à croissance lente sont disposés parallèlement ou perpendiculairement à la surface du dépôt électrolytique. De plus, l'hydrogène formé et adsorbé sur la cathode est susceptible de modifier les vitesses de croissance des différents plans, et par suite, de modifier la texture de fibre du dépôt électrolytique. Compte-tenu de ces hypothèses, un accroissement de la température comme de la densité de courant déterminerait la succession des axes de texture $[210]$, $[100]$ et $[110]$ dans le cas du nickel, métal à réseau cubique à faces centrées.

PANGAROV (24) suppose que les dépôts électrolytiques sont initiés par des germes bidimensionnels et que ceux-ci déterminent la texture de fibre du dépôt électrolytique. D'autre part, l'énergie de formation W_{hkl} d'un germe sur un plan (hkl) étant inversement proportionnelle à la surtension, et la probabilité de formation d'un tel germe étant une fonction exponentielle décroissante de W_{hkl} , la présence d'un axe de texture serait liée à une surtension cathodique donnée. Cette hypothèse conduit

à la succession des axes de texture $[III]$, $[100]$, $[110]$, $[311]$ et $[210]$, obtenue pour des valeurs croissantes de la surtension dans le cas des dépôts électrolytiques de métaux à réseau cubique à faces centrées.

Toutefois, ces hypothèses de REDDY (23) et PANGAROV (24) conduisent à des prévisions contradictoires avec de nombreux résultats expérimentaux. Il nous paraît cependant utile de signaler quelques résultats de la littérature qui mettent en évidence le fait que la croissance épitaxiale semble influencée par la texture de fibre imposée par les conditions d'électrolyse.

e) étude conjointe de la croissance
des dépôts épitaxiaux et des dépôts texturés

BANERJEE et GOSWAMI (25) ont étudié les différents axes de texture qui apparaissent dans les dépôts électrolytiques de nickel préparés à partir de différents électrolytes dans de larges domaines de pH, de température et de densité de courant. La première solution de type Watts contient 280 g/l de sulfate de nickel, 48 g/l de chlorure de nickel et 31 g/l d'acide borique. Les dépôts de nickel, obtenus à la température de 35°C et pour une densité de courant de 1 A/dm², possèdent un axe de texture $[100]$. Ces conditions d'électrolyse sont analogues à celles qu'utilisent LEIDHEISER et GWATHMEY (22) pour obtenir des dépôts monocristallins de grande épaisseur sur le plan (100), ou de très faible épaisseur sur le plan (111). La deuxième solution contient 280 g/l de sulfate de nickel et 31 g/l d'acide borique. Les dépôts de nickel, préparés à une densité de courant de 1 A/dm² et à une température de 24°C, possèdent un axe de texture $[110]$. Ces conditions sont analogues à celles utilisées par FINCH et SUN (4) pour obtenir des dépôts monocristallins de grande épaisseur sur le plan (110) ou de faible épaisseur sur le plan (111).

Cette confrontation des résultats de la littérature confirme notre supposition que la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques est favorisée par les conditions d'électrolyse qui imposent un plan (hkl) parallèle à celui du substrat cathodique ayant les mêmes indices. Pour vérifier une telle hypothèse, il est donc nécessaire d'entreprendre une étude conjointe de la croissance des dépôts texturés et des dépôts épitaxiaux.

Nous nous proposons d'aborder une telle étude expérimentale dans le cas particulier des dépôts électrolytiques de nickel.

Dans un premier stade, nous nous efforcerons de dégager les paramètres essentiels de la formation des axes de texture dans les dépôts électrolytiques de nickel.

Dans un deuxième stade, nous observerons à l'aide du microscope électronique, en fonction des conditions d'électrolyse, l'évolution de la croissance des dépôts électrolytiques de nickel sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de nickel.

DEUXIEME CHAPITRE

Conditions Expérimentales

I/ Préparation des dépôts électrolytiques

Les dépôts électrolytiques de nickel sont préparés à partir d'une solution de type Watts dont la composition est la suivante : $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 300 g/l -- $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 35 g/l -- H_3BO_3 40 g/l. Le pH de l'électrolyte après sa préparation est de l'ordre de 2,5. Celui-ci peut être modifié par addition d'une faible quantité d'ammoniaque ou d'acide sulfurique. Cette solution est particulièrement appropriée pour l'addition de composés organiques, tels que le butyne-2 diol I-4 et le benzène mono-sulfonate de sodium, susceptibles de modifier le processus d'électrocristallisation du nickel.

La cellule d'électrolyse, constituée par un béccher de 250 cm³, est maintenue à une température constante à l'aide d'un thermostat. Un agitateur à palettes maintient l'homogénéité de la solution. L'anode soluble est formée d'une plaque de nickel de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Pour étudier, soit des dépôts épitaxiaux, soit des dépôts texturés, nous utiliserons deux types de substrats cathodiques dont la nature et la préparation sont présentées dans les chapitres suivants.

Les éléments essentiels du montage expérimental sont indiqués sur la figure I. La cellule est alimentée par un potentiostat électronique qui maintient fixe, soit le courant d'électrolyse (position 1 de l'inverseur), soit la tension cathodique (position 2) mesurée entre la cathode et une électrode de référence (E.C.S.) immergée dans l'électrolyte.

Le montage potentiostatique permet le relevé des courbes donnant l'intensité du courant en fonction de la tension cathodique non corrigée du terme de chute ohmique. Afin d'éliminer ce terme parasite, la résistance de la cellule est déterminée par un impédancemètre électronique pour un déphasage nul en haute fréquence (25).

II/ Examen des dépôts au microscope électronique

La surface des dépôts électrolytiques est observée au microscope électronique par l'intermédiaire, soit de répliques directes de carbone, soit de doubles empreintes plastique-carbone. Dans ce dernier cas, la réplique définitive de carbone, obtenue par condensation sous vide, est préparée sur une première empreinte de plastique.

L'angle φ des facettes des cristallites par rapport au plan du dépôt est évalué par stéréo-microscopie électronique : deux photographies sont prises avec un même grandissement, en inclinant la platine porte-objet d'un angle α de part et d'autre de la position normale. La valeur de l'angle φ se déduit des mesures de parallaxe entre les deux clichés (27).

La structure et la taille des cristallites constituant le dépôt sont observées par l'intermédiaire de lames minces. Celles-ci sont obtenues par amincissement électrolytique, sous une tension de 10,3 volts, dans un mélange contenant 10 % d'acide perchlorique et 90 % de butylcellosolve. Les lames minces sont étudiées en microscopie et diffraction électronique sous une tension d'accélération de 100 kilovolts (28).

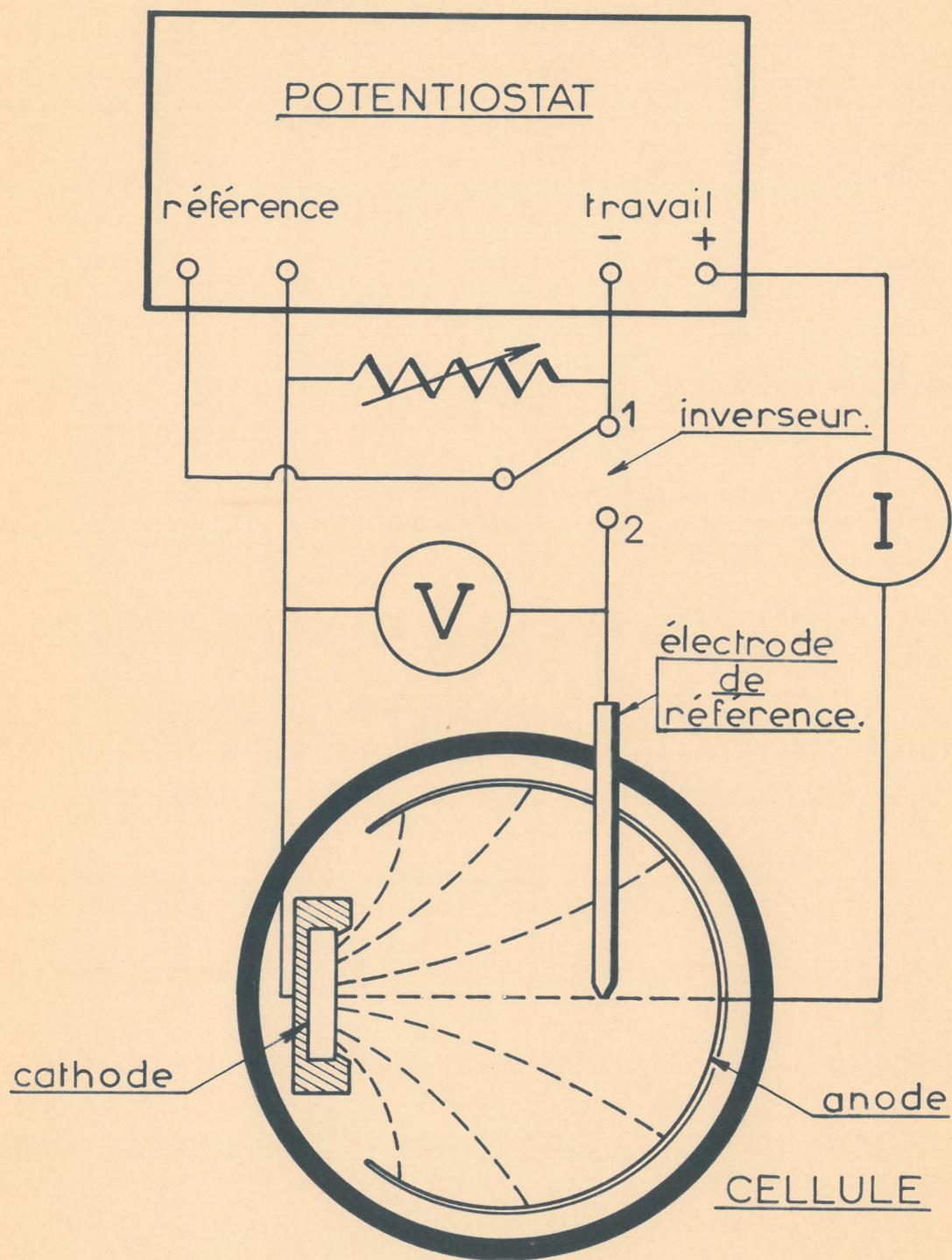


FIG.1

III/ Détermination de la texture de fibre

La diffraction des rayons X en incidence oblique met en évidence la texture de fibre d'un dépôt et facilite son identification. En effet, si l'uniformité de noircissement des anneaux Debye et Scherrer postule une répartition parfaitement désordonnée des cristallites, le caractère discontinu des anneaux révèle une orientation privilégiée des cristallites dans le dépôt électrolytique (29). Les colatitudes Ψ des taches sur les anneaux de diffraction $((uvw))$ sont fonction des angles que forment les plans $\{uvw\}$ avec le plan (hkl) , perpendiculaire à l'axe de texture $[hkl]$. En mesurant ces colatitudes Ψ et en les comparant avec les angles calculés, nous pouvons en déduire les indices h , k et l de l'axe de texture.

Des macles de croissance sont fréquemment rencontrées dans les dépôts électrolytiques de métaux à réseau cubique à faces centrées. La présence de plans maclés introduit de nouvelles taches de diffraction dont les colatitudes ont été également calculées. Ainsi, il est nécessaire de tenir compte des taches de macle pour éviter toute confusion lors de la détermination de l'axe de texture.

Dans notre dispositif présenté sur la figure 2a, l'échantillon est frappé par un pinceau de rayons X (rayonnement $K\alpha$ du molybdène) sous une incidence de 75° . Les rayons diffractés par réflexion et par transmission forment sur le film-plan photographique des anneaux Debye et Scherrer. Un abaque (figure 2b) (8) permet de repérer très facilement la colatitude des taches sur les premiers anneaux $((III))$, $((200))$, $((220))$, lorsque la distance OO' entre le film-plan et l'échantillon est de 50 mm.

Quatre axes de texture $[100]$, $[110]$, $[210]$ et $[211]$ ont été observés avec les dépôts électrolytiques de nickel préparés à partir d'une solution de type Watts. Sur la Planche A sont présentés les différents clichés correspondant aux axes de texture précédemment cités. L'élargissement des taches de diffraction permet d'évaluer l'angle de désorientation du dépôt texturé, qui est généralement d'une dizaine de degrés.

FIG.2a

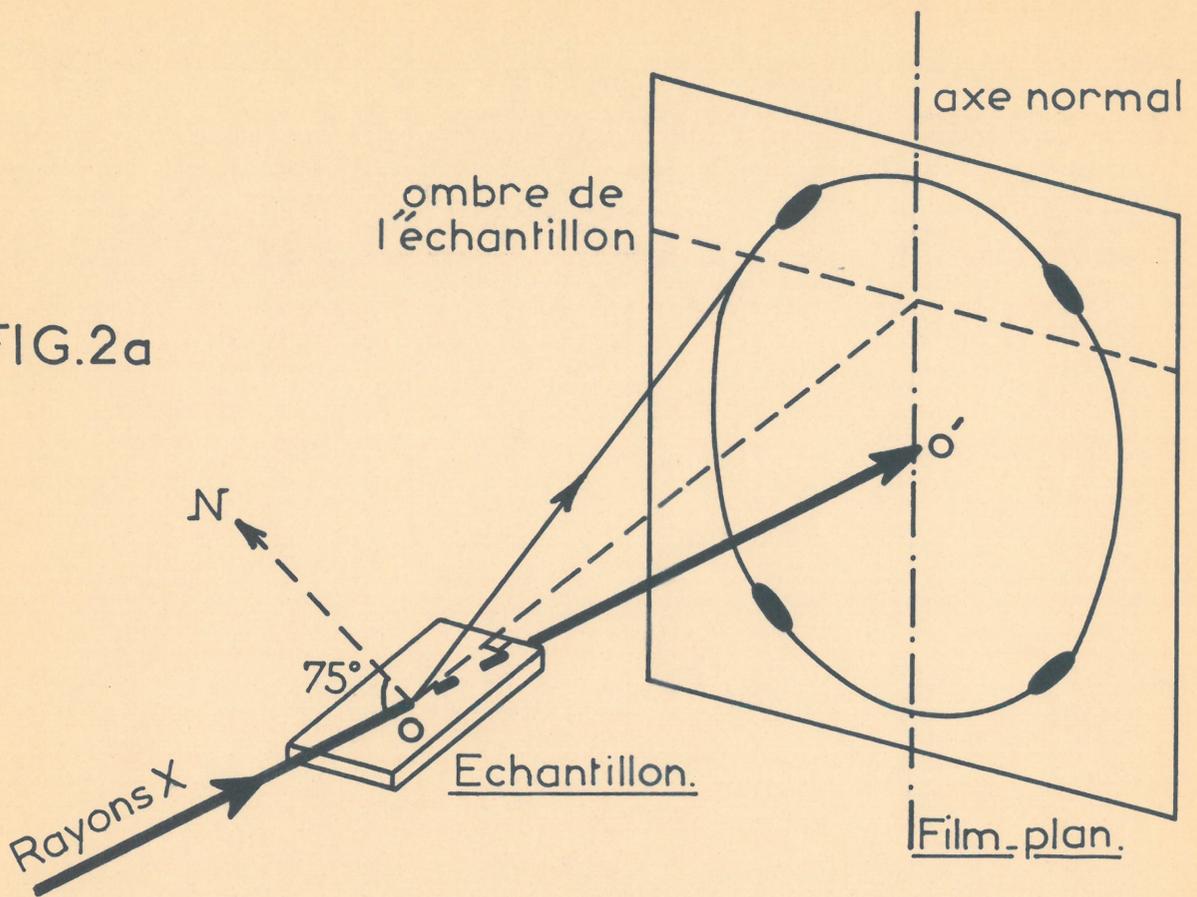
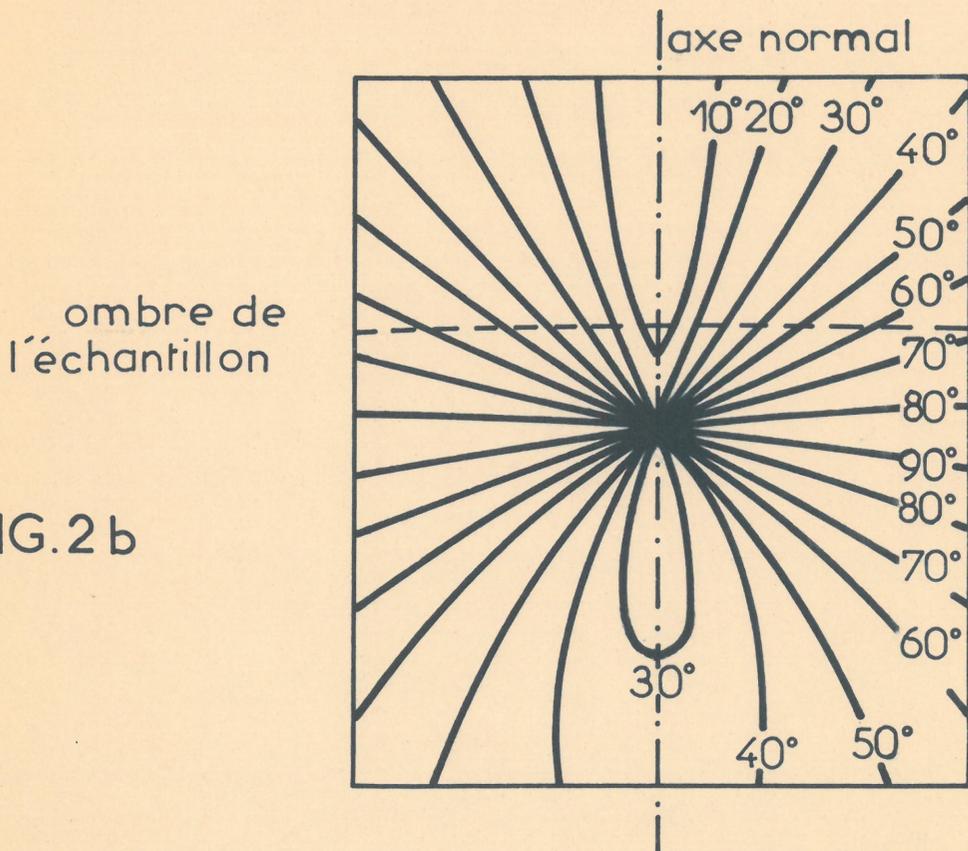


FIG.2b



IV/ Détermination de l'orientation d'un monocristal

Un diagramme de Laue permet la recherche de la position dans l'espace des axes d'un monocristal de structure connue mais d'orientation inconnue. En effet, la symétrie de position des taches de diffraction permet de reconnaître le type de plan parallèle à la surface du monocristal (30). Les lignes de taches les plus apparentes sur un diagramme de Laue correspondent aux plans d'indices simples (100), (110), (111). Quand les lignes passent près du centre du diagramme, elles dessinent une image pas trop déformée des intersections des plans correspondant avec la sphère de réflexion. Pour le réseau cubique, les plans (100), (110) et (111) forment des triangles curvilignes d'angles au sommet 45, 60 et 90° (figure 3a). Au sommet 100 se coupent deux couples de lignes orthogonales à 45° l'une de l'autre (la figure a une symétrie d'ordre 4). Au sommet 110, deux lignes s'interceptent à angle droit (symétrie d'ordre 2). Enfin, au sommet 111, trois lignes forment entre elles des angles de 60° (symétrie d'ordre 3).

Dans le dispositif présenté sur la figure 3b, le faisceau de rayons X polychromatique (molybdène) est dirigé normalement à la surface du monocristal. Les taches de Laue diffractées en retour impressionnent un film-plan photographique traversé en son centre par les rayons primaires. La distance 00' entre le film-plan et la surface du monocristal est de 30 mm.

Les monocristaux de nickel utilisés (méthode Bridgman - pureté Nickel 99,94 %) possèdent, en principe, le plan (100), (110) ou (111) parallèle à leur surface (section droite d'un cylindre de 6 mm de diamètre et de 25 mm de longueur). Sur la planche B sont présentés les diagrammes de Laue correspondant aux trois types de monocristaux. Le déplacement du centre de symétrie du diagramme par rapport au point d'impact du faisceau direct permet de mesurer l'angle de désorientation d'un monocristal donné. Cet angle est compris entre 3 et 4 degrés pour les trois monocristaux étudiés.

