



HAL
open science

Croissance homoépitaxique des dépôts électrolytiques de nickel : application à l'étude de l'influence de quelques adjuvants organiques sur le processus d'électrocristallisation

Jacques G. Thévenin

► To cite this version:

Jacques G. Thévenin. Croissance homoépitaxique des dépôts électrolytiques de nickel : application à l'étude de l'influence de quelques adjuvants organiques sur le processus d'électrocristallisation. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1974. Français. NNT: . tel-04885331

HAL Id: tel-04885331

<https://hal.science/tel-04885331v1>

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

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. A0. 10542

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES
présentée

à l'UNIVERSITE de PARIS VI

par
Jacques G. THEVENIN

pour obtenir
le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la Thèse :

CROISSANCE HOMOEPITAXIQUE DES DEPOTS
ELECTROLYTIQUES DE NICKEL. APPLICATION A L'ETUDE DE
L'INFLUENCE DE QUELQUES ADJUVANTS ORGANIQUES SUR LE
PROCESSUS D'ELECTROCRISTALLISATION.

Soutenue le 04/11/1974 devant la Commission d'Examen

Composée de MM.	A. AUTHIER	Président
	P. BARUCH	Examineur
	J. EPELBOIN	"
	M. FROMENT	"
	M. GILLET	"

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université de Paris VI.

Je prie Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche, de bien vouloir accepter mes plus sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son Laboratoire et pour l'intérêt qu'il a pris à mon travail.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui après m'avoir proposé ce sujet, m'a constamment guidé et encouragé tout au long de mes recherches.

Je suis heureux de remercier Monsieur B. JOUFFREY, Directeur du Laboratoire d'Optique Electronique du C.N.R.S. à Toulouse, qui a mis obligeamment à ma disposition le Microscope Electronique de 1 Million de Volts.

Je remercie tous les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apporté et la sympathie dont ils m'ont entouré.

En particulier, je remercie Monsieur G. MAURIN qui m'a initié aux techniques d'étude de la morphologie des dépôts électrolytiques, et Monsieur R. WIART qui m'a initié aux méthodes d'étude de la cinétique électrochimique.

Je remercie également Madame A. HUGOT-LEGOFF et Monsieur J. AMBLARD dont j'ai apprécié les suggestions au cours de la rédaction du manuscrit.

Je suis profondément gré à Mademoiselle C. CHAUPART et à Madame R. SCHWARCZ dont les travaux ont facilité la préparation de ma Thèse.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support informed decision-making.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in data management and analysis. It discusses how modern software solutions can streamline data collection, storage, and reporting, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and privacy. It provides strategies to mitigate these risks and ensure that data is handled responsibly and in compliance with relevant regulations.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that data management practices remain effective and up-to-date.

6. The sixth part of the document provides a detailed overview of the data collection process, including the identification of data sources, the design of data collection instruments, and the implementation of data collection procedures.