FIG.3a

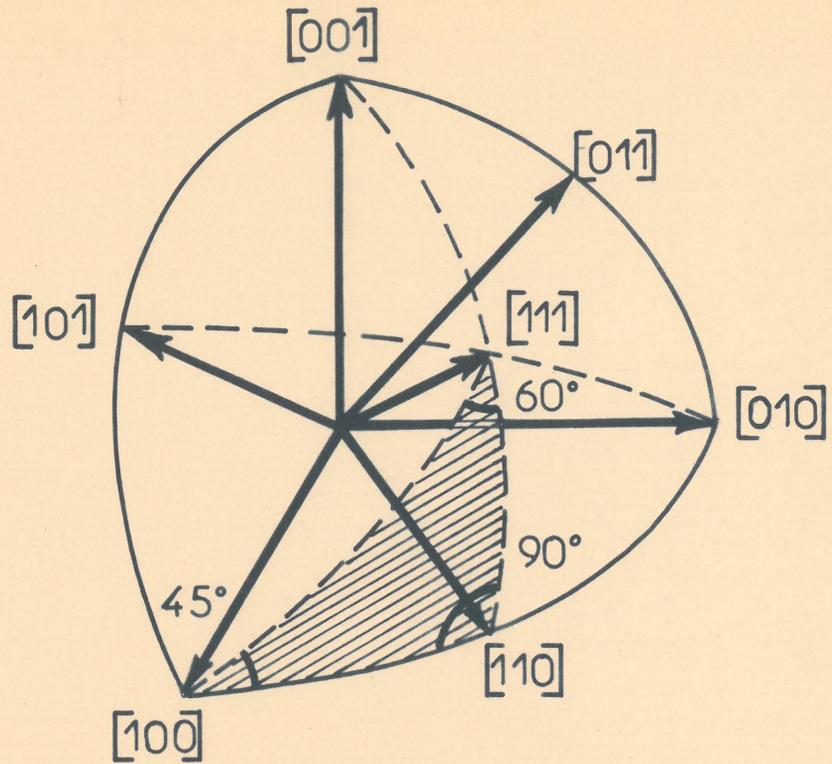
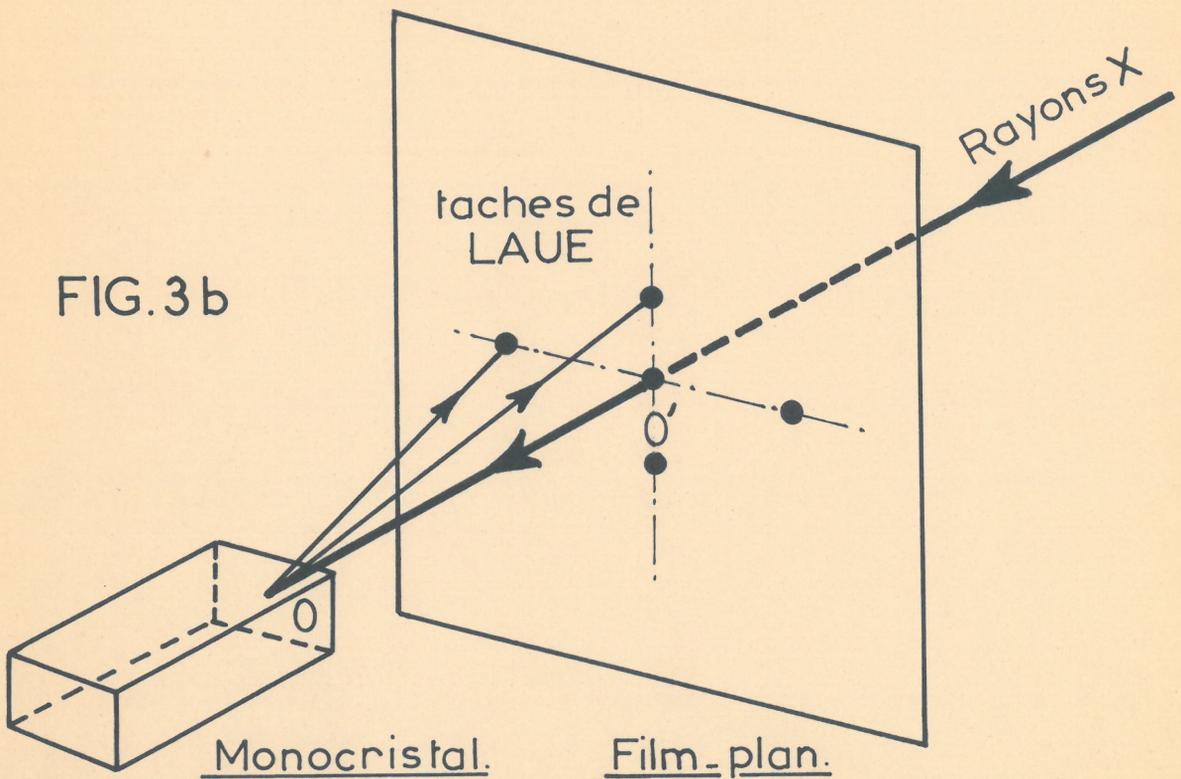


FIG.3b



TROISIEME CHAPITRE

Influence des paramètres de l'électrolyse sur la formation des dépôts électrolytiques texturés de nickel

La diffraction des rayons X révèle que les dépôts électrolytiques épais de nombreux métaux possèdent un texture de fibre. Ce phénomène apparaît dès que l'épaisseur des dépôts est suffisante pour que leur mode de croissance ne soit plus perturbé par l'influence épitaxiale du substrat cathodique. Une texture de fibre est caractérisée par l'axe cristallographique $[hkl]$ commun à tous les cristallites et perpendiculaire au plan du substrat cathodique. Pour un métal donné, la formation d'un axe de texture $[hkl]$ dépend de paramètres relatifs, soit à l'électrolyte (composition, pH, température), soit à l'électrolyse (densité de courant, tension cathodique).

Nous avons fait une recherche systématique de l'influence de chacun de ces paramètres sur la formation des axes de texture dans les dépôts électrolytiques de nickel.

Dans ce travail préliminaire, nous avons étudié plus particulièrement les dépôts de nickel préparés à partir d'une solution usuelle de type Watts. Les couches de 15 microns d'épaisseur sont déposées sur des feuilles de laiton polycristallin dont la surface a subi un polissage mécanique. De cette façon, la croissance épitaxiale n'a lieu que sur une faible épaisseur, ce qui favorise l'établissement de l'axe de texture caractéristique des conditions d'électrolyse.

I/ Influence

du pH de l'électrolyte et de la tension cathodique

Le pH de la solution de type Watts étant fixé à 4,5 , nous étudions tout d'abord l'influence de la température et de la densité de courant. Les domaines d'existence des différents axes de texture sont facilement délimités sur les courbes courant-tension, tracées à diverses températures comprises entre 35 et 70° Celsius (figure 4a). Si nous traduisons les résultats en fonction de la seule tension cathodique, corrigée du terme de chute ohmique, nous constatons que les courbes courant-tension sont divisées en quatre domaines correspondant aux axes de texture $[110]^A$, $[211]$, $[100]$ et $[110]^B$ (figure 4b). Ces domaines sont définis indépendamment de la tension cathodique.

La température étant maintenue à 50°C, nous étudions ensuite l'influence du pH de l'électrolyte pour des valeurs comprises entre 1 et 5. La préparation d'un grand nombre de dépôts de nickel à des tensions comprises entre 0,630 et 1,100 V/E.C.S. a permis d'établir un diagramme qui comporte cinq domaines correspondant aux axes de texture $[110]^A$, $[211]$, $[100]$, $[110]^B$ et $[210]$ (figure 5). Les points expérimentaux sont représentés sur le diagramme par différents symboles. Les indices A et B indiquent que les dépôts de même axe de texture $[110]$ sont obtenus respectivement à faible et forte tension cathodique. Les frontières séparant les différents domaines sont sensiblement linéaires et se rejoignent en trois points triples. Les mesures effectuées près de la zone hachurée sont très peu reproductibles. Au delà de cette zone, le nickel se dépose difficilement.

De tels résultats permettent donc de conclure que le pH de l'électrolyte et la tension cathodique (corrigée du terme de chute ohmique) sont les deux paramètres essentiels de la formation des axes de texture dans les dépôts électrolytiques de nickel (31)(32).

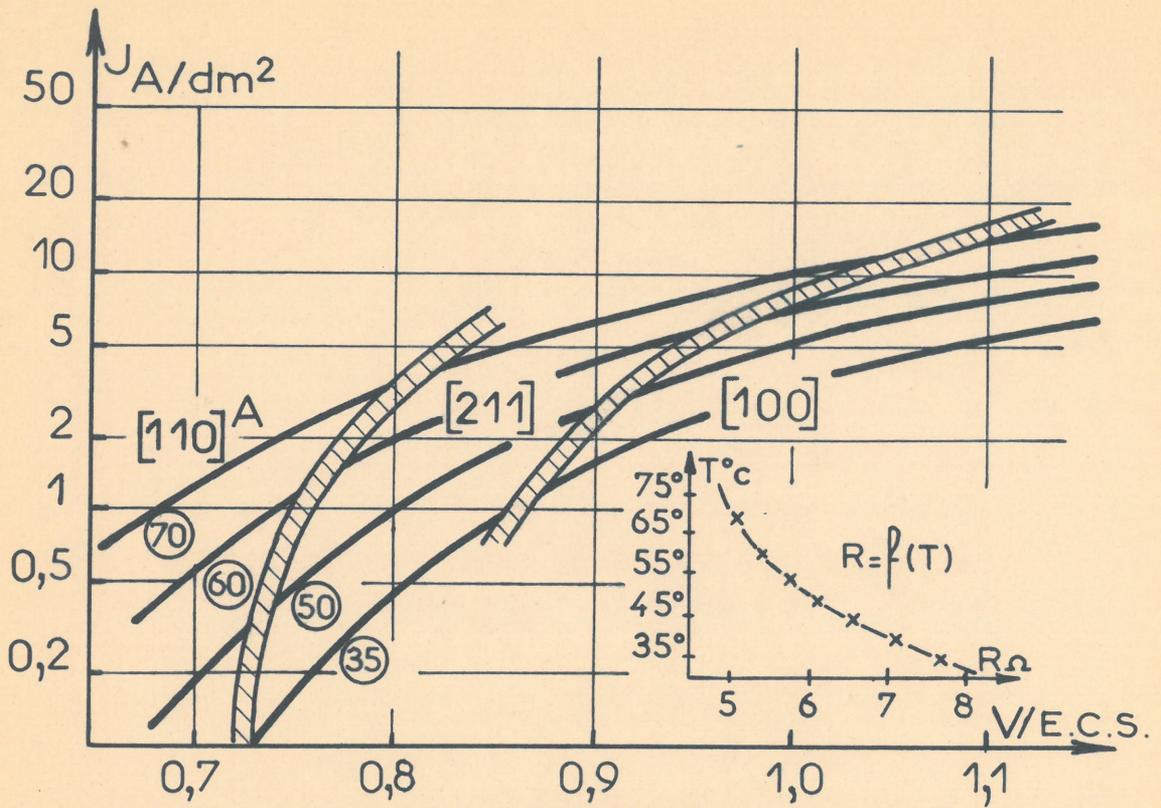


FIG.4 a

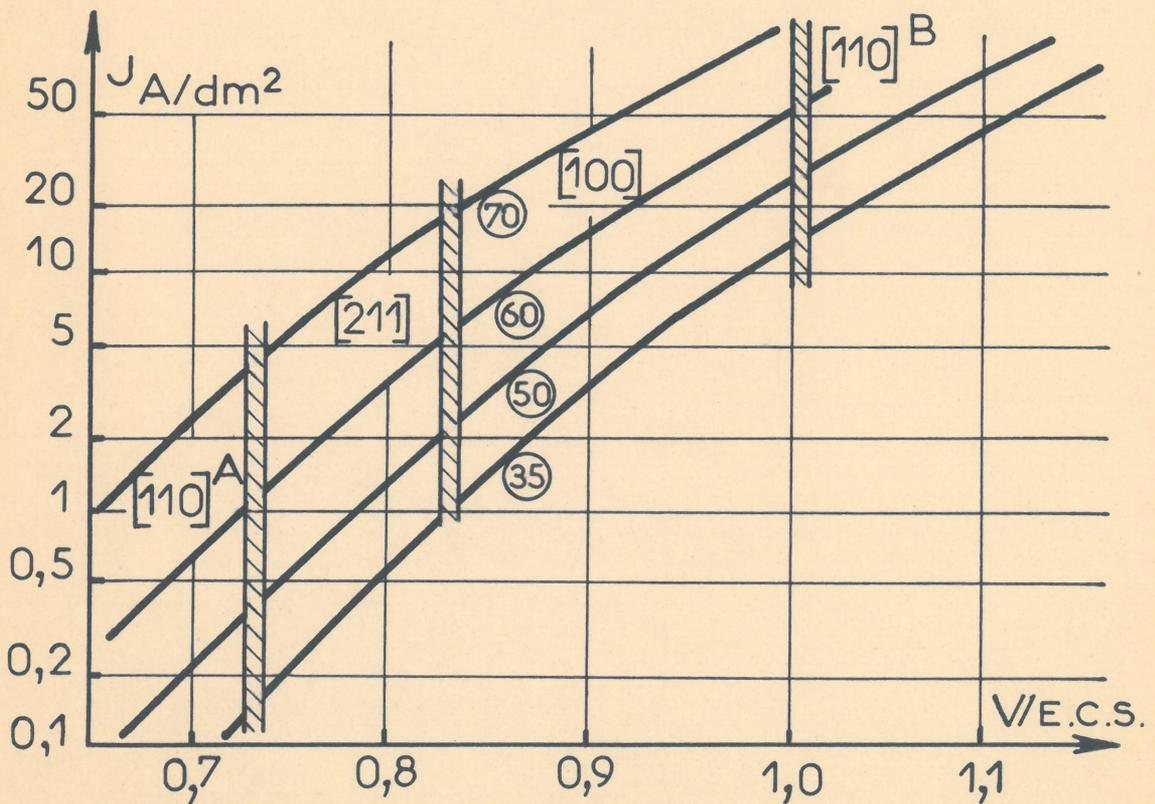


FIG.4 b

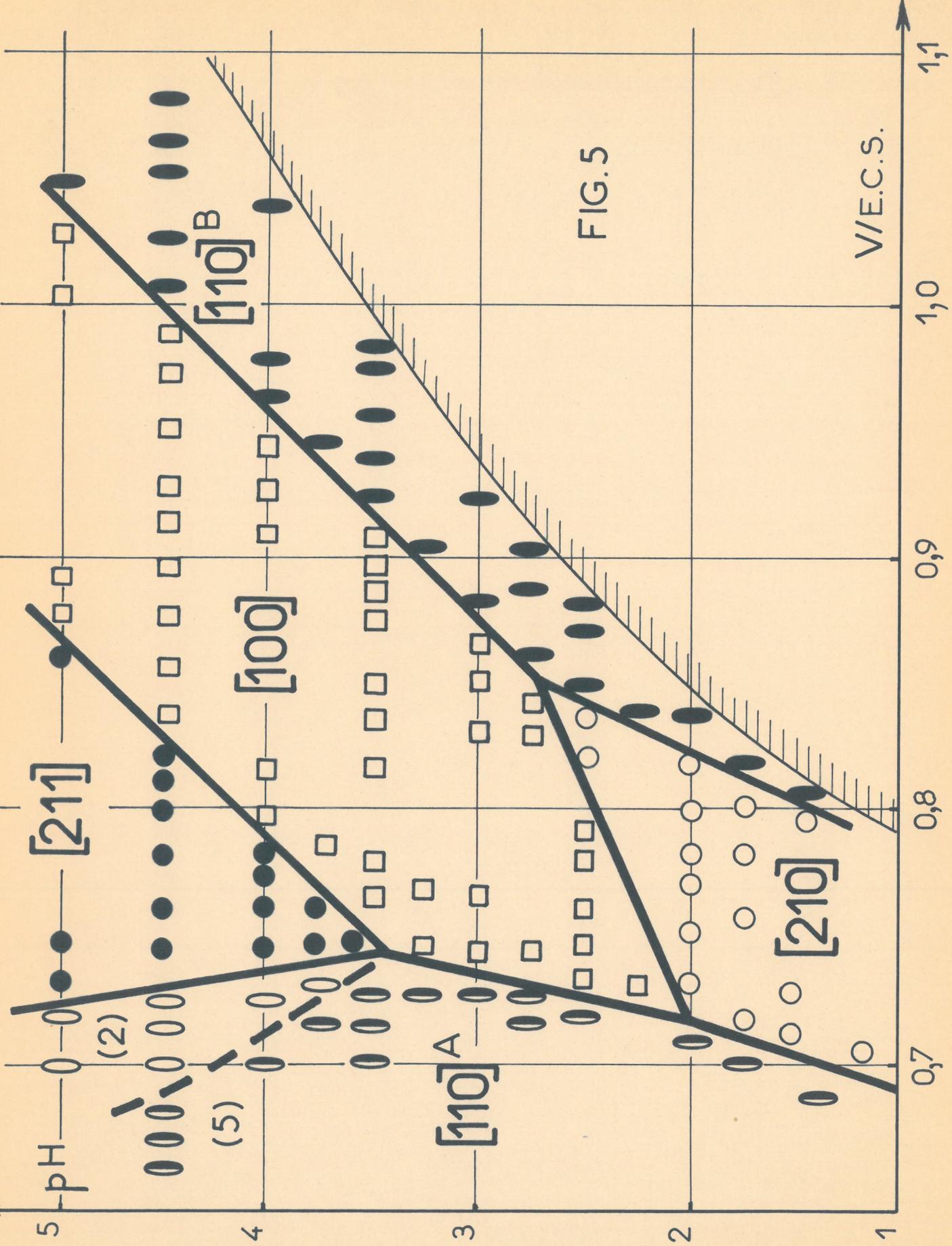


FIG. 5

V/E.C.S.

II/ Particularités structurales des dépôts électrolytiques de différents axes de texture

Parallèlement à l'étude de l'influence des paramètres électrochimiques sur la formation des différents axes de texture, nous avons déterminé le faciès et la structure des dépôts électrolytiques de nickel. Par l'examen au microscope électronique de lames minces et de répliques de surface, nous avons montré que le faciès et la structure des dépôts de nickel sont caractéristiques de leur texture de fibre (31)(33).

Axe de texture $[100]$ (Planche C, figures a et b)

La surface de ces dépôts est caractérisée par des pyramides à base carrée dont les faces sont constituées par des empilements de plans inclinés. Il n'est guère possible d'indexer de façon précise les faces qui seraient probablement des plans $\{110\}$. Les cristallites, dont le diamètre moyen est de l'ordre de 1 micron, contiennent fréquemment des macles ou des défauts d'empilement.

Axe de texture $[211]$ (Planche C, figures c et d)

Des pyramides allongées à symétrie binaire constituent la surface de ce type de dépôt étudié par MAURIN et FROMENT (34). Les cristallites, divisés en deux parties symétriques par rapport à un nombre impair de plans de macle ($\bar{1}11$), ont une taille moyenne de l'ordre de 1,5 microns. Deux plans $\{111\}$ forment les faces principales des pyramides les plus parfaites.

Axe de texture $[210]$ (Planche D, figures a et b)

La surface de ces dépôts ne présente pas d'aspect cristallin. Seuls, quelques monticules à sommet aplati peuvent être observés. Les cristallites contiennent des défauts d'empilement et de nombreuses dislocations dues probablement à la grande quantité d'hydrogène inclus dans le dépôt de nickel.

Axe de texture $[110]^B$ (Planche D, figures c et d)

Les dépôts d'axe de texture $[110]^B$, obtenus à forte tension cathodique, possèdent une surface formée d'ondulations à grande amplitude. Les cristallites sont divisés par un grand nombre de plans de macle perpendiculaires au plan du dépôt et disposés sans ordre apparent.

Axe de texture $[110]^A$ (Planche E, figures a et b, c et d)

Les dépôts d'axe de texture $[110]^A$, obtenus à faible tension cathodique, peuvent être de deux types différents (33).

Ceux du premier type sont très semblables aux dépôts d'axe de texture $[211]$. Ils sont d'ailleurs préparés dans des conditions qui se situent sur le diagramme pH-tension au voisinage de la frontière $[110]^A - [211]$ dans la zone marquée (2). Les cristallites contiennent en effet un grand nombre de plans de macle parallèles entre eux. Les pyramides limitées par quatre faces ont une symétrie globale d'ordre 2 : deux de ces faces sont des plans $\{111\}$ et les deux autres des plans $\{100\}$ (voir Planche E, figures a et b).

Ceux du deuxième type, préparés à faible tension cathodique dans la zone marquée (5), sont caractérisés par des pyramides à symétrie globale d'ordre 5. Les cristallites sont constitués par cinq secteurs, chacun d'entre eux étant en position de macle par rapport à ses deux voisins (35). Les pyramides sont limitées par cinq faces constituées par des plans $\{111\}$ (voir Planche E, figures c et d).

III/ Influence d'adjuvants organiques sur la formation des axes de texture dans les dépôts de nickel

La présence d'adjuvants organiques dans l'électrolyte peut entraîner des modifications importantes dans les dépôts électrolytiques. La texture de fibre, la taille des cristallites et le microrelief des dépôts de nickel sont généralement modifiés par de très petites quantités de certains composés organiques. Des études antérieures faites au Laboratoire, ayant montré que le comportement d'un composé est spécifique de sa structure (36)(37), nous nous sommes limité à l'étude d'un alcool acétylénique, le butyne-2 diol I-4, et d'un sulfonate aromatique alcalin, le benzène mono-sulfonate de sodium.

Influence du butyne-2 diol I-4

Nous avons étudié l'évolution de la texture de fibre des dépôts de nickel obtenus à pH 4,5 et à la température de 50°C en fonction de quantités croissantes de butyne-2 diol I-4. La figure 6a indique la succession des axes de texture en fonction de valeurs croissantes de la densité de courant. Un nouvel axe de texture [3II], qui n'apparaît pas dans le diagramme pH-tension de la solution de type Watts, tend à occuper tout le domaine étudié dès que la concentration en butyne-2 diol I-4 devient supérieure à 1,5 mg/l.