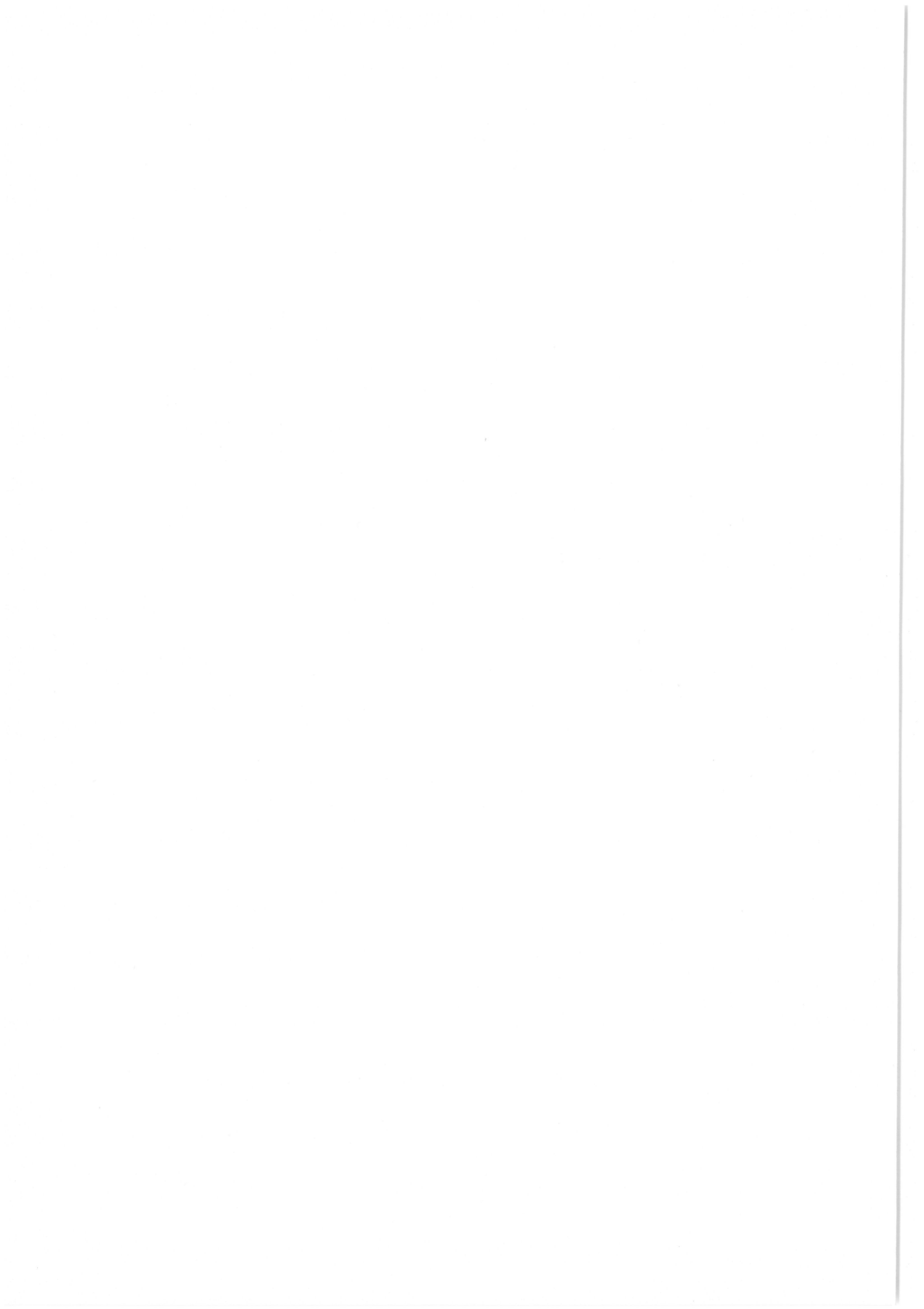
7. The seventh part of the document discusses the various methods used for data analysis, such as descriptive statistics, inferential statistics, and regression analysis. It explains how these methods are used to interpret the data and draw meaningful conclusions.

8. The eighth part of the document focuses on the importance of data visualization in presenting the results of data analysis. It discusses various visualization techniques, such as bar charts, line graphs, and pie charts, and their effectiveness in communicating complex data.

9. The ninth part of the document provides a comprehensive overview of the data management process, from data collection to data analysis and reporting. It emphasizes the need for a systematic and organized approach to ensure the integrity and reliability of the data.