L'influence du butyne-2 diol I-4 sur le faciès et la structure des dépôts est très particulière puisque leur surface peut devenir brillante (38). Les pyramides à base carrée caractéristiques de l'axe de texture [100] sont tronquées puis arasées avec faible diminution de leur taille, à mesure qu'augmente la concentration de cet adjuvant dans l'électrolyte (Planche F, figures a et b). Par contre, la présence de très faibles quantités de butyne-2 diol I-4 entraîne une réduction importante de la taille des cristallites des dépôts d'axe de texture [2II].

Les pyramides gardent leur morphologie particulière, mais sont réduites de moitié par exemple pour une concentration de 0,25 mM/l de butyne-2 diol I-4 (Planche F, figures c et d). L'observation au microscope électronique de la surface des dépôts d'axe de texture [3II] ne permet pas de déceler le faciès caractéristique de ce type de dépôt. La taille des cristallites est extrêmement réduite, de l'ordre de 500Å, quand la concentration atteint 6 mM/l en butyne-2 diol I-4 (Planche F, figures e et f).

Influence du benzène mono-sulfonate de sodium

De la même manière, nous avons étudié l'évolution de la texture de fibre des dépôts de nickel en fonction de quantités croissantes de benzène mono-sulfonate de sodium. La figure 6b montre que les dépôts de nickel possèdent l'axe de texture [100] dans tout le domaine de densité de courant étudié dès que la concentration de cet adjuvant dans l'électrolyte dépasse 5 mM/l.

Le faciès et la structure des dépôts évoluent de façon particulière sans toutefois permettre la formation de dépôts très brillants (39). Le microrelief des dépôts d'axe de texture [2II] reste peu modifié, même pour une concentration de 2 mM/l de benzène mono-sulfonate de sodium (Planche G, figures a et b). Par contre, dès les plus petites concentrations de cet adjuvant dans l'électrolyte, la taille des pyramides caractéristiques des dépôts d'axe de texture [100] est considérablement réduite (Planche G, figures c et d). La surface des cristallites reste encore vallonnée pour une concentration de 6 mM/l en benzène mono-sulfonate de sodium, tandis que la taille des cristallites est de l'ordre de 1000Å (Planche G, figures e et f).

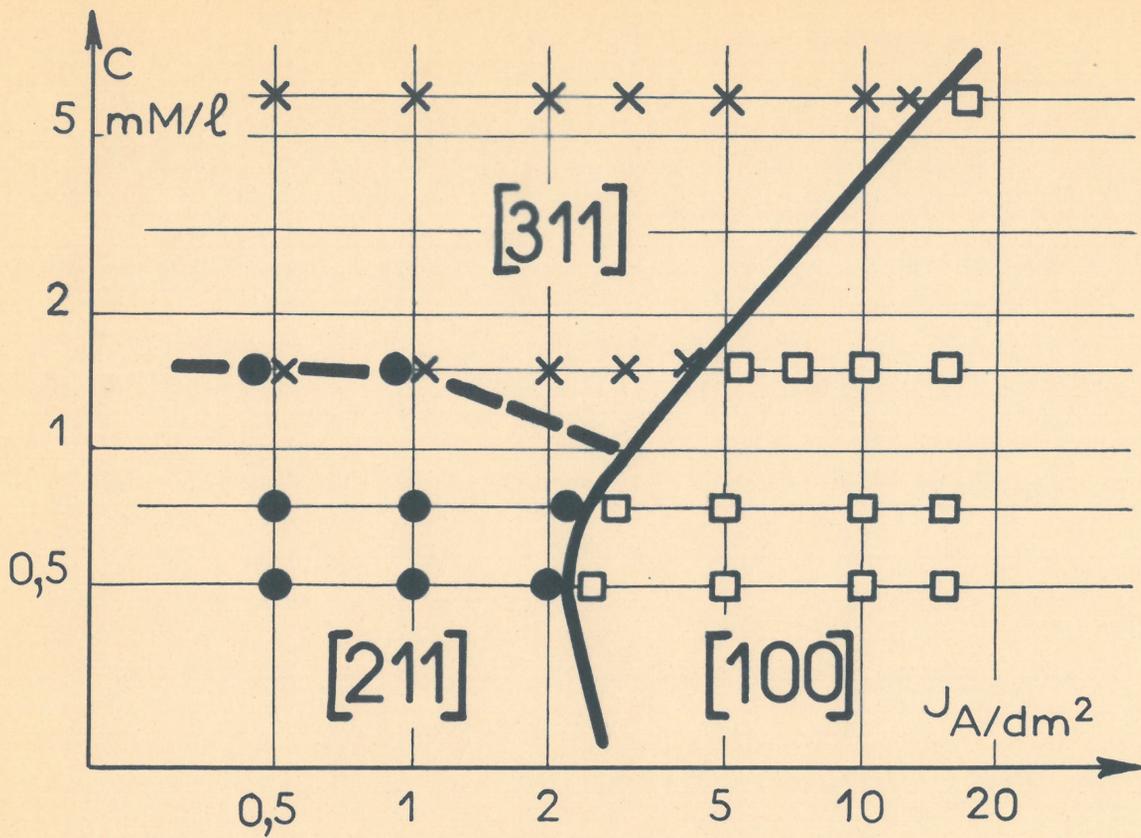


FIG. 6a

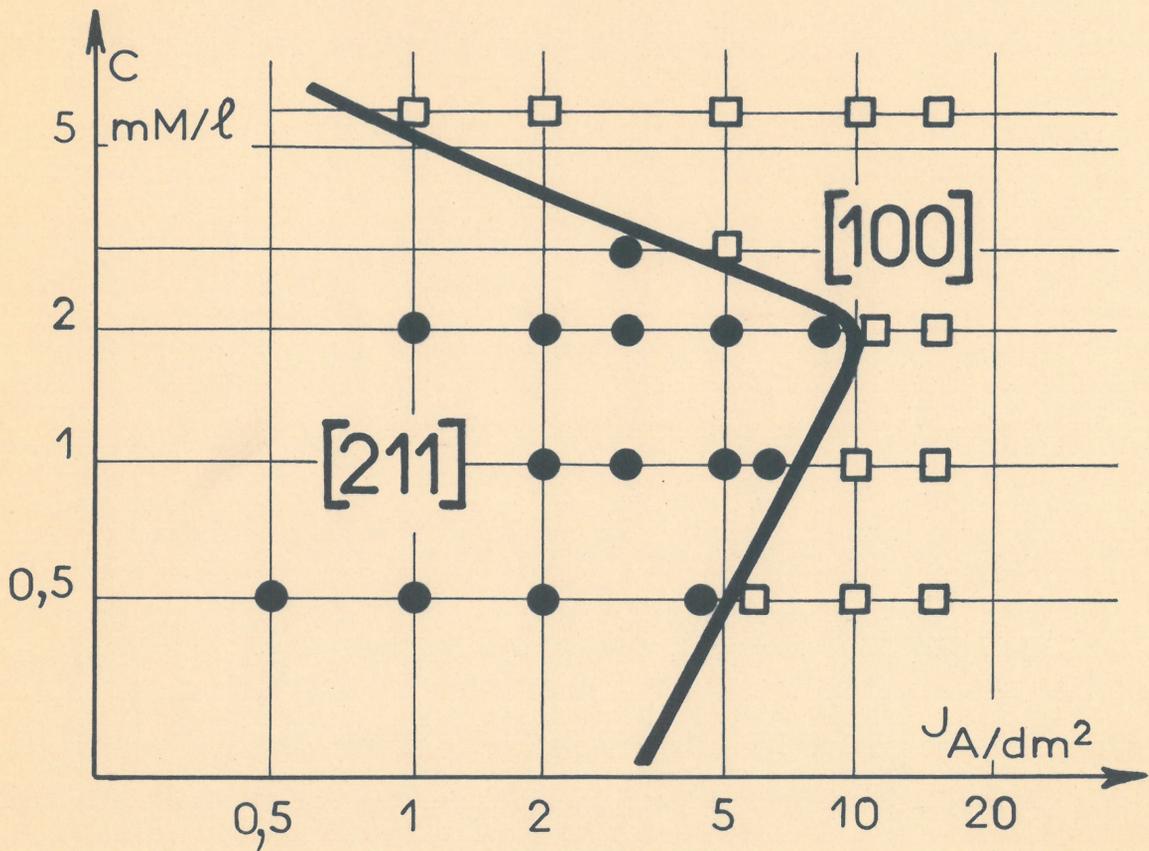


FIG. 6b

IV/ Conclusion sur la formation des dépôts électrolytiques texturés de nickel

Nous avons ainsi étudié les dépôts électrolytiques de nickel suffisamment épais pour que leur mode de croissance ne soit plus perturbé par l'influence épitaxiale du substrat cathodique. Les cristallites, qui constituent le dépôt épais, sont orientés suivant un axe cristallographique $[hkl]$, déterminé seulement par les conditions d'électrolyse. Le plan de base, perpendiculaire à l'axe de texture, peut être un plan (110), (211), (100) ou (210) suivant les valeurs de deux paramètres essentiels : le pH de l'électrolyte et la tension cathodique (40).

Les hypothèses proposées par REDDY (23) et PANGAROV (24) ne permettent pas d'expliquer la disposition du diagramme d'existence des différents axes de texture ; en particulier, aucune ne fait intervenir l'axe de texture $[211]$ et ne prévoit l'apparition d'un axe de texture $[110]$ à faible comme à forte tension cathodique. Un mode de croissance très particulier, mis en évidence par FROMENT et MAURIN (33) permet d'interpréter la formation des dépôts de nickel d'axes de texture $[110]^A$ et $[211]$. En effet, les premiers stades de nucléation sur le plan de base de tels dépôts sont engendrés par des groupements impairs de plans de macles perpendiculaires à la surface cathodique.

Ce chapitre est seulement destiné à définir l'axe de texture et les particularités structurales des dépôts électrolytiques dans un large domaine de conditions d'électrolyse. Nous pouvons maintenant aborder l'étude de la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel sur différents substrats monocristallins de nickel en fonction de l'axe de texture imposé par les conditions d'électrolyse.

QUATRIEME CHAPITRE

Croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel sur des substrats monocristallins de nickel

La diffraction des électrons révèle que les dépôts électrolytiques peuvent reproduire sur de grandes épaisseurs la structure de certains substrats monocristallins. Les possibilités de leur croissance épitaxiale sont déterminées par le substrat cathodique et plus particulièrement par les conditions d'électrolyse.

La confrontation des résultats de la littérature, effectuée au premier chapitre, semble indiquer que la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques est importante dans la mesure où les conditions d'électrolyse imposent un plan (hkl) parallèle à celui du substrat monocristallin ayant les mêmes indices.

Nous nous proposons, par conséquent, d'étudier la croissance des dépôts électrolytiques de nickel sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de nickel en fonction de l'axe de texture imposé par les conditions d'électrolyse.

La préparation des substrats monocristallins nécessite certaines précautions pour favoriser au maximum la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel (41). Les monocristaux subissent tout d'abord un léger polissage mécanique pour maintenir l'une de leurs faces parallèle au type de plan choisi. La surface subit ensuite un polissage électrolytique qui élimine une couche d'une cinquantaine de microns d'épaisseur sous une tension de 10,3 V dans un mélange d'acide perchlorique et de butylcellosolve. Un tel traitement permet d'obtenir des substrats de structure peu perturbée dont le microrelief a une amplitude maximale inférieure à 400 angströms.

L'étude des phases de la croissance des dépôts électrolytiques par la méthode du diagramme de Laue en retour n'est guère possible étant donnée, à la fois, l'identité complète de structure et de paramètre du dépôt et du substrat, et la profondeur de pénétration des rayons X dans le métal. Par contre, la simple observation au microscope électronique de la surface des dépôts électrolytiques de nickel permet de reconnaître facilement l'évolution de leur croissance. Un dépôt épitaxial ne présente aucun relief particulier lorsque son épaisseur est très faible. Des figures de croissance apparaissent généralement sur un dépôt épitaxial de plus grande épaisseur. Ces figures, dont la symétrie dépend de l'orientation du dépôt, sont probablement engendrées par des micromacules ou des dislocations, défauts de croissance fréquemment rencontrés dans les dépôts électrolytiques. La dégénérescence de la croissance épitaxiale est mise en évidence par la présence, parmi les figures de croissance, d'îlots de structure polycristalline. Le dépôt est complètement polycristallin lorsque sa surface possède le faciès caractéristique de la texture de fibre qui se développe normalement pour les conditions d'électrolyse imposées.

Nous avons fait une recherche systématique de l'évolution du faciès des dépôts électrolytiques de nickel au cours de leur croissance progressive à partir de la solution usuelle de type Watts. Nous nous sommes limité au cas d'un électrolyte dont le pH est fixé à 4,5 et la température maintenue à 50°C. Rappelons que dans ces conditions, seuls les axes de texture $[110]^A$, $[211]$, $[100]$ et $[110]^B$ sont observés pour des valeurs croissantes de la tension cathodique ou de la densité de courant. En utilisant les données des figures 4 et 5, nous avons choisi les conditions optimales pour la formation des différentes textures de fibre. Les dépôts d'axe de texture $[110]^A$ sont préparés pour une densité de courant de 0,2 A/dm², ceux d'axe de texture $[211]$ à 1,5 A/dm², les dépôts d'axe de texture $[100]$ à 15 A/dm², ceux d'axe de texture $[110]^B$ à 40 A/dm².

I/ Croissance épitaxique

sur le plan (III) d'un monocristal de nickel

I/ a) domaine d'existence de l'axe de texture $[2\bar{1}1]$

La croissance épitaxique sans relief apparent au microscope électronique intervient sur une épaisseur de 0,05 micron (densité de courant = 1,5 A/dm²). Pour une épaisseur supérieure, des figures de croissance apparaissent sur le dépôt monocristallin. Elles sont constituées par de petites pyramides à base triangulaires souvent tronquées qui ont une taille moyenne de l'ordre de 0,5 micron. Certaines d'entre elles sont en "double position" les unes par rapport aux autres (Planche H, figure a). Le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur est supérieure à 0,75 micron : sa surface est progressivement couverte par de petites pyramides caractéristiques de l'axe de texture $[2\bar{1}1]$.

I/ b) domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$

Le dépôt ne possède pas de relief apparent tant que son épaisseur est inférieure à 0,1 micron (densité de courant = 15 A/dm²). Des pyramides dissymétriques apparaissent ensuite sur la surface du dépôt monocristallin. Elles semblent constituées par des plateaux très inclinés par rapport au plan de base. Ces pyramides, dont le diamètre moyen est de l'ordre de 0,5 micron, sont néanmoins régulièrement disposées suivant une seule direction (Planche H, figure b). La croissance polycristalline intervient dès que l'épaisseur du dépôt est supérieure à 1 micron : sa surface se couvre peu à peu de petites pyramides caractéristiques de l'axe de texture $[100]$.

I/ c) domaine d'existence de l'axe de texture $[\text{I}\bar{1}\text{O}]^{\text{A}}$

Le dépôt est épitaxial sans relief particulier sur une épaisseur inférieure à 0,25 micron (densité de courant = 0,2 A/dm²). Les figures de croissance, qui apparaissent pour une épaisseur supérieure, sont de petites pyramides à base triangulaire ou hexagonale généralement mal formée (Planche H, 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 $[\text{I}\bar{1}\text{O}]^{\text{A}}$.

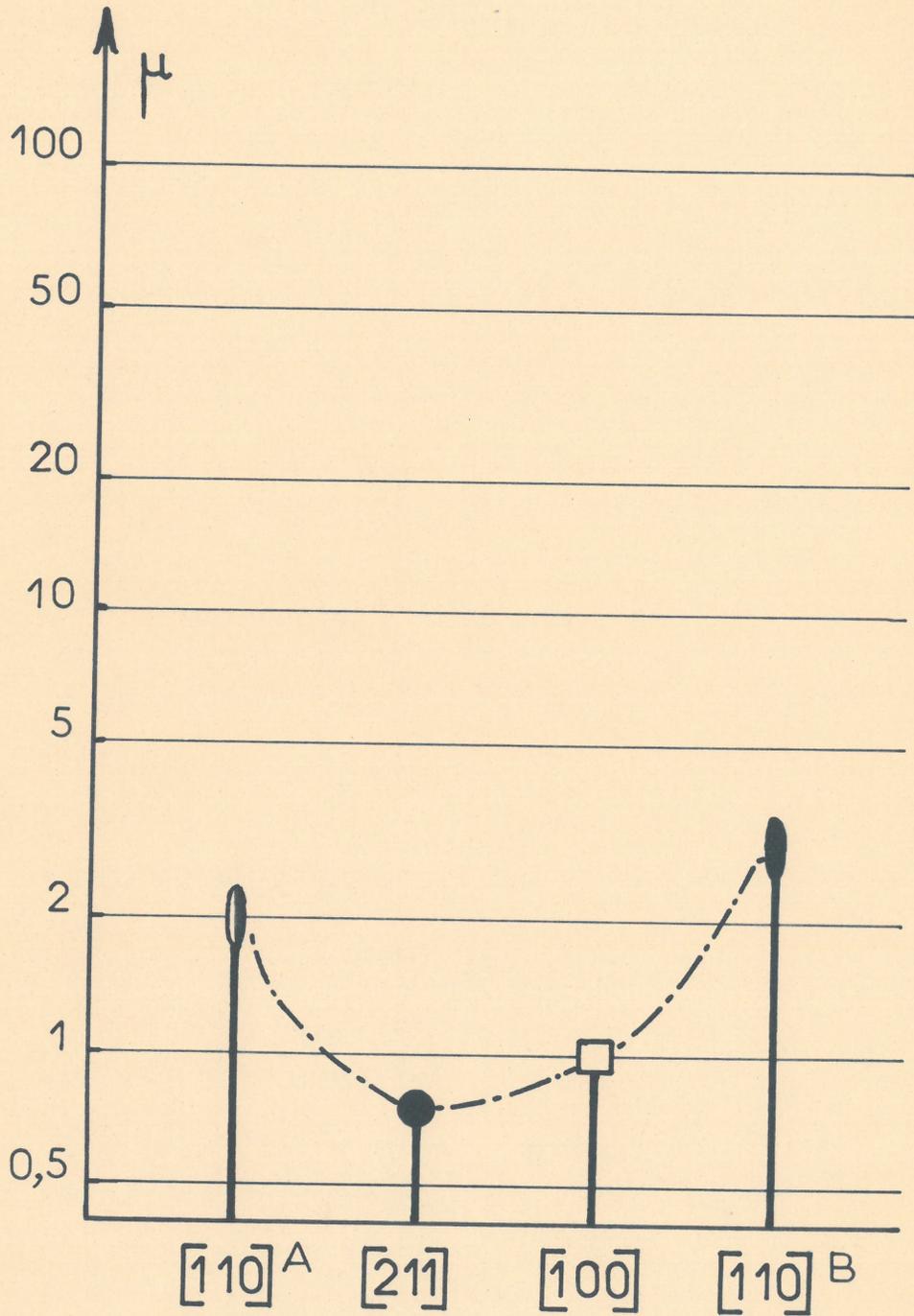
I/ d) domaine d'existence de l'axe de texture $[\text{I}\bar{1}\text{O}]^{\text{B}}$

La croissance épitaxiale sans relief apparent intervient sur une épaisseur de 0,5 micron (densité de courant = 40 A/dm²). Pour une épaisseur supérieure, les figures de croissance sont constituées par des pyramides à deux faces de 1 à 2 microns de longueur. Ces pyramides sont disposées suivant trois directions faisant un angle de 60° entre elles; ce sont probablement des directions $\langle \text{I}\bar{1}\text{O} \rangle$. L'angle φ des faces par rapport au plan de base étant évalué à $33 \pm 4^\circ$, les faces des pyramides sont probablement des plans $\{ \text{I}\bar{1}\text{O} \}$ (Planche H, figure d). La croissance polycristalline se manifeste dès que l'épaisseur du dépôt atteint la valeur de 3 microns : sa surface prend le faciès caractéristique des dépôts d'axe de texture $[\text{I}\bar{1}\text{O}]^{\text{B}}$.

I/ Discussion des résultats expérimentaux.

La croissance épitaxiale sur le plan (III) est peu importante, puisque les divers plans (hkl) imposés par les conditions d'électrolyse sont différents de celui du substrat monocristallin. Ceci est particulièrement mis en évidence, sur la courbe de la figure 7, où nous avons porté l'épaisseur de croissance épitaxiale dans les domaines d'existence des axes de texture $[\text{2}\bar{1}\bar{1}]$ et $[\text{I}\bar{1}\text{O}]$. La forme des figures de croissance dépend des conditions d'électrolyse utilisées pour un même substrat monocristallin. D'ailleurs, pour un même axe de texture $[\text{I}\bar{1}\text{O}]$ imposé à faible ou forte tension cathodique, les figures de croissance sont très différentes.

FIG.7



PLAN (111)

II/ a) domaine d'existence de l'axe de texture $[2\bar{1}1]$

Le dépôt ne possède pas de relief apparent tant que son épaisseur est inférieure à 0,5 micron (densité de courant = 1,5 A/dm²). Les figures de croissance, qui apparaissent pour une épaisseur supérieure, sont le plus souvent constituées par de petites pyramides à base rectangulaire. Ces pyramides, alignées dans une seule direction, ont une largeur de 0,25 micron et une longueur pouvant atteindre 1,5 microns (Planche I, figure a). Le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur dépasse 4 microns : sa surface possède alors le faciès caractéristique des dépôts d'axe de texture $[2\bar{1}1]$.

II/ b) domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$

La croissance épitaxiale sans relief particulier intervient sur une épaisseur de 10 microns (densité de courant = 15 A/dm²). Les figures de croissance qui se développent ensuite sont des pyramides à base rectangulaire de 1 micron de largeur et de 2 à 3 microns de longueur. Ces pyramides sont généralement déformées par des monticules constituées par des plateaux superposés à base carrée (Planche I, figure b). Le dépôt devient polycristallin lorsque son épaisseur est supérieure à 15 microns : sa surface prend progressivement le faciès des dépôts d'axe de texture $[100]$.

II/ c) domaine d'existence de l'axe de texture $[\bar{1}10]^A$

Le dépôt ne possède pas de relief apparent tant que son épaisseur est inférieure à 1 micron (densité de courant = 0,2 A/dm²). Sa surface se couvre peu à peu d'une succession de gradins parallèles à deux directions perpendiculaires (Planche I, figure c). De petites pyramides apparaissent ensuite sur la surface. Celles-ci ont un diamètre moyen de l'ordre de 1 micron (Planche I, figure d). Le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur dépasse 10 microns : sa surface est couverte par de petites pyramides caractéristiques de l'axe de texture $[\bar{1}10]^A$.

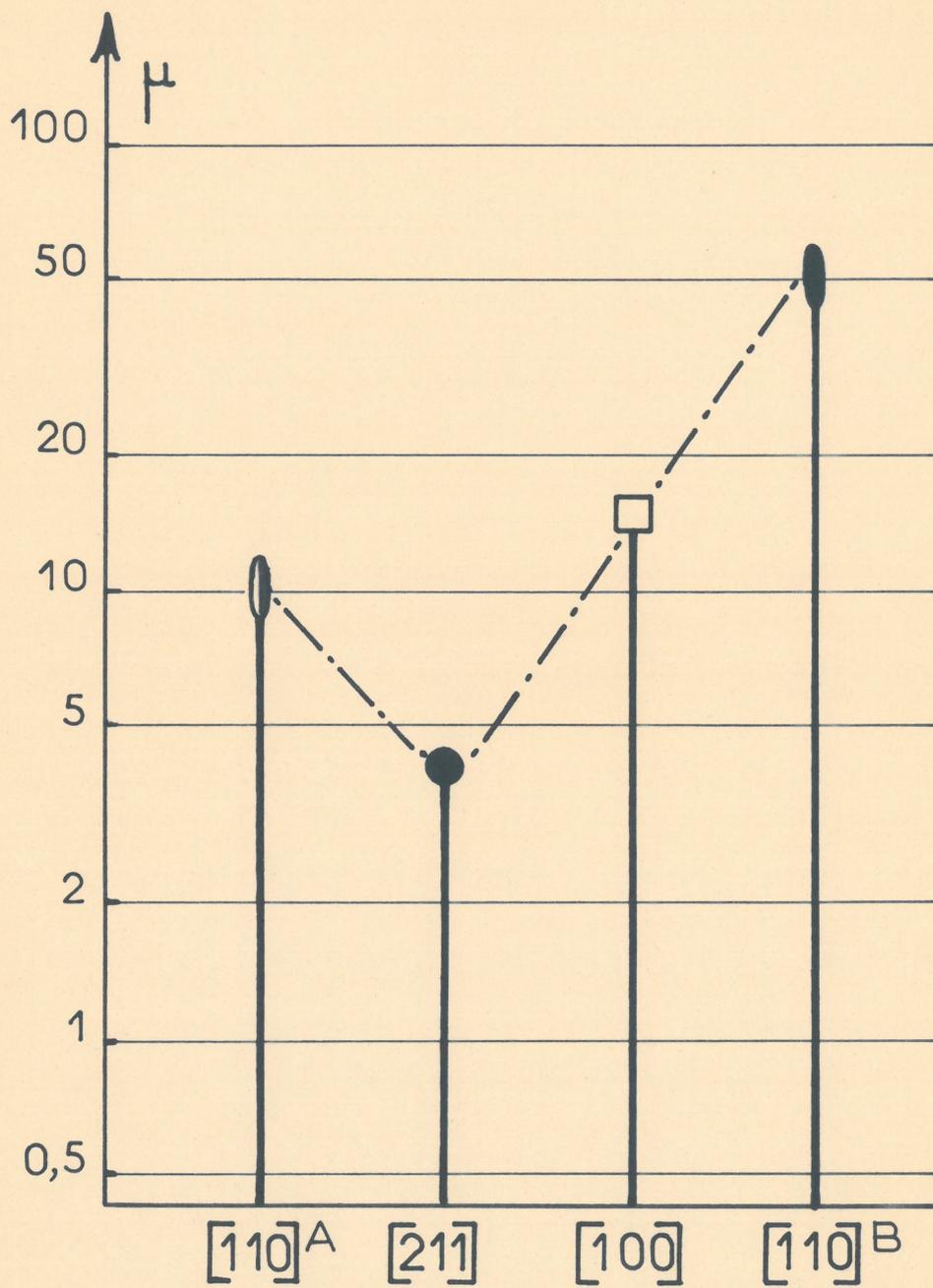
II/ d) domaine d'existence de l'axe de texture $[\bar{1}10]^B$

La croissance épitaxique sans relief apparent intervient sur une épaisseur pouvant atteindre 15 microns (densité de courant = 40 A/dm²). La surface est ensuite progressivement couverte par des pyramides à base rectangulaire de 1 micron de largeur et dont la longueur peut dépasser 3 microns. Les quatre faces de la pyramide sont différentes et généralement arrondies. Le plus souvent, seules deux faces sont discernables d'un même côté par rapport à l'une des médianes de la pyramide (Planche J, figures a, b et c). Le dépôt devient polycristallin dès que son épaisseur est supérieure à 50 microns : sa surface possède alors le faciès caractéristique des dépôts d'axe de texture $[\bar{1}10]^B$.

II/ Discussion des résultats expérimentaux

L'évolution de la croissance des dépôts de nickel sur le plan (110) d'un monocristal de nickel est effectivement déterminée par les conditions d'électrolyse. Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 8, la croissance épitaxique est maximale dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[\bar{1}10]^B$. Ce résultat confirme que la croissance épitaxique est importante seulement lorsque les conditions d'électrolyse imposent un plan (110) parallèle au plan du substrat monocristallin ayant les mêmes indices. La croissance épitaxique peut également intervenir dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[\bar{1}10]^A$, mais à un degré moindre certainement parce que la présence fréquente d'une densité importante de défauts comme les macles facilite la croissance polycristalline. Dans les domaines d'existence des axes de texture $[2\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}00]$, la croissance épitaxique est entravée par la formation de figures de croissance de structure mal définie.

FIG.8



PLAN (110)

III/ Croissance épitaxique

sur le plan (100) d'un monocristal de nickel

III/ a) domaine d'existence de l'axe de texture $[110]^A$

La croissance épitaxique sans relief apparent intervient sur une épaisseur inférieure à 0,5 micron (densité de courant = 0,2 A/dm²). La surface du dépôt est couverte ensuite progressivement par une succession de crêtes alignées suivant deux directions perpendiculaires (Planche K, figure a). Dès que le dépôt atteint une épaisseur de 3,5 microns, la croissance polycristalline se manifeste par l'apparition du faciès caractéristique des dépôts d'axe de texture $[110]^A$.

III/ b) domaine d'existence de l'axe de texture $[110]^B$

Le dépôt ne présente pas de relief particulier tant que son épaisseur est inférieure à 15 microns (densité de courant = 40 A/dm²). La surface se couvre peu à peu d'ilôts de structure polycristalline (Planche K, figure b). Le dépôt devient complètement polycristallin lorsque son épaisseur atteint 25 microns : sa surface est constituée par le faciès caractéristique des dépôts d'axe de texture $[110]^B$.

III/ c) domaine d'existence de l'axe de texture [100]

La croissance épitaxiale sans relief apparent intervient sur une épaisseur importante de 30 microns. Au delà de cette valeur, la surface du dépôt est couverte par de petites pyramides alignées suivant deux directions perpendiculaires (Planche L figure b). A mesure que s'accroît l'épaisseur du dépôt, les dimensions des pyramides augmentent. La base de ces pyramides a une taille moyenne de 1 micron. lorsque le dépôt épitaxial a une épaisseur de 45 microns. Deux types de pyramides peuvent être observées : des pyramides à base carrée dont les faces sont bien lisses ; des pyramides à base rectangulaire qui dérivent des précédentes par une extension unidirectionnelle de leur base (Planche L figure a). Dès que l'épaisseur du dépôt dépasse 60 microns, les faces des pyramides sont perturbées par des empilements de plans parallèles à chacune de leurs faces (Planche L figure c). Lorsque l'épaisseur atteint 75 microns, les dépôts présentent le faciès caractéristique de l'axe de texture [100] (voir Planche C figure a).

Les figures de croissance sur le plan (100) ont fait l'objet d'une étude particulière que nous présentons ci-dessous. Les mesures de l'angle des faces des pyramides par rapport au plan de base donnent les résultats suivants : $\varphi_1 = 32 \pm 3^\circ$ et $\varphi_2 = 33 \pm 3^\circ$. Compte-tenu de la désorientation de l'ordre de 4° du plan monocristallin, l'angle φ est évalué à 35° pour toute valeur de la tension cathodique dans le domaine d'existence de l'axe de texture [100], c'est à dire entre 0,85 et 0,95 V/E.C.S. comme le montre le diagramme de la figure 5. Remarquons que HEUSLER et KNODLER (42) ont observé une évolution, en fonction de la tension cathodique, de l'angle φ entre le plan (0001) et les faces de pyramides à base hexagonale de cobalt. Pour différents électrolytes, l'angle φ augmente de 12° à 24° lorsque la tension cathodique passe de 0,1 à 0,2 volt. Dans le cas du nickel, l'écart entre les valeurs extrêmes de la tension cathodique utilisée est trop faible pour affirmer l'invariance de l'angle φ et admettre que les faces des pyramides sont des plans cristallins parfaits.

Les expériences de SARD et WEIL (43) permettent de formuler une hypothèse sur l'orientation des pyramides à base carrée sur le plan (100) d'un monocristal de nickel. Ces auteurs ont observé par transmission des dépôts minces de cuivre sur le plan (100) d'un substrat monocristallin de cuivre. Les pyramides à base carrée sont engendrées par des micromacles présentes dans le substrat cathodique. Les émergences de plans de macle étant parallèles aux directions $[01\bar{1}]$ et $[\bar{0}11]$, les côtés de la base des pyramides sont parallèles aux directions $[010]$ et $[\bar{0}01]$ (voir sur la Planche M les figures α et β tirées de la thèse de SARD (43)). Puisque le cuivre et le nickel sont deux métaux à réseau cubique à faces centrées et de paramètres très voisins, nous pouvons raisonnablement supposer que l'orientation de ce type de figure de croissance est le même pour les dépôts électrolytiques de nickel.

Une autre expérience, que nous avons réalisée, permet de confirmer l'orientation de la base des pyramides. En effet, une attaque anodique en milieu sulfurique, dans le domaine d'activité du nickel, permet de dégager seulement les plans $\{111\}$ voisins de la surface d'un monocristal de nickel (44). Nous avons donc effectué une attaque anodique de la surface des dépôts dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 2N sous une tension de 150 mV/E.C.S. Les pyramides sont tout d'abord détériorées sur chacune de leurs arêtes (Planche M figure a). Puis quatre plans $\{111\}$ sont progressivement dégagés (Planche M figure b), constituant les faces d'une nouvelle pyramide de sommet plus aigu dont la base carrée est orientée à 45° par rapport à celle de la pyramide initiale (Planche M, figure c). Un tel résultat montre bien que les côtés de la base des pyramides sont dirigés suivant les deux directions perpendiculaires $[010]$ et $[\bar{0}01]$.

III/ d) domaine d'existence de l'axe de texture $[2\bar{1}\bar{1}]$

La croissance épitaxiale sans relief apparent intervient seulement sur une épaisseur de 10 microns. La surface est ensuite couverte par de petites pyramides à base carrée, puis par quelques pyramides allongées à symétrie binaire (Planche N figure a). De telles pyramides, observées sur les dépôts d'axe de texture $[2\bar{1}\bar{1}]$, sont alignées au moins suivant deux directions perpendiculaires. Celles-ci ne peuvent être que les directions $[0\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{0}1\bar{1}]$ puisqu'elles sont parallèles aux diagonales des bases carrées des pyramides. A partir d'une épaisseur de 15 microns, le dépôt présente le faciès caractéristique des dépôts polycristallins d'axe de texture $[2\bar{1}\bar{1}]$ (voir Planche C figure c).

La disposition très particulière des pyramides à symétrie binaire parmi les pyramides à base carrée peut s'expliquer en tenant compte des possibilités de maclage multiple (45) et des particularités de certains faciès (34). En effet, les pyramides à symétrie binaire sont initiées tout au long de groupements impairs de plans de macles ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) perpendiculaires au plan (211) et dont la trace dans ce même plan est parallèle à la direction $[0\bar{1}\bar{1}]$. Une telle direction est précisément celle de l'arête de ces pyramides parmi les pyramides à base carrée. D'autre part, dans le cas des dépôts obtenus à partir de la phase vapeur, les couches minces d'argent semblent posséder un plan (211) parallèle au plan (100) d'un monocristal de chlorure de sodium, si bien que les diagrammes de diffraction électronique ont été interprétés par GOSWAMI (46) en supposant un double maclage. Rappelons qu'un plan maclé $(h'k'l')_M$ est symétrique d'un plan initial (hkl) par rapport à un plan de macle (HKL). La formule matricielle de HASHIMOTO (47) permet de calculer les indices du plan maclé repéré par rapport au système d'axes du plan primitif dans les réseaux cubiques.

$$(h'k'l')_M = (hkl) - 2 \frac{(hH + kK + lL)}{(H^2 + K^2 + L^2)} (HKL)$$

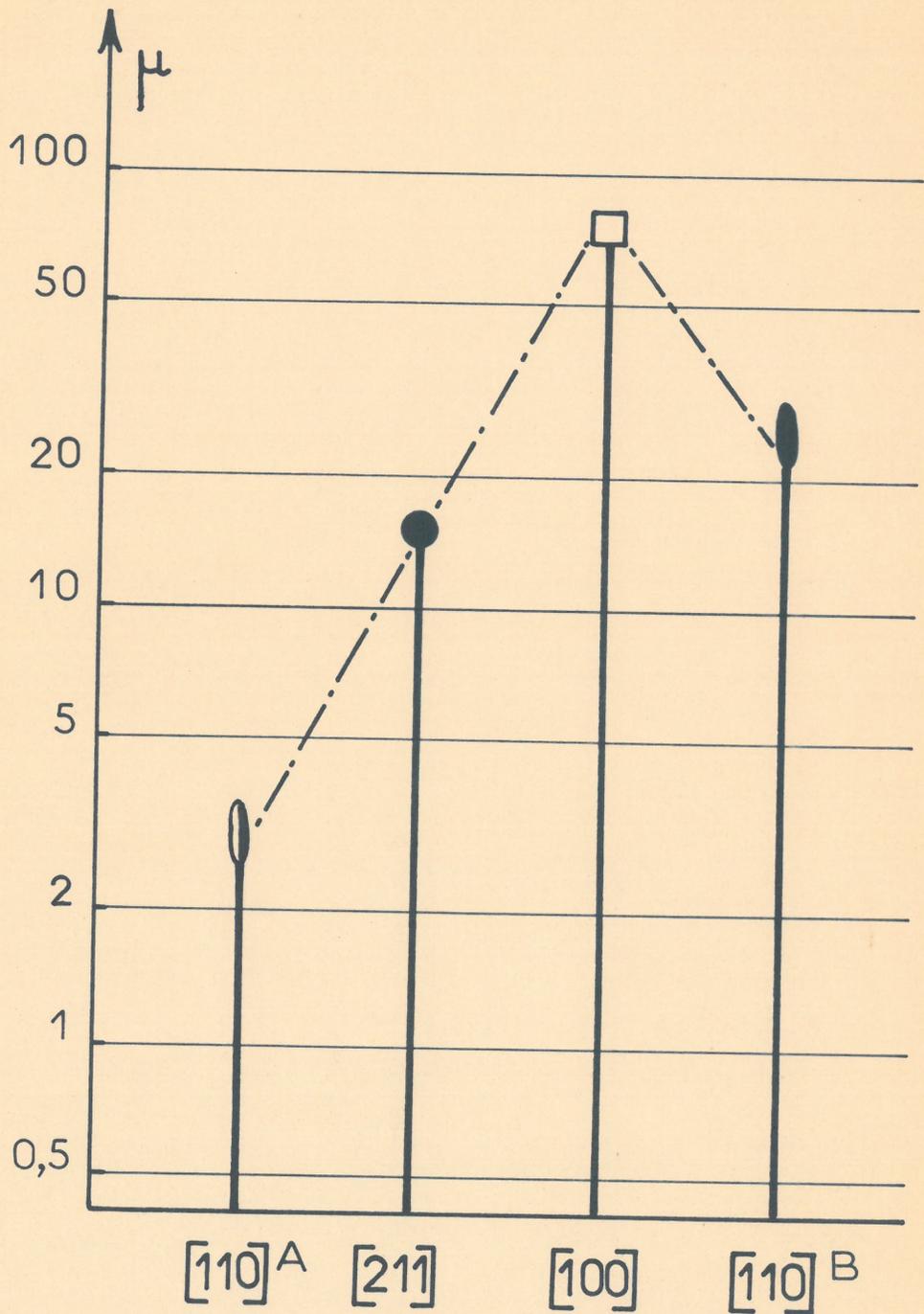
Les plans de macle dans les métaux à réseau cubique à faces centrées sont les quatre plans compacts (III), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($1\bar{1}\bar{1}$) et ($\bar{1}\bar{1}1$). Le maclage du plan (100) par rapport au plan (III) détermine le plan ($1\bar{2}\bar{2}$). Le maclage du plan ($1\bar{2}\bar{2}$) -double maclage du plan (100)- par rapport au plan ($1\bar{1}\bar{1}$) détermine le plan ($\bar{7}44$) (figure 10). Un tel plan est très voisin du plan ($\bar{2}11$), l'écart angulaire étant de l'ordre de 3° . Ce double maclage conserve la direction $[011]$ du plan (100) initial, puisque les deux plans de macle sont symétriques par rapport au plan (011) passant par l'origine des axes du cristal primitif. Ce phénomène explique l'apparition et l'orientation des pyramides caractéristiques de l'axe de texture $[211]$ parmi les figures de croissance sur le plan (100).

III/ Discussion des résultats expérimentaux

En choisissant convenablement les conditions d'électrolyse, nous avons observé différentes évolutions de la croissance des dépôts électrolytiques de nickel sur le plan (100) d'un monocristal de nickel. Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 9, la croissance épitaxiale peut intervenir sur une épaisseur maximale de 75 microns dans le seul domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$. Un tel résultat confirme à nouveau que la croissance épitaxiale est importante dans la mesure où les conditions d'électrolyse imposent un plan parallèle à celui du substrat monocristallin ayant les mêmes indices.

La croissance épitaxiale intervient à un degré moindre dans les domaines d'existence des axes de texture $[110]^A$, $[211]$ et $[110]^B$, non seulement parce que ces conditions d'électrolyse imposent des plans différents de celui du substrat cathodique, mais aussi parce que ces conditions favorisent l'apparition de macles qui initient la croissance polycristalline.

FIG.9



PLAN (100)

IV/ Influence d'adjuvants organiques sur la croissance épitaxiale des dépôts de nickel

Nous avons recherché l'influence du butyne-2 diol I-4 et du benzène mono-sulfonate de sodium sur la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel sur des substrats monocristallins de nickel. Nous nous sommes limité au seul cas de la croissance sur le plan (100) dans le domaine d'existence de l'axe de texture $[100]$; ce cas particulier a été choisi parce que ces conditions favorisent une croissance épitaxiale sans relief apparent sur une grande épaisseur.

IV/ a) influence du butyne-2 diol I-4

La croissance épitaxiale du dépôt est défavorisée par la présence de butyne-2 diol I-4 dans l'électrolyte. Les figures de croissance apparaissent dès que l'épaisseur du dépôt monocristallin atteint 10 microns pour une concentration de 1 mM/l de cet adjuvant, au lieu de 30 microns dans la solution de type Watts. Ce sont des gradins macroscopiques sur lesquels sont initiées quelques pyramides à base carrée ou rectangulaire, analogues à celles obtenues en l'absence de tout adjuvant (Planche 0, figure a). Les côtés des pyramides étant parallèles aux directions $[010]$ et $[001]$, nous en déduisons que la croissance épitaxiale se fait par extension latérale de couches parallèles au plan (100) suivant ces deux directions. Dans ces conditions, le butyne-2 diol I-4 semble donc limiter la progression des couches par un phénomène d'adsorption sur le plan (100). Les molécules organiques, qui ne gênent guère la nucléation des pyramides, seraient repoussées à mesure que progressent les couches de croissance au cours de l'électrolyse (figure II) (48)(49). Par ailleurs, la présence de butyne-2 diol I-4 favorise l'apparition d'un plus grand nombre de défauts de croissance qui entraînent plus rapidement la croissance polycristalline du dépôt électrolytique.