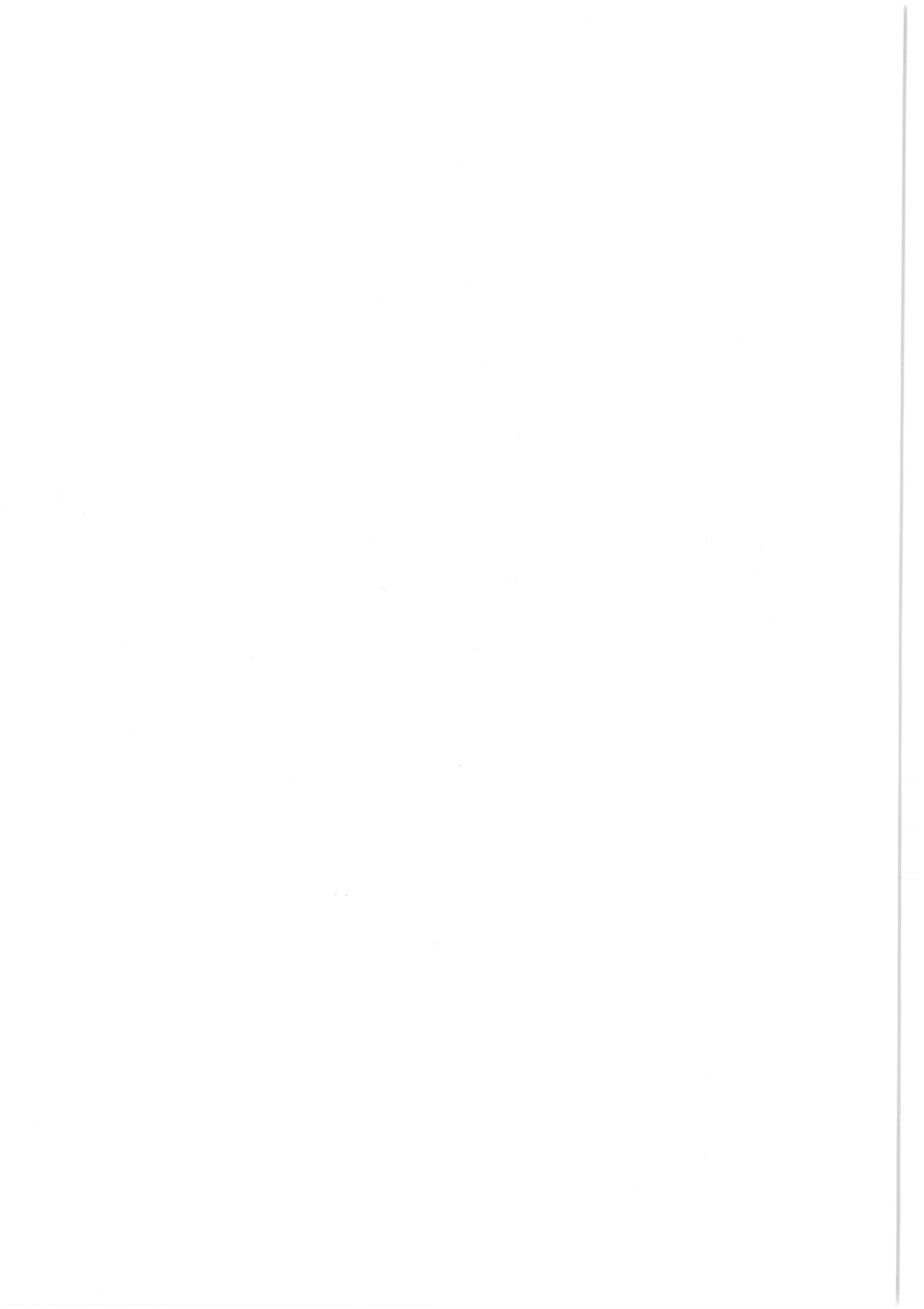
A mon Epouse

A mes Parents



"Je vous avoue ...
que j'ai cru en deviner quelque chose,
et que je n'ai pas entendu le reste."

l'Ingénu VOLTAIRE



P L A N D E L A T H E S E

INTRODUCTION	I
premier chapitre :	
EXAMEN DE LA LITTERATURE	
POSITION DU PROBLEME	4
deuxième chapitre :	
CONDITIONS EXPERIMENTALES	10
I) Les substrats monocristallins de nickel	11
1) l'orientation et la perfection des monocristaux	11
2) le polissage des substrats monocristallins	13
II) La préparation des dépôts électrolytiques de nickel	15
1) la solution d'électrolyse	15
2) la cellule et le contrôle des conditions d'électrolyse	17
3) les paramètres essentiels de l'électrocristallisation	19
4) les adjuvants organiques	21
troisième chapitre :	
METHODE ORIGINALE D'ETUDE DE LA MORPHOGENESE DES DEPOTS HOMOEPITAXIQUES	23
I) Etude du faciès des dépôts homoépitaxiaux	25
1) la technique de la double réplique plastique carbone	25
2) l'évaluation des hauteurs de croissance caractéristiques	26
II) Etude de la structure des dépôts homoépitaxiaux	27
1) les techniques du sciage et du découpage électrolytiques	28
2) les techniques du polissage et de l'amincissement électrolytiques	29

quatrième chapitre :

LA CROISSANCE HOMOEPITAXIQUE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL	31
A) Etude de la croissance des cristallites tridimensionnels	32
B) Etude des hauteurs de croissance caractéristiques	36
C) Etude de la morphogénèse des figures de croissance	37
D) Discussion des résultats expérimentaux sur le phénomène de croissance homoépitaxique	44

cinquième chapitre :

INFLUENCE DES ADJUVANTS ORGANIQUES SUR LA CROISSANCE HOMOEPITAXIQUE DU NICKEL	48
A) Influence des adjuvants organiques sur la formation des cristallites tridimensionnels	49
B) Influence des adjuvants organiques sur les hauteurs de croissance épitaxique	51
C) Influence des adjuvants organiques sur la morphogénèse des figures de croissance	53
D) Discussion des résultats expérimentaux sur le phénomène d'adsorption préférentielle	55
CONCLUSION	61
BIBLIOGRAPHIE	63

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

Dans une recherche sur les mécanismes fondamentaux de l'électrocristallisation, la simplicité relative des dépôts monocristallins épitaxiaux est d'un grand intérêt. En particulier, les effets anisotropiques de l'adsorption de certaines molécules organiques sont plus facilement étudiés sur des plans d'indices simples. Cependant, la croissance monocristalline épitaxiale des dépôts électrolytiques est une phase transitoire qui dégénère rapidement pour laisser place dans les conditions stationnaires à la croissance polycristalline texturée. Cette évolution inévitable de la morphologie des dépôts électrolytiques, qui reste encore mal expliquée, rend souvent difficile la mise en évidence d'une éventuelle adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans de grande densité atomique.

Dans le cas de l'électrocristallisation du nickel, la présence d'adjuvants organiques dans l'électrolyte modifie considérablement les caractéristiques structurales de ces dépôts électrolytiques. L'étude des dépôts polycristallins texturés ayant montré des effets spécifiques des molécules organiques sur la taille, le faciès et l'orientation des cristallites, nous allons donc étudier l'influence de ces mêmes molécules sur la nucléation, la croissance et la dégénérescence des dépôts monocristallins épitaxiaux de nickel.

Pour dégager des conclusions plus rigoureuses, nous avons utilisé des substrats monocristallins de nickel susceptibles de ne pas provoquer de perturbations supplémentaires dans le mécanisme de croissance des dépôts électrolytiques de nickel. Ensuite, afin de déceler tous les effets anisotropiques dus à l'adsorption des molécules organiques, nous avons fait une étude approfondie des différents stades de croissance de ces dépôts homoépitaxiaux

de nickel. Cette étude systématique nous a conduit à mettre au point pour l'examen de leur morphogénèse, une étude originale faisant appel à des techniques de répliques de surface par double empreinte plastique-carbone et de lames minces par sciage et amincissement électrolytiques d'échantillons monocristallins.