IV/ b) influence du benzène mono-sulfonate de sodium

La croissance épitaxiale intervient sur de faibles épaisseurs en présence de benzène mono-sulfonate de sodium dans l'électrolyte. Des figures de croissance, alignées suivant deux directions perpendiculaires, sont constituées par une succession de crêtes mal définies dès que l'épaisseur du dépôt atteint 5 microns pour une concentration de 1 mM/l de cet adjuvant (Planche P figure a). Cette influence particulière du benzène mono-sulfonate de sodium est certainement due à l'incorporation de matières organiques dans le dépôt au cours de sa croissance. Cet adjuvant est fortement adsorbé à l'interface cathode-solution et plus particulièrement le long des gradins de croissance (48)(49). Ces derniers doivent donc se déformer et déborder latéralement les molécules adsorbées pour les incorporer (figure I2). Cependant, seuls peuvent progresser les gradins de croissance dont le rayon de courbure ρ est supérieur à une valeur critique appelée r_c ; lorsque la distance entre deux molécules adsorbées est inférieure à $2r_c$, le gradin de croissance est bloqué (50). D'autres couches se superposent aux premières et sont bloquées de la même manière contre les molécules organiques. Lorsque la hauteur du gradin est suffisante, l'obstacle est franchi et les molécules organiques sont insérées dans le dépôt électrolytique. Ce phénomène, en se répétant périodiquement, conduirait à l'accumulation de matières organiques dans certaines zones du dépôt électrolytique. Nous avons déjà observé un tel phénomène dans le cas des dépôts de nickel d'axe de texture $[100]$ et $[211]$ en présence de saccharine et de benzène mono-sulfonate de sodium (51). La présence de matières organiques dans le dépôt électrolytique, suffirait à entraver sa croissance épitaxiale sur le substrat monocristallin, les sites d'inclusion initiant la croissance polycristalline du dépôt électrolytique.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence les différents paramètres qui déterminent l'importance des deux phases successives de la croissance, épitaxique puis texturée, des dépôts électrolytiques de nickel.

Nous avons tout d'abord étudié les caractéristiques des dépôts texturés sur des substrats polycristallins de laiton. Nous avons montré que la formation des axes de texture dans les dépôts de nickel, suffisamment épais pour que leur mode de croissance ne soit plus perturbé par le phénomène d'épitaxie, dépend essentiellement de la tension cathodique et du pH de la solution d'électrolyse.

Nous avons ensuite étudié la croissance des dépôts épitaxiques sur des substrats monocristallins de nickel. Nous avons montré que la croissance épitaxique sur les plans (100), (110) et (111) est favorisée dans la mesure où les conditions d'électrolyse imposent un plan (hkl) parallèle à celui du substrat monocristallin ayant les mêmes indices. Ainsi, la croissance épitaxique est importante lorsque les conditions d'électrolyse imposent un axe de texture $[100]$ sur le plan (100), ou un axe de texture $[110]$ sur le plan (110). Par contre, la croissance épitaxique est faible lorsqu'un axe de texture $[211]$ est imposé au cours de la croissance du dépôt sur les plans (100), (110) ou (111) de monocristaux de nickel.

Nous avons enfin étudié l'influence de certains adjuvants organiques, tels que le butyne-2 diol I-4 et le benzène mono-sulfonate de sodium sur la croissance des dépôts texturés et des dépôts épitaxiques de nickel. Nous avons confirmé que les adjuvants utilisés agissent essentiellement par adsorption sur la surface cathodique. Les molécules de butyne-2 diol I-4 sont repoussées par les gradins de croissance, tandis que les molécules de benzène mono-sulfonate de sodium bloquent l'avance des gradins monoatomiques et sont insérées dans le réseau cristallin par des couches de grande épaisseur.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur H. CURIEN qui a bien voulu m'accueillir parmi ses étudiants en Doctorat 3e Cycle de Cristallographie, et à Monsieur le Professeur A. AUTHIER qui a bien voulu faire partie du Jury de ma Thèse.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche du C.N.R.S., associé à la Faculté des Sciences de Paris, "Physique des Liquides et Electrochimie".

Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude à Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche, qui m'a toujours encouragé par ses conseils compétents.

Je suis heureux de pouvoir exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche, qui, après m'avoir proposé ce sujet, m'a constamment prodigué de judicieux conseils.

Je remercie tous les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée et la sympathie dont ils m'ont entouré. En particulier, je remercie : Monsieur G. MAURIN qui a bien voulu m'initier aux techniques de diffraction et de microscopie électroniques, ainsi que Mademoiselle C. CHAUPART qui m'a aidé dans la préparation de certains dépôts électrolytiques sur des substrats polycristallins. Je remercie Messieurs R. WIART et J. AMBLARD dont j'ai apprécié les suggestions au cours de la rédaction de ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BOCKRIS (J.O'M.) RAZUMNEY (G.A.)
"Fundamental Aspects of Electrocrystallization"
Plenum Press New-York (1967)
- (2) THOMSON (G.P.) Proc. Roy. Soc. A. 133 I. (1931)
- (3) COCHRANE (W.) Proc. Phys. Soc. (London) 48 723 (1936)
- (4) FINCH (G.I.) SUN (C.H.) Trans. Farad. Soc. 32 852 (1936)
- (5) JONES (M.H.) KENEZ (M.G.) Plating Aug. 995 (1966)
- (6) FROMENT (M.) OSTROWIECKI (A.)
Métaux, Corros., Int. 487 83 (1966)
- (7) GLOCKER (R.) KAUPP (E.) Z. Physik 24 121 (1924)
- (8) BOZORTH (R.M.) Phys. Rev. 26 390 (1925)
- (9) FINCH (G.I.) WILMAN (H.) YANG (L.)
Discus. Farad. Soc. I 144 (1947)
- (10) LAWLESS (K.R.)
Physics of Thin Films 4 191 (1967)
- (11) PIONTELLI (R.) Electroch. Métal. I 5 (1966)
- (12) PERALDO-BICELLI (L.) POLI (G.)
Electroch. Acta II 289 (1966)

- (13) SEITER (H.) FISCHER (H.) ALBERT (L.)
Electroch. Acta 2 97 (1960)
- (14) PICK (H.J.) STOREY (G.G.) VAUGHAN (T.B.)
Electroch. Acta 2 167 (1960)
- (15) BARNES (S.C.) STOREY (G.G.) PICK (H.J.)
Electroch. Acta 2 196 (1960)
- (16) DAMJANOVIC (A.) PAUNOVIC (M.) BOCKRIS (J.O'M.)
Electroch. Acta 10 III (1965)
- (17) TURNER (D.R.) JOHNSON (G.R.)
J. Electroch. Soc. 109 798 (1962)
- (18) OREM (T.H.) J. Res. Natl. Bur. Std. 60 597 (1958)
- (19) OGAWA (S.) MITZUMO (J.) WATANABE (D.) FUJITA (F.E.)
J. Phys. Soc. Japan 12 999 (1957)
- (20) SETTY (T.H.V.) WILMAN (H.)
Trans. Farad. Soc. 51 984 (1955)
- (21) BEBCZUCK de CUMINSKY (J.)
Métallurgia 24 605 (1968)
- (22) LEIDHEISER (H.) GWATHMEY (A.T.)
J. Electroch. Soc. 98 225 (1951)
- (23) REDDY (A.K.N.) RAJAGOPALAN (S.R.)
J. Electroanal. Chem. 6 141 (1963)

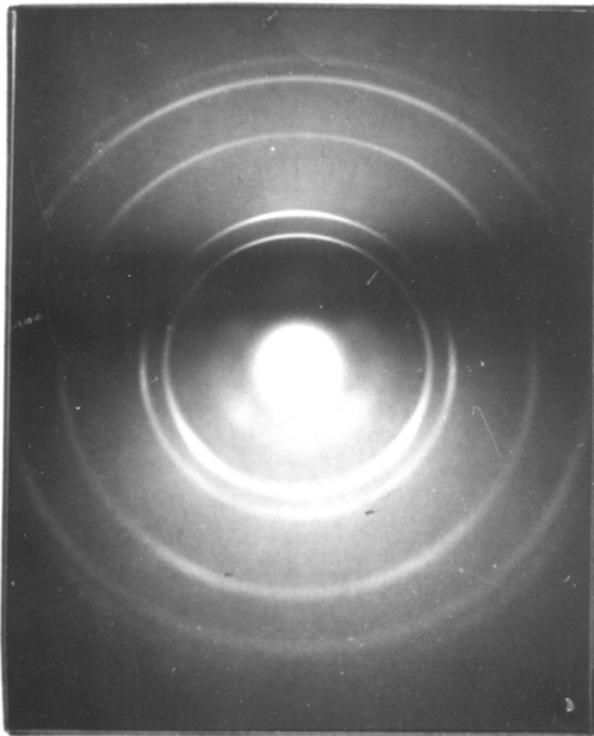
- (24) PANGAROV (N.A.)
J. Electroanal. Chem. 9 70 (1965)
- (25) BANERJEE (B.C.) GOSWAMI (A.)
J. Electroch. Soc. 106 20 (1959)
- (26) BOYER (M.L.) EPELBOIN (I.) KEDDAM (M.)
Métaux, Corros., Ind. 478 I (1965)
- (27) MARRAUD (A.)
Bul. Soc. Fr. Photogrammétrie 7 7 (1965)
- (28) FROMENT (M.) J. Microscopie 3 6I (1964)
- (29) GUINIER (A.)
"Théorie et technique de la Radiocristallographie"
Dunod Paris (1956)
- (30) BARRETT (S.C.)
"Structure des métaux"
Dunod Paris (1957)
- (31) THEVENIN (J.)
Diplôme d'Etudes Supérieures Paris (1967)
- (32) FROMENT (M.) MAURIN (G.) THEVENIN (J.)
C.R. Acad. Sc. 264 1520 (1967)
- (33) FROMENT (M.) MAURIN (G.)
J. Microscopie 7 39 (1968)
- (34) MAURIN (G.) FROMENT (M.)
C.R. Acad. Sc. 263 98I (1966)

- (35) SCHLOTTERER (H.)
Z. Kristallogr. 119 321 (1964)
- (36) FROMENT (M.) GEORGOULIS (C.) WIART (R.)
Bul. Soc. Fr. des Electriciens 48 I (1963)
- (37) CHAUPART (C.)
Diplôme d'Etudes Supérieures Paris (1968)
- (38) FROMENT (M.) MAURIN (G.) THEVENIN (J.)
C.R. Acad. Sc. 266 1125 (1968)
- (39) FROMENT (M.) MAURIN (G.) THEVENIN (J.)
Communication A.V.I.R.E.S. Dijon (1968)
- (40) EPELBOIN (I.) FROMENT (M.)
19th Meeting C.I.T.C.E. Detroit (1968)
Plating (1969) (sous presse)
- (41) CLIFFE (D.R.) FARR (J.P.G.)
J. Electroch. Soc. III 299 (1964)
- (42) HEUSLER (K.E.) KNODLER (R.)
Berichte der Bunsengesellschaft 71 1085 (1967)
- (43) SARD (R.) WEIL (R.)
19th Meeting C.I.T.C.E. Détroit (1968)

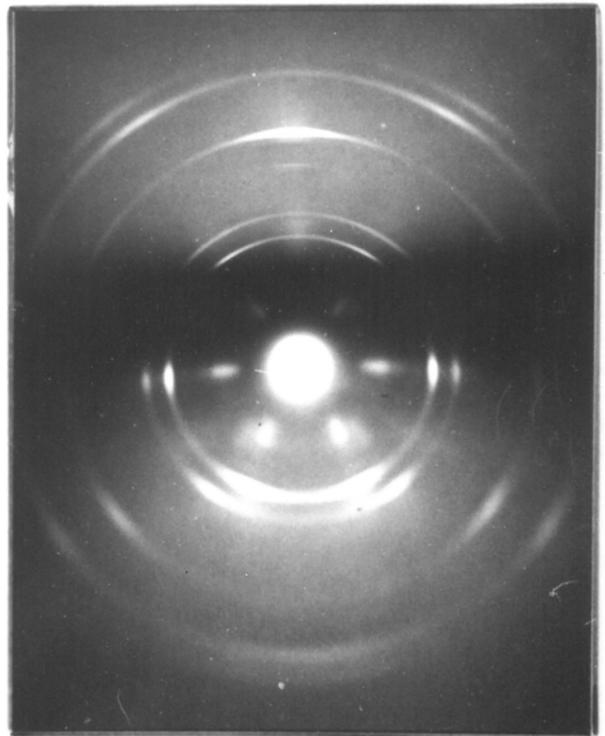
SARD (R.) Thèse de Doctorat (1968)
- (44) DAGUENET (M.) FROMENT (M.) KEDDAM (M.)
J. Microscopie 5 569 (1966)

- (45) INO (S.) J. of the Phys. Soc. of Japan 21 346 (1966)
- (46) GOSWAMI (A.) J. Sc. Ind. Res. 13B 677 (1954)
- (47) HASHIMOTO (K.)
Trans. of Japan Inst. of Metals 6 166 (1965)
- (48) FISCHER (H.)
"Proceedings of Surface 66" Forster-Verlag Zurich (1967)
- (49) WIART (R.)
Oberfläche - Surface 9 213 (1968)
Thèse de Doctorat d'Etat (Paris (1968)
- (50) BERTOCCHI (U.)
Surface Science 9 18 (1968)
- (51) FROMENT (M.) MAURIN (G.) THEVENIN (J.)
J. Microscopie (1969) (sous presse)

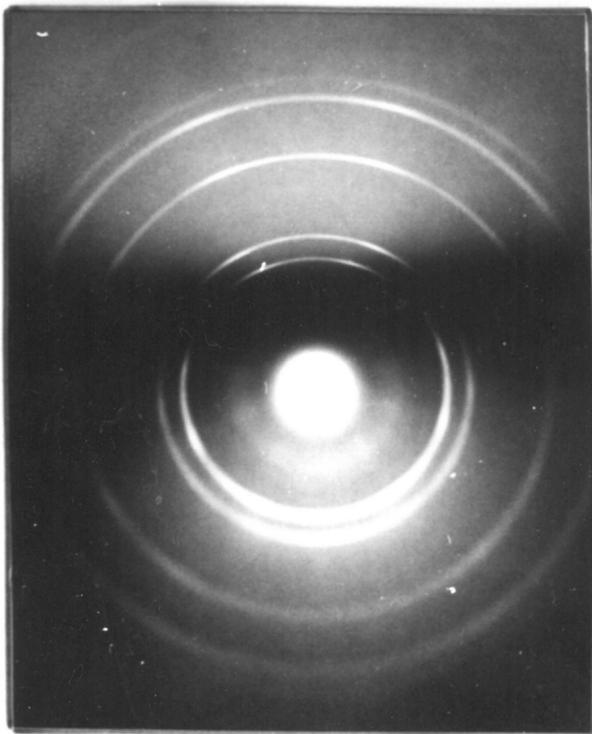
PLANCHE A



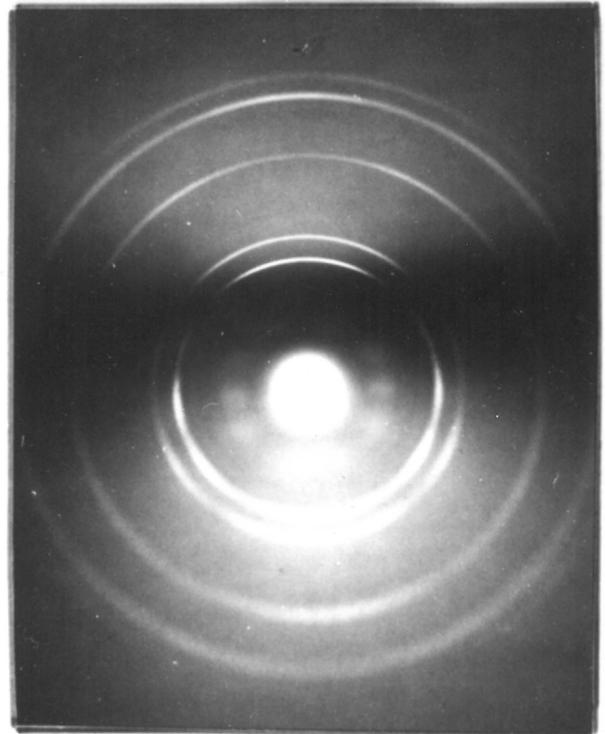
Axe de texture $[100]$



Axe de texture $[110]$

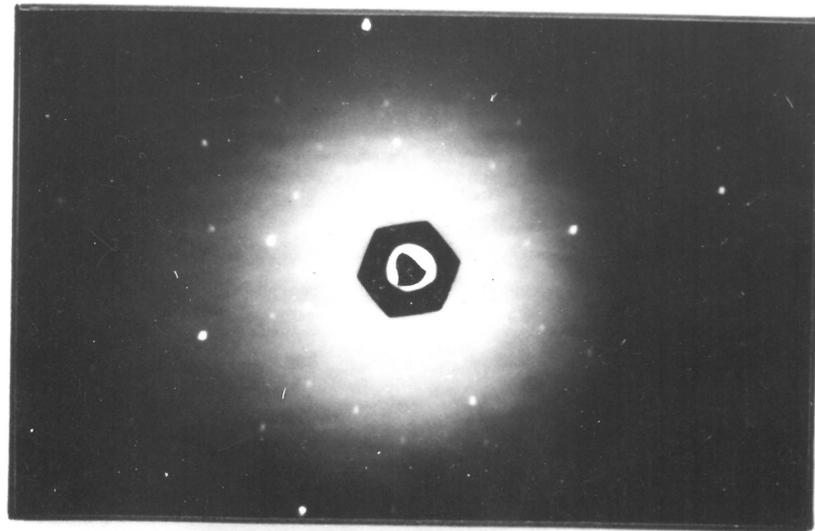


Axe de texture $[210]$

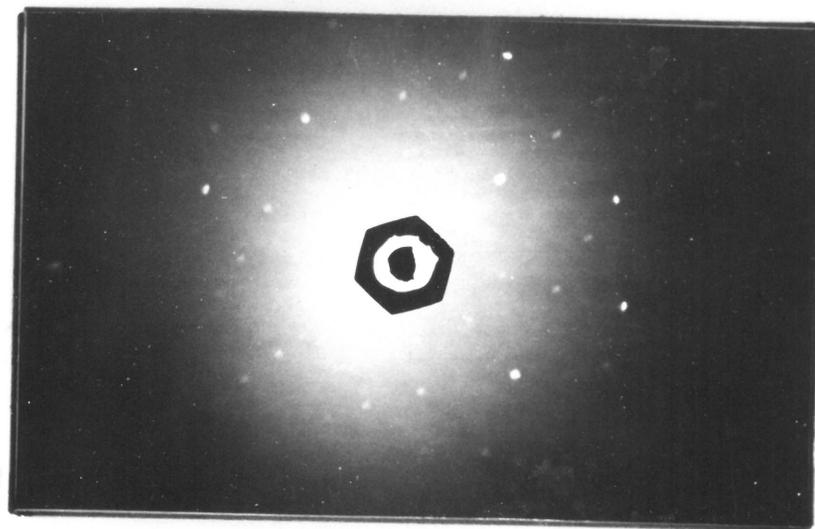


Axe de texture $[211]$

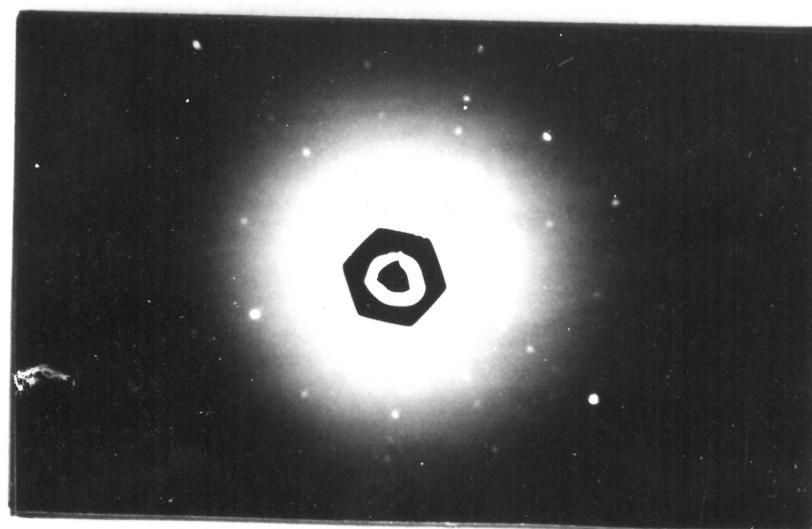
PLANCHE B



(100)



(110)

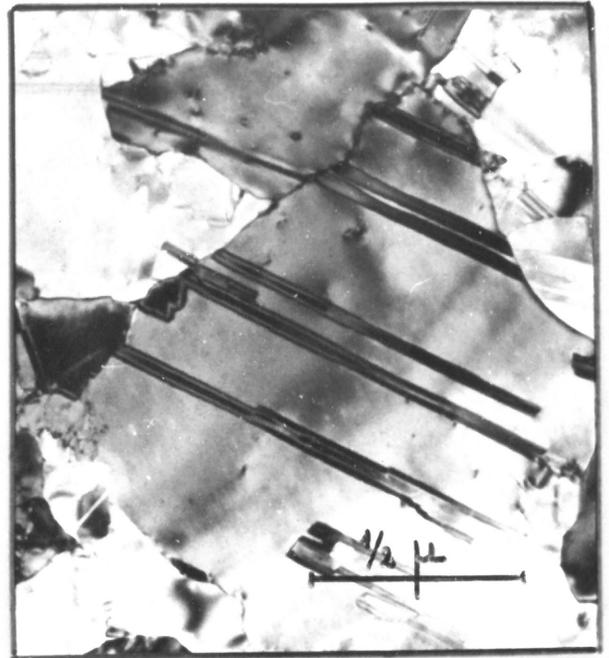


(111)