Dans le premier chapitre, nous présentons les travaux récents sur la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques afin de déterminer les conditions expérimentales les plus adaptées pour étudier le phénomène d'adsorption des molécules organiques.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la méthode de préparation des dépôts de nickel à partir d'une solution de type Watts sur différents monocristaux de nickel. Nous justifions également le choix des adjuvants organiques et des conditions d'électrolyse à partir de travaux antérieurs.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les techniques qui nous ont permis d'étudier la morphologie des dépôts homo-épitaxiaux de nickel, et en particulier nous présentons la méthode utilisée pour observer par transmission la structure des dépôts monocristallins en fonction de leur épaisseur.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons les caractéristiques de la croissance des dépôts homoépitaxiaux de nickel préparés en l'absence de tout adjuvant organique. Nous examinerons successivement la nucléation et la cinétique de croissance des dépôts sur des lames monocristallines, la morphogénèse des figures de croissance et leur dégénérescence sur des dépôts épitaxiaux de grande épaisseur. Nous discuterons ensuite du phénomène de croissance monocristalline des dépôts électrolytiques.

Dans le cinquième chapitre, nous examinerons les modifications apportées par quelques adjuvants organiques sur la croissance des dépôts homoépitaxiaux de nickel. Nous étudierons les effets de l'adsorption aussi bien sur la nucléation des dépôts minces que sur la morphologie des dépôts épais. A l'aide de l'ensemble des résultats expérimentaux, nous discuterons enfin du phénomène d'adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans d'indices simples lors du processus d'électrocristallisation.



premier chapitre

EXAMEN DE LA LITTERATURE

POSITION DU PROBLEME

Lors de l'électrocristallisation de nombreux métaux, la présence d'adjuvants organiques dans l'électrolyte perturbe profondément les caractéristiques morphologiques des dépôts électrolytiques. Ces molécules organiques agissent très probablement par adsorption sur la surface métallique. BOCKRIS et RAZUMNEY (1967). Une concentration moléculaire bien plus faible que celle des ions métalliques suffit souvent à contrôler le faciès et la structure des dépôts électrolytiques. Aussi, de nombreux auteurs supposent que l'adsorption a lieu préférentiellement sur des sites privilégiés : par exemple, sur des gradins en bloquant la croissance de couches dans certaines directions cristallographiques ou bien sur des plans en modifiant leur cinétique de croissance jusqu'à les faire disparaître au profit de nouveaux plans. Cependant, les travaux de la littérature n'ont apporté aucune preuve expérimentale convaincante sur un éventuel phénomène d'adsorption préférentielle des molécules organiques FISCHER (1973).

Avant de poursuivre cette étude bibliographique, nous devons remarquer la complexité extrême du processus d'électrocristallisation. En effet, des difficultés apparaissent du fait

de la nécessité d'un transfert de charge des ions métalliques plus ou moins entourés de molécules d'eau ou de molécules organiques. Aussi, les étapes conduisant à la transformation d'un cation en un atome inclus dans le métal restent difficiles à déterminer. CONWAY et BOCKRIS (1961) admettent que les cations puissent être adsorbés sur la surface cathodique et être déchargés après diffusion vers des sites de croissance favorables. De plus, le transfert de charge des ions de valence supérieure à l'unité ne peut s'effectuer de façon simple en une seule étape étant donnée la grande énergie d'activation requise. Des étapes intermédiaires sont alors possibles comme la formation transitoire d'un ion monovalent ou d'un hydroxyde pouvant être adsorbé. Par l'analyse du caractère inductif des diagrammes d'impédances WIART (1968) a montré que, dans le cas du nickel, la réaction de transfert se fait au moins en deux étapes, l'espèce consommée à l'électrode étant NiOH adsorbé. Des molécules organiques adsorbées sur la surface cathodique peuvent évidemment perturber le déroulement du processus en limitant la diffusion des espèces adsorbées et en modifiant l'énergie d'activation du transfert de charge. Cet effet inhibiteur est mis en évidence par le décalage vers des valeurs plus négatives de la tension cathodique pour une densité de courant déterminée ainsi que par une importance plus grande du caractère inductif de l'impédance d'électrode. Cependant ces effets ne semblent pas liés à la construction du réseau métallique si bien que la nature et l'orientation du substrat monocristallin ou polycristallin ne modifient pas le tracé des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance. Ces méthodes de cinétique électrochimique en l'état actuel des connaissances ne peuvent donc révéler une adsorption préférentielle des molécules sur certains plans de grande densité atomique.

L'étude de la morphologie des dépôts électrolytiques, peut seule, par conséquent, apporter des renseignements sur les effets provoqués par les adjuvants organiques pendant l'électrocristallisation. Dans le cas des dépôts polycristallins et texturés,

différents auteurs ont remarqué que les dépôts devenus les plus brillants sont constitués par des cristallites de très petites dimensions et de textures de fibre déterminées. DENISE et LEIDHEISER (1959) WEIL et PAQUIN (1960). Dans le cas du nickel, FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1971) ont observé que de très faibles concentrations de butyne 2 diol 14, de benzène sulfonate de sodium ou de transbutène 2 diol 14 provoquent seulement une réduction homothétique de la taille des cristallites respectivement d'axes de texture $|211|$, $|100|$ ou $|110|$. Une telle spécificité tend à prouver une adsorption de ces molécules organiques sur les plans constituant le faciès de ces cristallites. Mais leur structure particulière due à la présence de plusieurs macles associées n'a guère permis d'affirmer l'existence de cette adsorption préférentielle sur des plans d'indices simples. Par ailleurs, l'incorporation de substances organiques a été observée suivant certaines directions cristallographiques. WEIL et JACOBUS (1966), LEVETT, CUDD et COX (1968). Avec les sulfonates aromatiques alcalins, FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1969) ont également mis en évidence l'accumulation des inclusions suivant des directions $\langle 110 \rangle$ à l'intérieur des cristallites de nickel de différentes textures de fibre. De telles observations laissent donc supposer que les molécules organiques sont fortement adsorbées sur certains plans et suivant certaines rangées atomiques denses. Mais l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à partir des dépôts polycristallins texturés ne permettent pas de mieux préciser l'influence des adjuvants organiques.

La relative simplicité des dépôts monocristallins épitaux semble plus favorable pour parvenir à des données plus quantitatives sur l'adsorption. LAWLESS (1967). Mais l'étendue des difficultés expérimentales pour une étude approfondie du faciès et de la structure de ces dépôts est telle que les auteurs n'ont pu véritablement définir du point de vue cristallographique l'influence des adjuvants organiques sur la croissance

des plans de grande densité atomique. Aussi tout en discutant des travaux de la littérature concernant les dépôts monocristallins épitaxiaux, nous montrerons la nécessité d'établir une méthode susceptible de révéler les caractéristiques de l'initiation, de la croissance et de la dégénérescence des dépôts électrolytiques. De telles études effectuées en présence et en absence d'adjuvants organiques dans l'électrolyte devraient mettre clairement en évidence les moindres effets anisotropiques. Afin de dégager les conditions optimales pour mener à bien de telles études systématiques, nous nous proposons d'examiner maintenant les différents stades de la croissance des dépôts électrolytiques sur des substrats cathodiques monocristallins.

La formation d'un dépôt monocristallin est susceptible d'être expliquée par deux mécanismes : l'un par croissance latérale d'un germe bidimensionnel, l'autre par coalescence de cristallites tridimensionnels. BUDEWSKI et BOSTANOV (1964) ont apporté la preuve expérimentale de l'existence du premier mécanisme lors de la croissance homoépitaxiale d'un dépôt électrolytique d'argent sur de très petits monocristaux d'argent d'orientation (100). Mais un tel mode de croissance ne peut se poursuivre que sur des substrats parfaitement exempts de toutes dislocations. Dans le cas le plus général des substrats monocristallins contenant des défauts cristallins ou présentant une surface contaminée, UENO, KIDOKORO et TSUIKI (1974) ont observé une nucléation très dense des cristallites tridimensionnels de cuivre sur des lames minces de cuivre d'orientation (111). La présence d'adjuvants organiques dans l'électrolyte favorise, par ailleurs, la multiplication du nombre des cristallites épitaxiales. NAKAHARA et WEIL (1973) SIBLEY et BROOK (1974) ont ainsi étudié le rôle de différents adjuvants dans le cas de l'hétéroépitaxie du nickel sur cuivre. Mais ces auteurs n'ont pas déterminé l'influence de l'orientation du substrat monocristallin sur le nombre et la taille de ces cristallites. Pourtant par ce type de recherche, nous avons le moyen d'étudier