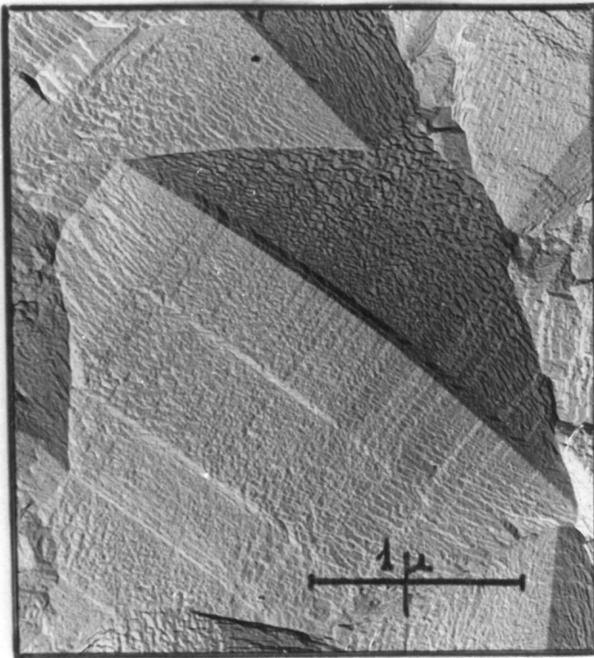
PLANCHE C



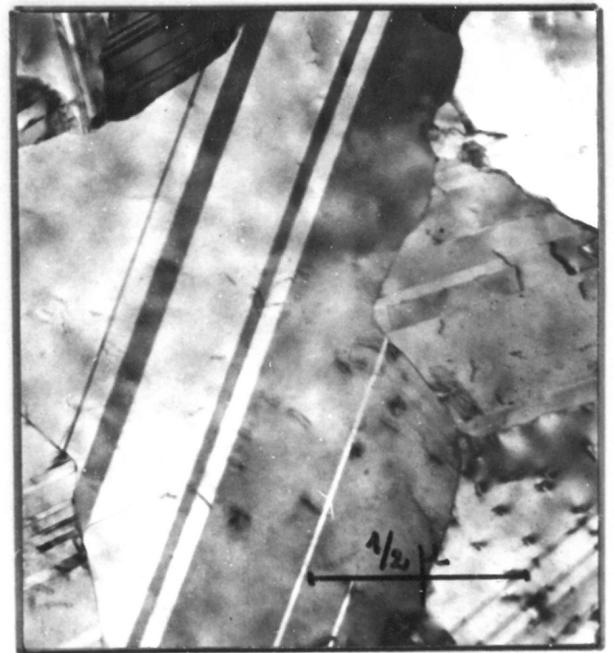
(a) facies [100]



(b) structure [100]

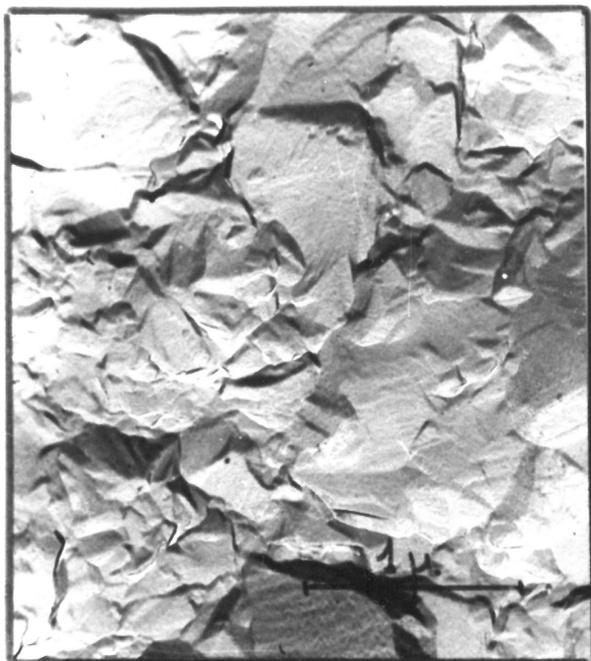


(c) facies [211]



(d) structure [211]

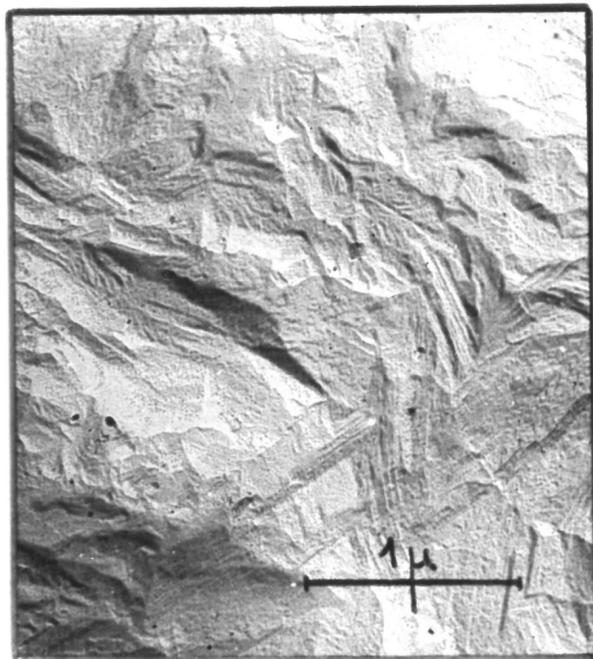
PLANCHE D



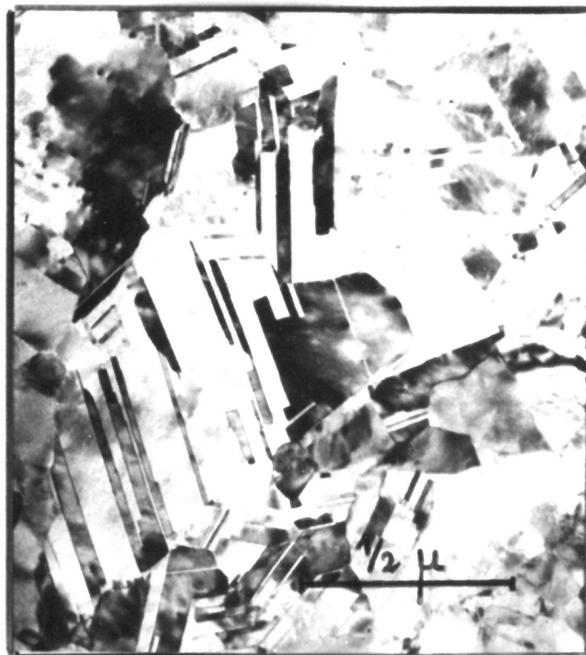
(a) facies $[210]$



(b) structure $[210]$

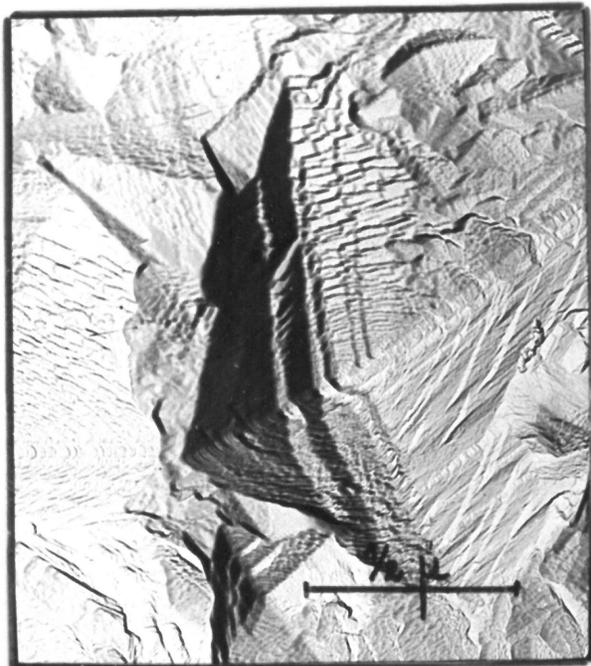


(c) facies $[110]^B$



(b) structure $[110]^B$

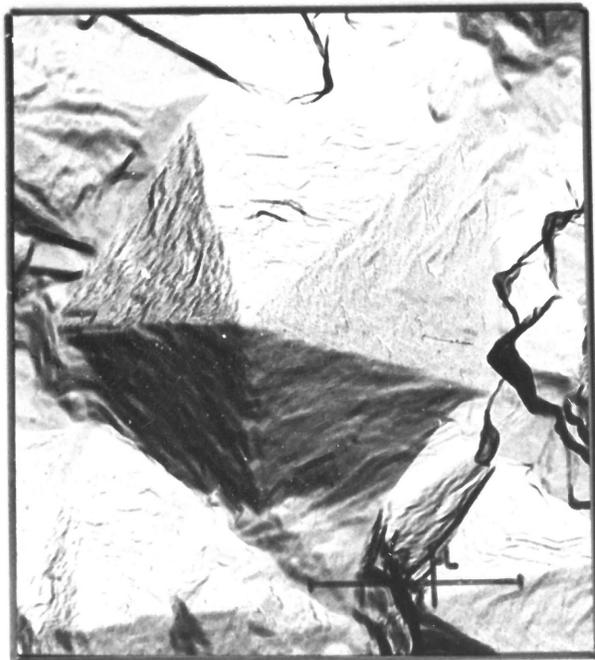
PLANCHE E



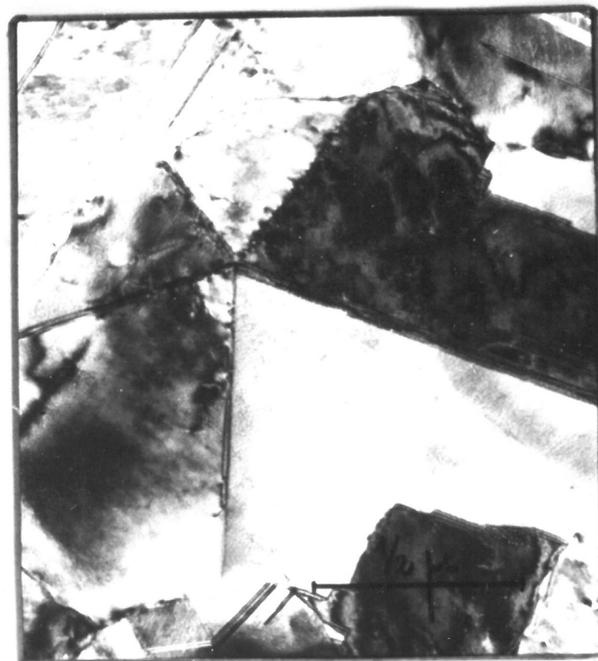
(a) facies $[110]^{A_2}$



(b) structure $[110]^{A_2}$

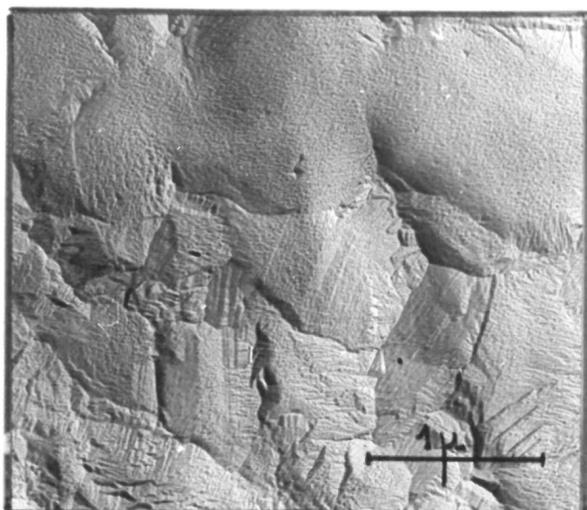


(c) facies $[110]^{A_5}$



(d) structure $[110]^{A_5}$

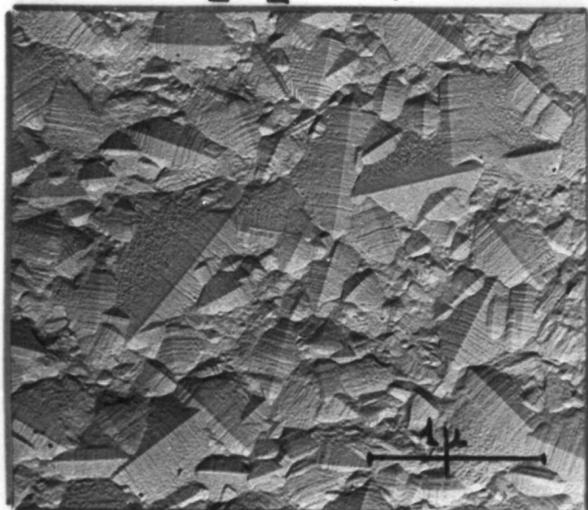
PLANCHE F



(a) facies $[100]$ $C = 0,1 \text{ mM/l}$



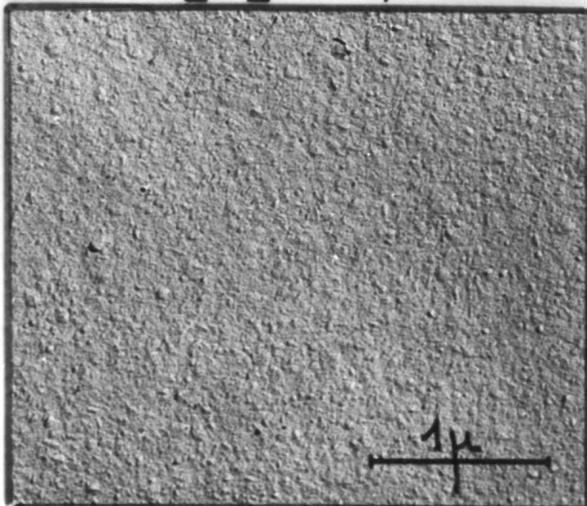
(b) structure $[100]$ $C = 0,1 \text{ mM/l}$



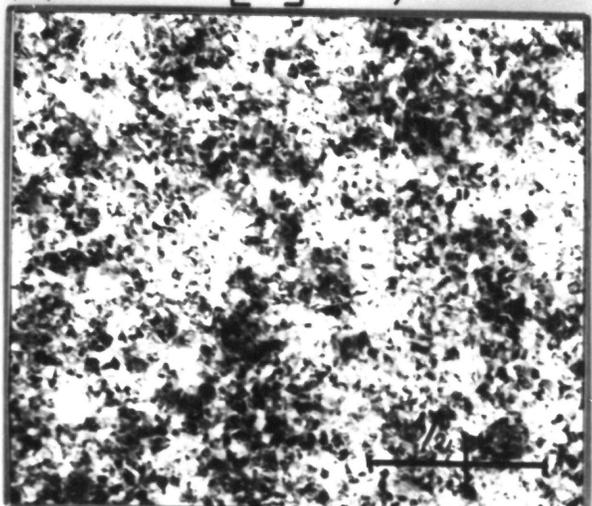
(c) facies $[211]$ $C = 0,25 \text{ mM/l}$



(d) structure $[211]$ $C = 0,25 \text{ mM/l}$

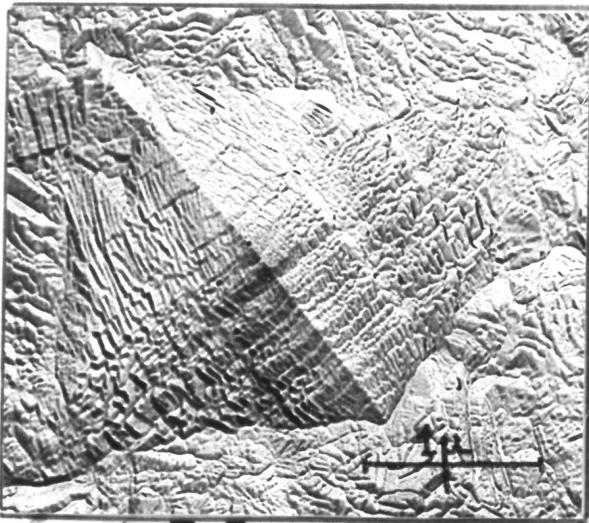


(e) facies $[311]$ $C = 6 \text{ mM/l}$

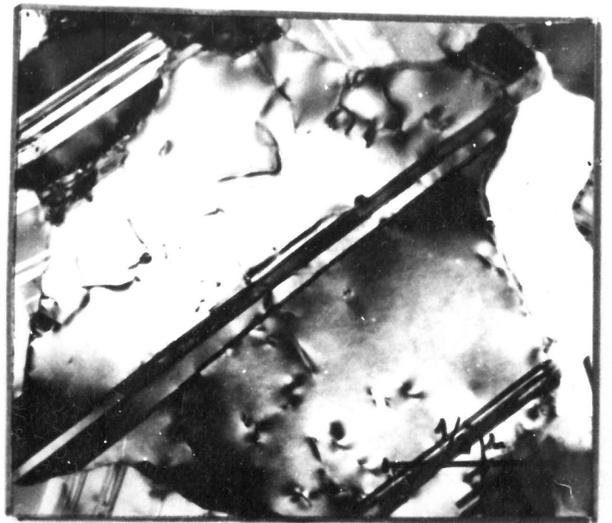


(f) structure $[311]$ $C = 6 \text{ mM/l}$

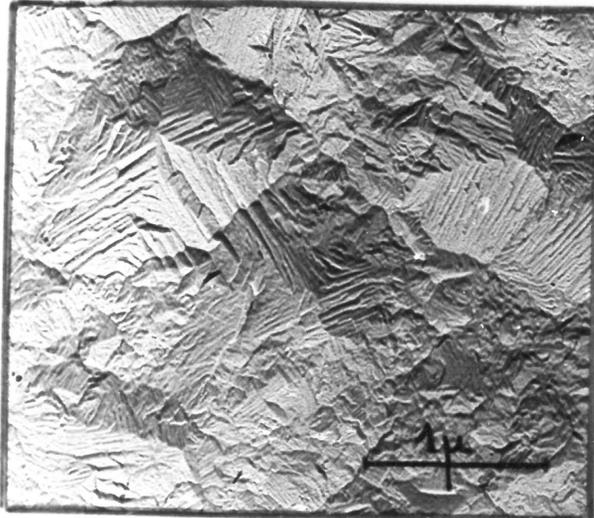
PLANCHE G



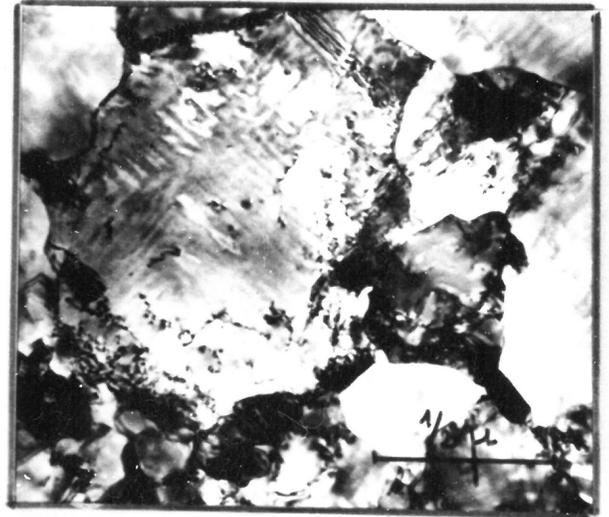
(a) facies $[211]$ $C = 1 \text{ m M} / \ell$



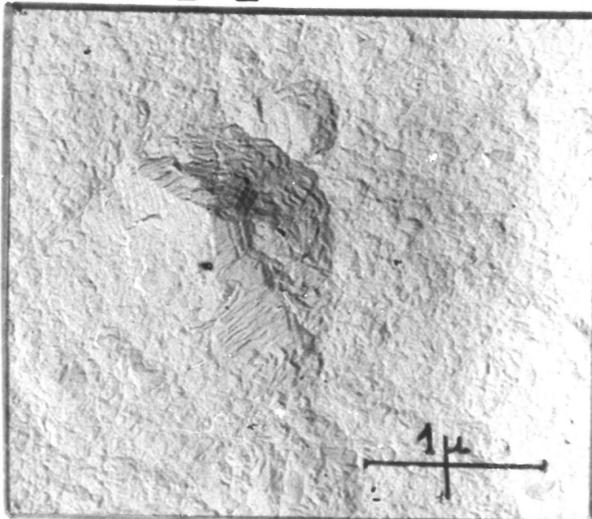
(b) structure $[211]$ $C = 1 \text{ m M} / \ell$