efficacement l'influence des adjuvants organiques sur la diffusion des adions et des espèces adsorbés sur chacun des plans pendant les premiers stades de croissance des dépôts électrolytiques. Une telle étude systématique nous semble donc indispensable, mais elle implique de se placer dans le cas de la croissance homoépitaxique du nickel afin d'éliminer au maximum les causes parasites de nucléation des cristallites tridimensionnels. Nous montrerons dans le troisième chapitre pa: quelle méthode nous avons pu mener à bien cette étude dans le cas de la croissance homoépitaxique des dépôts électrolytiques de nickel.

Les dépôts monocristallins de grande épaisseur possèdent généralement un faciès constitué par des gradins macroscopiques et par des reliefs pyramidaux. PICK, STOREY et VAUGHAN (1960). DZIUVE, MATULIS et ALEINIKOVAS (1968). La plupart des auteurs expliquent la présence des gradins par un mécanisme de superposition de couches dont la propagation est perturbée par des adsorbats. DANJANOVIC, PAUNOVIC et BOCKRIS (1965) ont même mis en évidence qu'une très faible désorientation de la surface métallique par rapport au plan d'indices simples choisi suffit à faciliter la formation de ces gradins macroscopiques. Le développement des reliefs pyramidaux est, par contre, supposé intervenir à partir de défauts cristallins inhérents à la préparation du substrat ou à la croissance du dépôt électrolytique. ECONOMOU, FISCHER et TRIVICH (1960) admettent ainsi que les pyramides tétraogonales observées sur les dépôts épitaxiques de cuivre sont initiées sur des agrégats de dislocations présents dans de larges cristallites de cuivre d'orientation (100). SARD et WEIL (1969) ont toutefois observé la croissance de pyramides tétraogonales de cuivre sur des micromacles présentés dans les lames monocristallines de cuivre (100) préparées par condensation sous vide sur des halogénures alcalins. La présence d'adjuvant organique dans l'électrolyte entraîne des modifications importantes

du faciès des figures de croissance. Mais la méconnaissance de morphologie n'a pas permis de comprendre les effets observés. Seules, quelques interprétations partielles ont été données dans le cas des dépôts électrolytiques de cuivre. Par exemple, de faibles concentrations en gélatine provoquant la troncature des pyramides observées sur les dépôts de cuivre, TURNER et JOHNSON (1967) admettent que les molécules organiques bloquent l'émergence de dislocations au centre des pyramides empêchant celles-ci de se développer. Par ailleurs, SARD et WEIL (1970) supposent que la thiourée entrave l'avance des couches suivant les directions $\langle 110 \rangle$ dans le plan (100) provoquant ainsi l'apparition des gradins et des pyramides suivant une nouvelle orientation. Cependant, ces résultats ne permettent guère de présumer d'une adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans d'indices simples. Pourtant, si le faciès des reliefs pyramidaux est constitué par des plans de grande densité atomique dont la stabilité est déterminée par les conditions d'électrolyse sans l'intervention de défauts cristallins, l'apparition d'un faciès différent en présence d'adjuvant organique pourrait être attribuée à une adsorption préférentielle sur les nouveaux plans observés. Nous sommes donc assurés qu'une étude systématique de la morphogénèse des figures de croissance est nécessaire. Cette étude du faciès et de la structure des dépôts en fonction des conditions d'électrolyse, de l'orientation du substrat monocristallin et des adjuvants organiques est d'une grande difficulté. Aussi nous montrerons auparavant dans les deuxième et troisième chapitres comment nous avons pu restreindre le nombre de paramètres étudiés et comment nous avons pu observer la morphogénèse des figures de croissance sur les dépôts homoépitaxiaux de nickel.