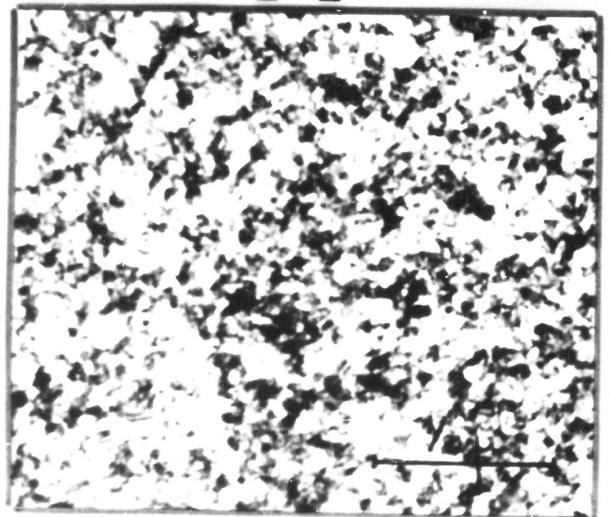
(c) facies $[100]$ $C = 1 \text{ m M} / \ell$



(d) structure $[100]$ $C = 1 \text{ m M} / \ell$

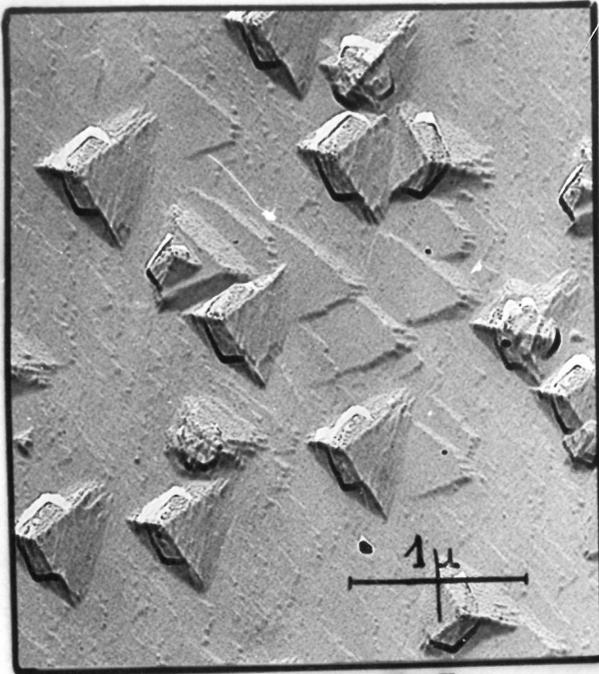


(e) facies $[100]$ $C = 6 \text{ m M} / \ell$

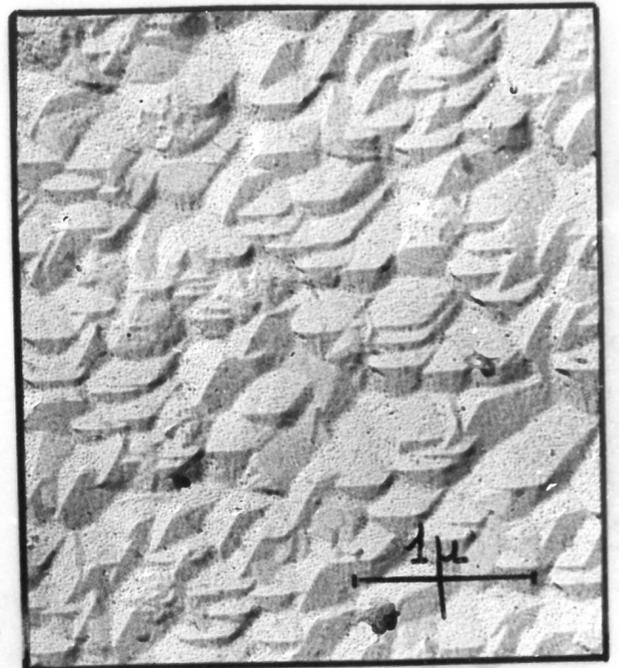


(f) structure $[100]$ $C = 6 \text{ m M} / \ell$

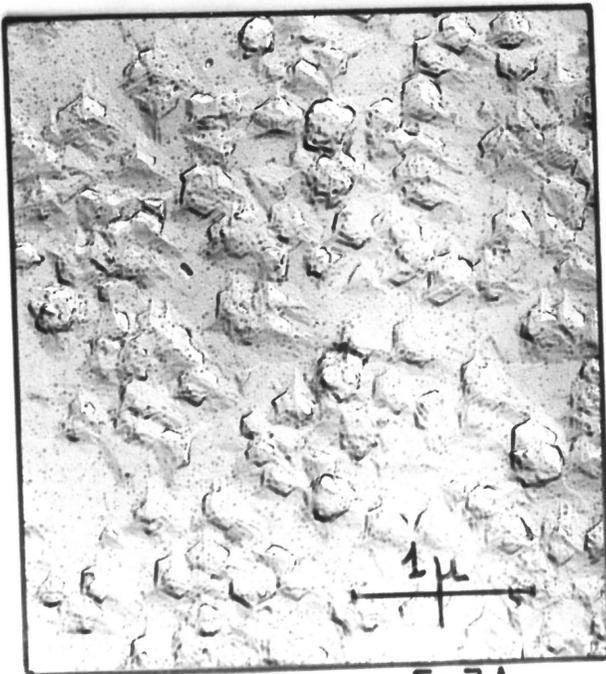
PLANCHE H



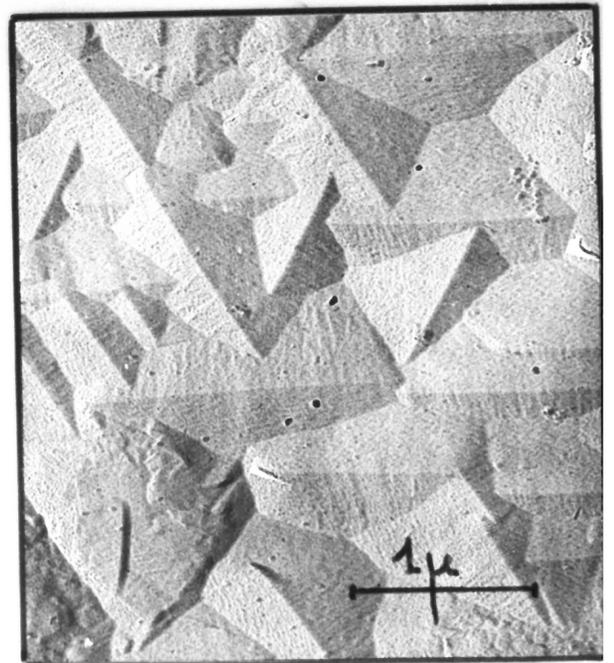
(a) plan (111) - texture $[2\bar{1}\bar{1}]$
épaisseur $0,5\ \mu$



(b) plan (111) - texture $[\bar{1}00]$
épaisseur $0,75\ \mu$

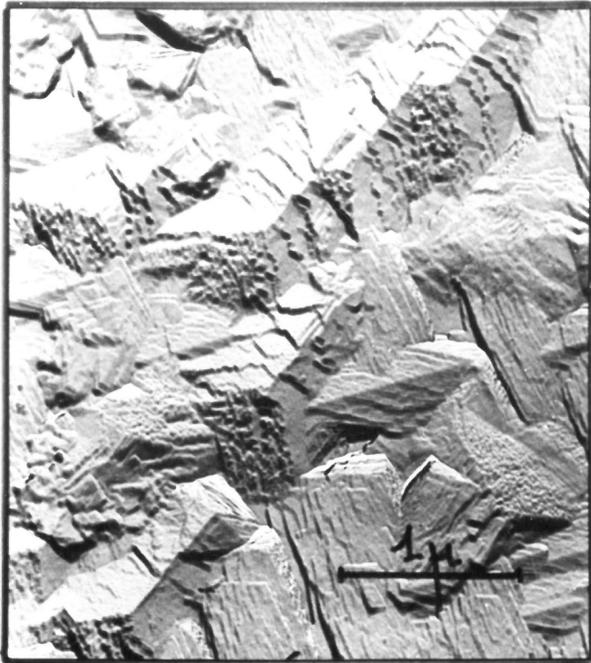


(c) plan (111) - texture $[\bar{1}10]A$
épaisseur $1\ \mu$

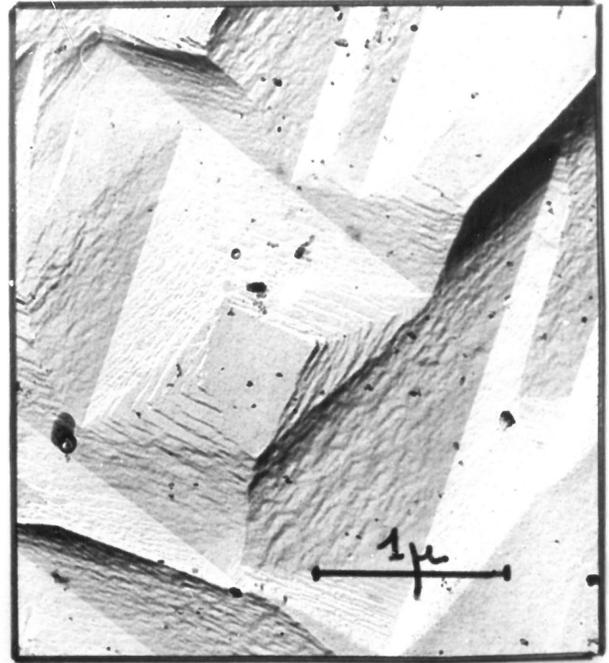


(d) plan (111) - texture $[\bar{1}10]B$
épaisseur $2\ \mu$

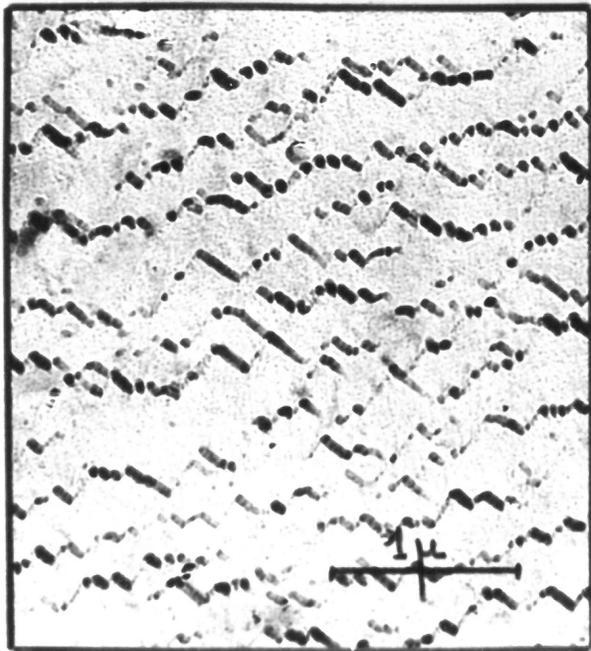
PLANCHE I



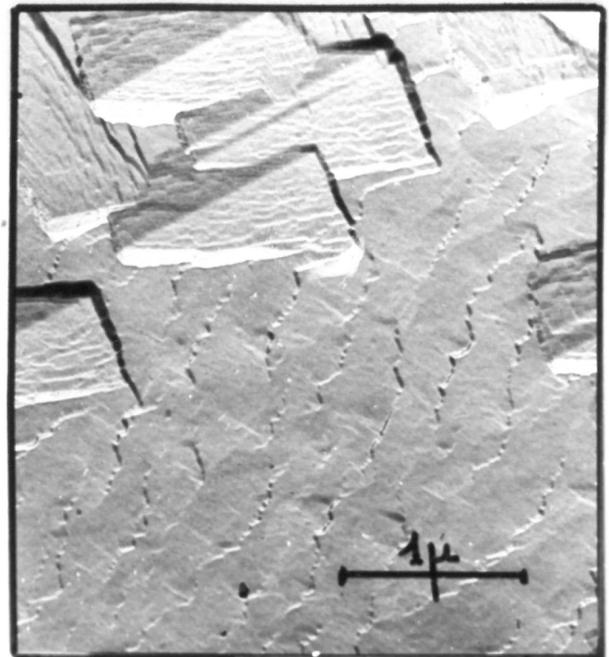
(a) plan (110) - texture $[21\bar{1}]$
épaisseur 2μ



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

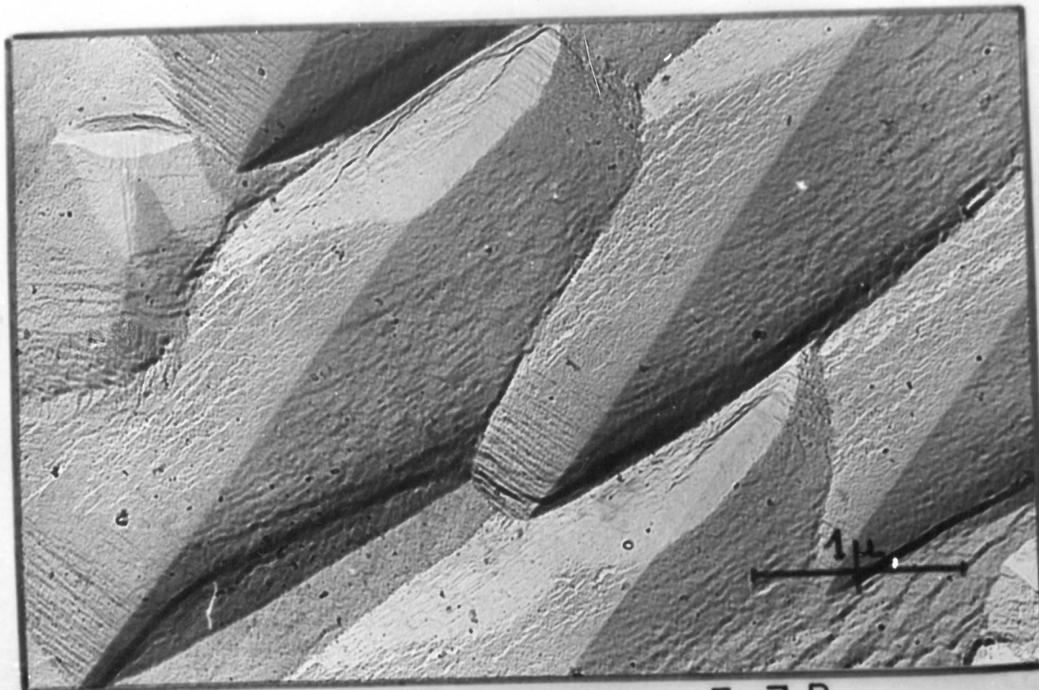


(c) plan (110) - texture $[110]^A$
épaisseur 2μ



(d) plan (110) - texture $[110]^A$
épaisseur 5μ

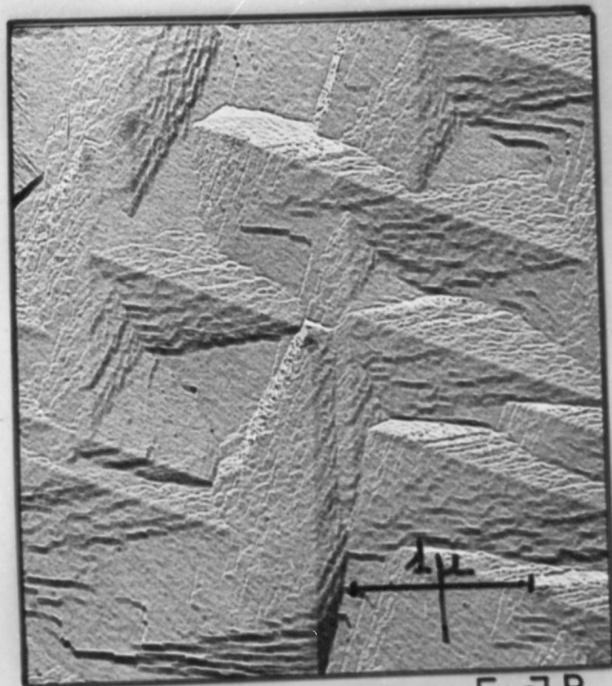
PLANCHE J



(a) plan (110) - texture $[110]B$
épaisseur 30μ

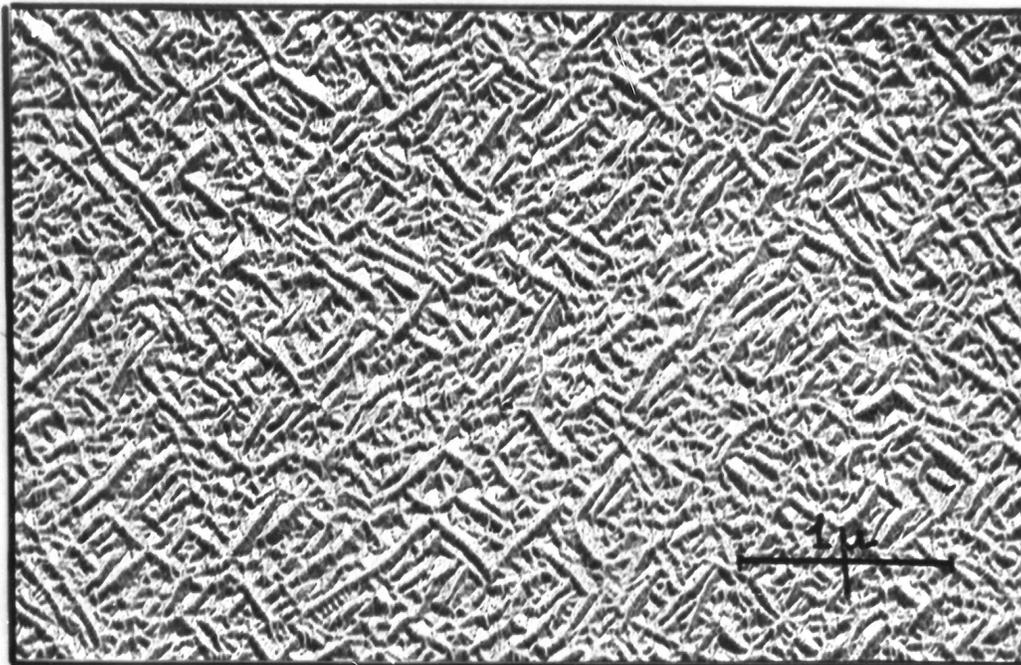


(b) plan (110) - texture $[110]B$
épaisseur 20μ

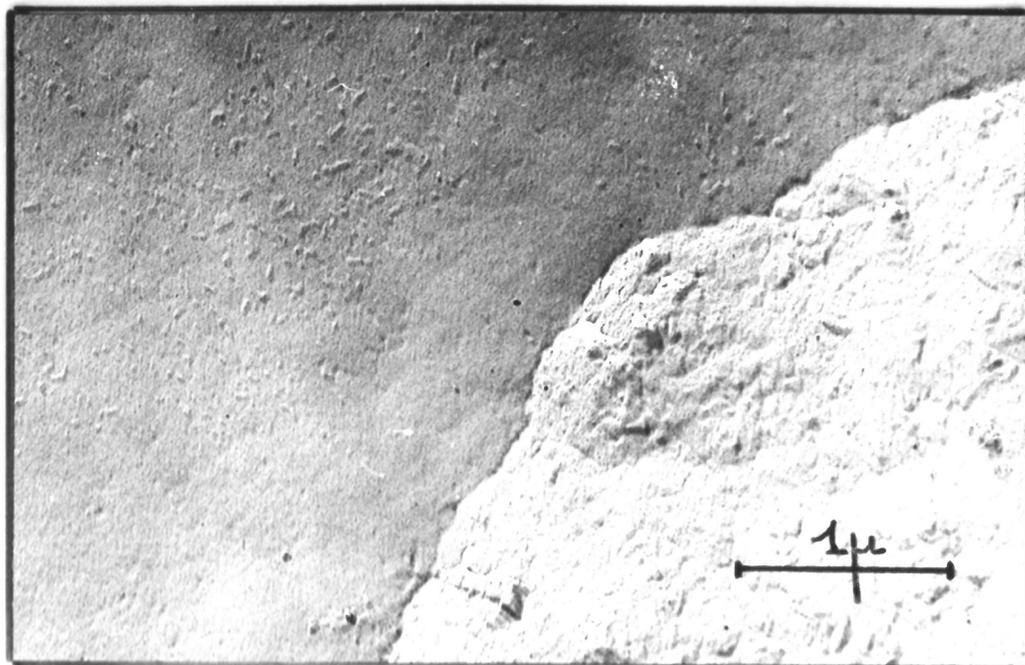


(c) plan (110) - texture $[110]B$
épaisseur 45μ

PLANCHE K

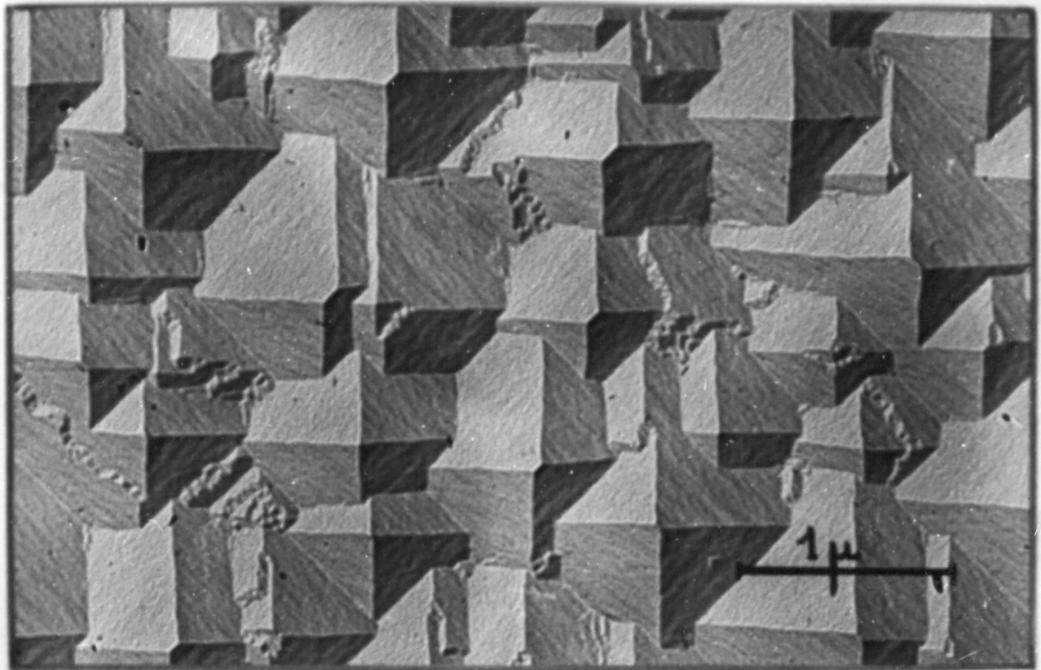


(a) plan (100) - texture $[11\bar{0}]$ A .
épaisseur 2μ

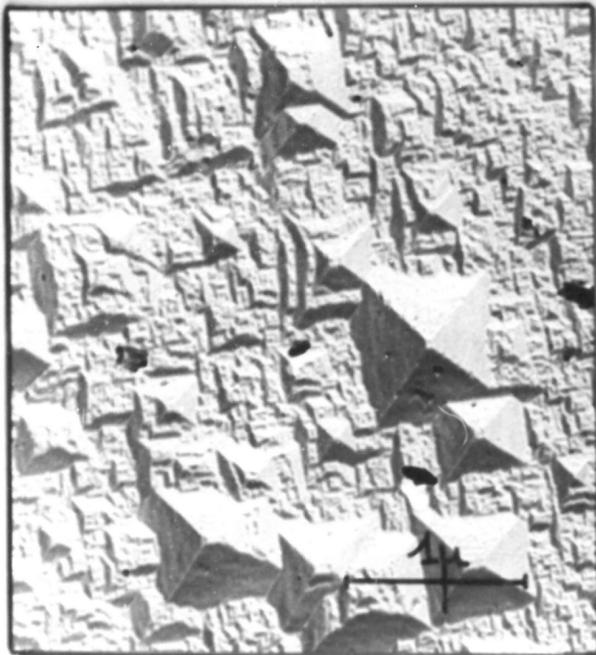


(b) plan (100) - texture $[11\bar{0}]$ B
épaisseur 20μ

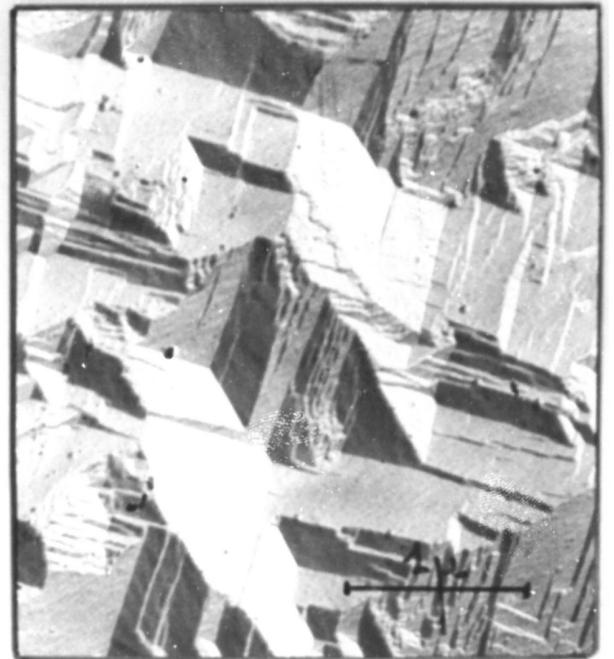
PLANCHE L



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

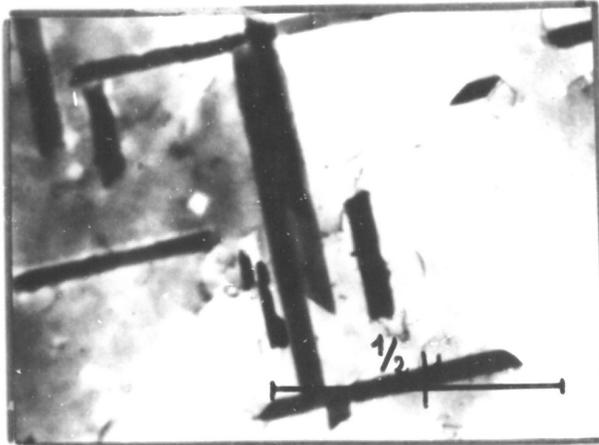


(b) plan (100) - texture $[100]$
épaisseur 35 μ

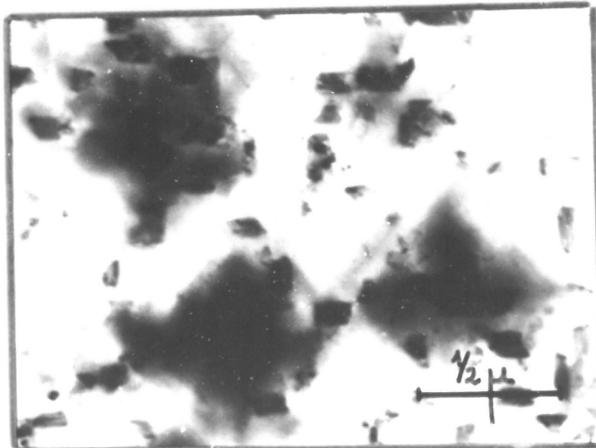


(c) plan (100) - texture $[100]$
épaisseur 65 μ

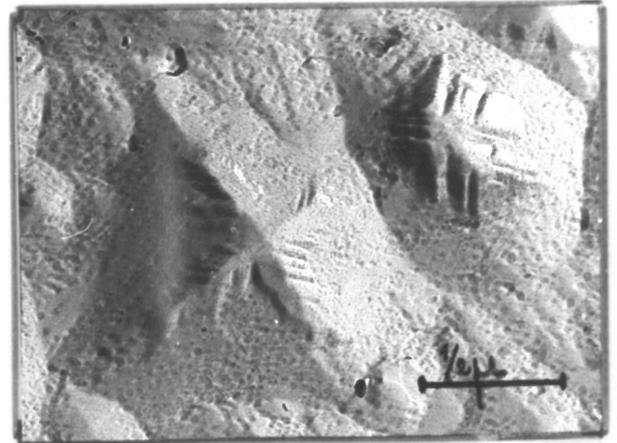
PLANCHE M



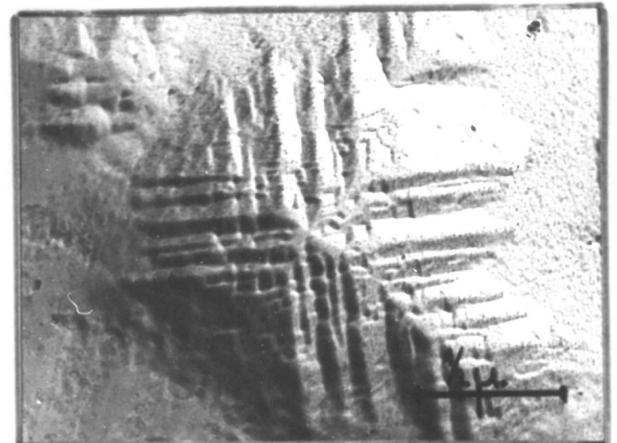
(α) micromacules



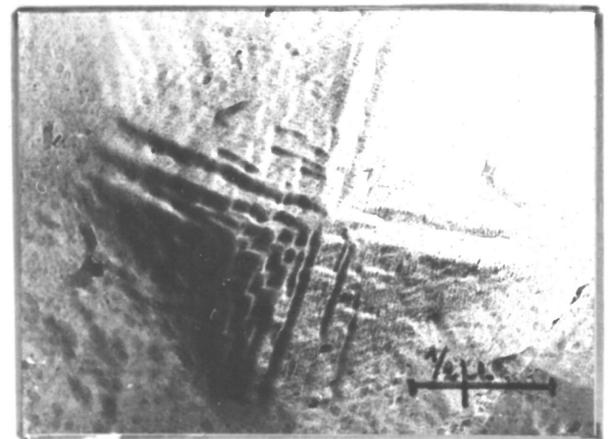
(β) croissance sur micromacules



(a) attaque anodique. phase (1)

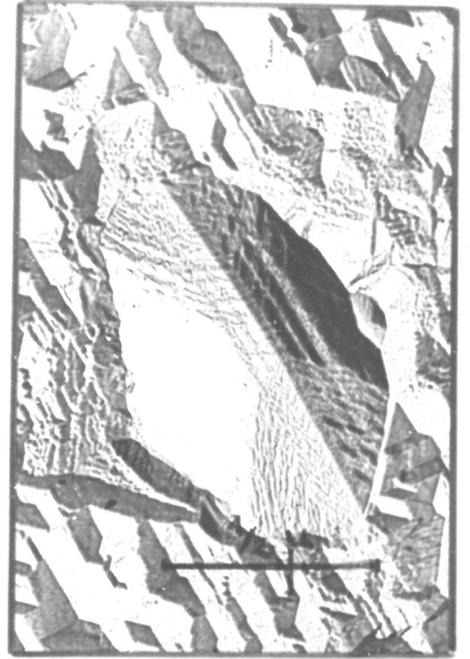
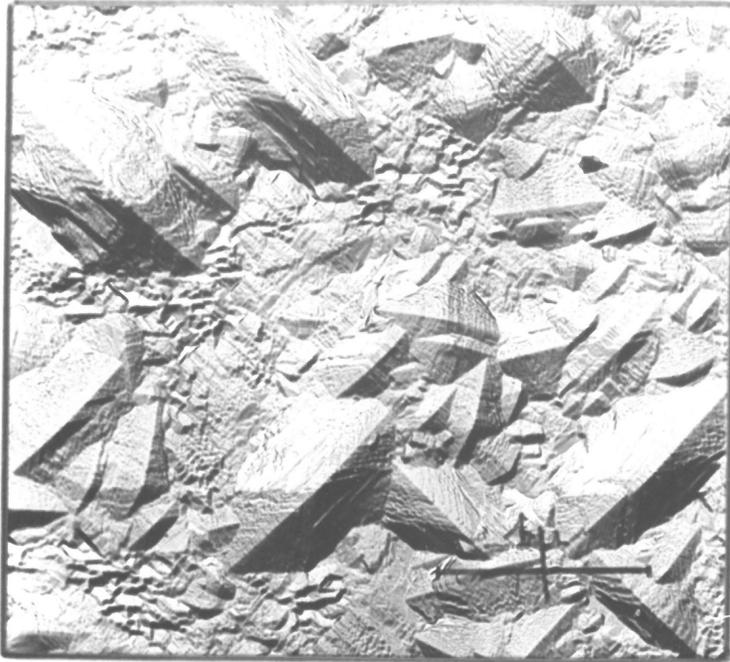


(b) attaque anodique. phase (2)



(c) attaque anodique. phase (3)

PLANCHE N



(a) plan (100) - texture [21]
épaisseur 15 μ

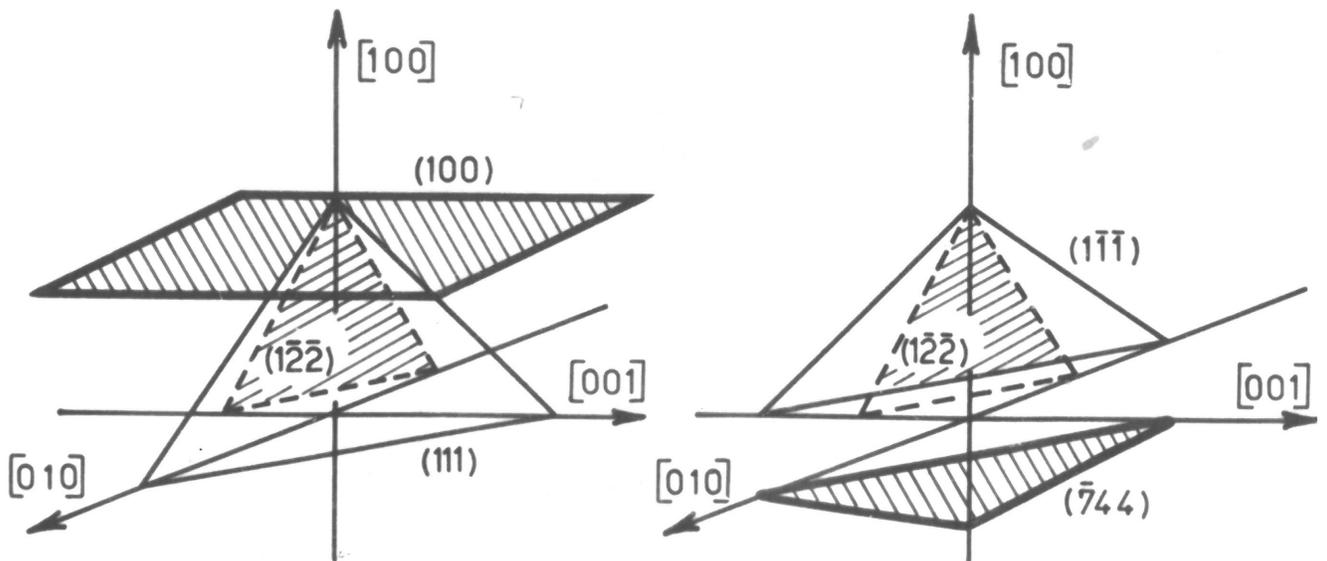
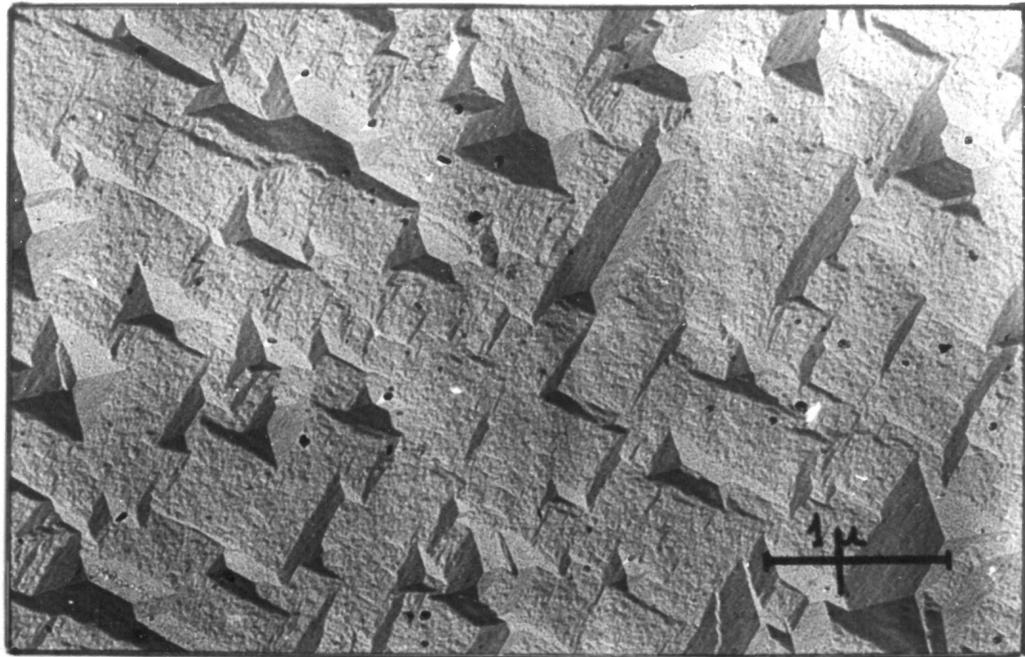


FIG.10

PLANCHE 0



Butyne_2 diol 1_4 (a) plan (100) _ texture [100]
concentration : 1mM/l _ épaisseur : 15 μ

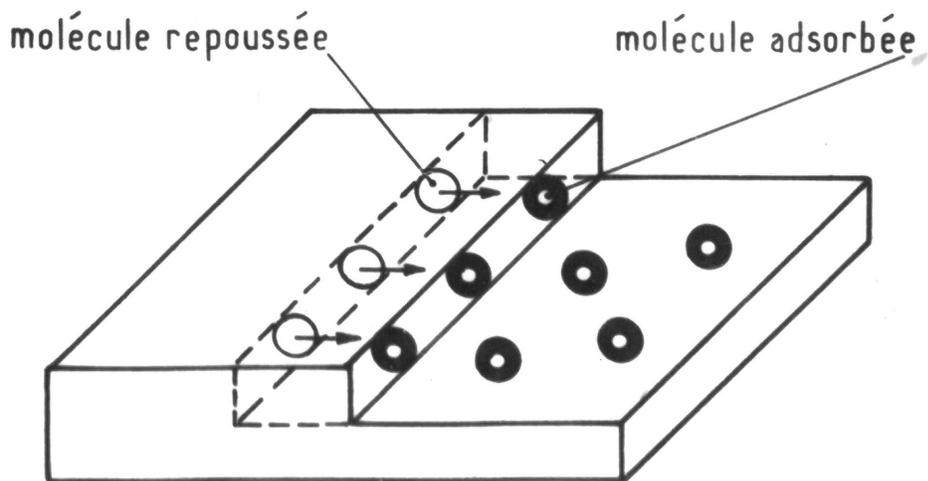
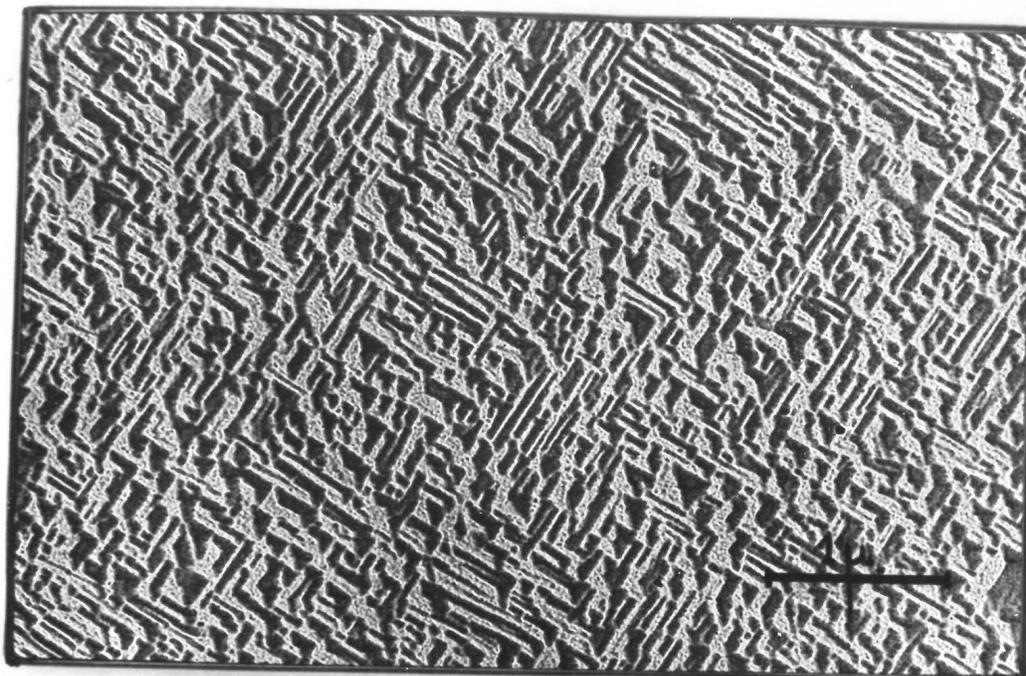


FIG. 11

PLANCHE P



Benzène Sulfonate de Sodium (a) plan (100) - texture [100]
concentration: 1mM/l - épaisseur : 10 μ

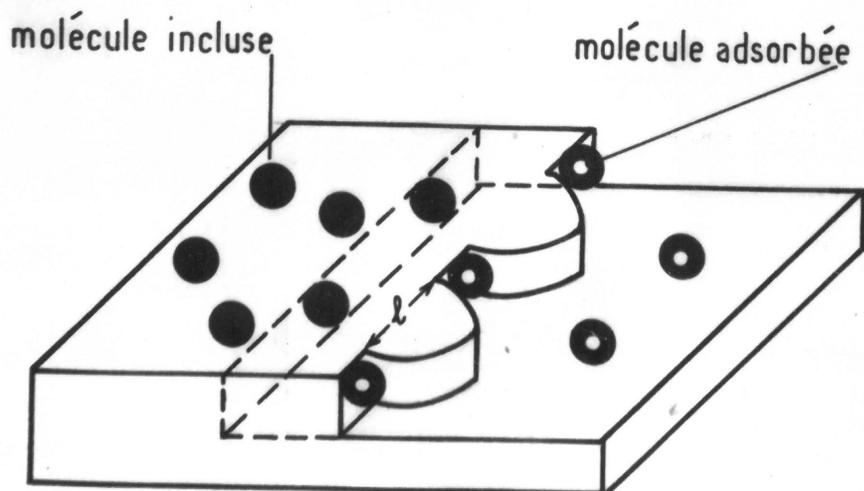


FIG.12