deuxième chapitre

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous décrivons les conditions de préparation des dépôts électrolytiques de nickel sur des substrats monocristallins de nickel afin de résoudre deux problèmes majeurs pour une étude systématique de la croissance homoépitaxiale. Le premier est lié à la perfection structurale des substrats cathodiques ; aussi, nous donnons la suite des opérations nécessaires pour obtenir des résultats reproductibles sur des surfaces proches de plans d'indices simples. Le deuxième problème est dû à la multiplicité des paramètres de l'électrolyse ; nous expliquerons donc à l'aide de travaux antérieurs sur la croissance polycristalline texturée des dépôts électrolytiques de nickel le choix des paramètres utilisés pour réaliser différentes études sur la croissance monocristalline épitaxiale.

I/ LES SUBSTRATS MONOCRISTALLINS DE NICKEL

1) l'orientation et la perfection des monocristaux

Les monocristaux de nickel de pureté 99,95%, qui se présentent sous la forme de cylindres de 6 mm de diamètre et de 25 mm de longueur, ont été préparés par CRISTALTEC suivant les méthodes de Bridgman ou de Czochralski. Ces monocristaux sont orientés suivant l'un des axes $|III|$, $|I00|$ et $|II0|$, leur section droite étant donc sensiblement parallèle à l'un des trois plans (III), (I00) et (II0) de plus forte densité atomique du réseau cubique à faces centrées.

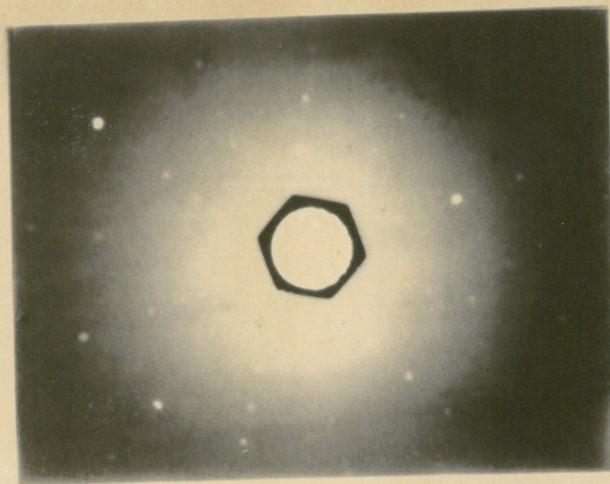
La désorientation de la surface des substrats monocristallins de nickel par rapport aux plans d'indices simples a été déterminée par des diagrammes de LAUE en retour. Dans le cas où un axe remarquable du monocristal fait un angle faible avec la direction du faisceau incident, la déviation du centre de symétrie du diagramme par rapport à l'axe du collimateur permet de déterminer le degré de désorientation α . Pour obtenir plus de précision dans la mesure, il est intéressant de faire une double exposition du cliché, le monocristal ayant tourné de 180 degrés autour de son axe parallèle au faisceau. Des considérations géométriques montrent alors que la distance entre les deux centres de symétrie χ est égale à $2d \operatorname{tg} 2\alpha$ (d étant la distance du plan-film à la surface du monocristal). Sur la figure II-I sont présentés les diagrammes correspondant à des substrats monocristallins de nickel d'orientation (III), (II0) et (I00). Les diagrammes obtenus avec le rayonnement polychromatique du molybdène à une distance de 30 mm indique une désorientation inférieure à 3 degrés par rapport aux plans d'indices simples.

La perfection cristalline des substrats monocristallins de nickel a été étudiée grâce à des examens en diffraction et microscopie électroniques à transmission de lames minces préparées suivant une méthode originale qui sera décrite dans un chapitre ultérieur. Nous avons observé que les lames monocristallines présentent de grandes surfaces de bonne qualité cristallographique. La figure II-2b nous permet en particulier de constater une très faible densité de dislocations et l'absence de toute micromacle. Les dessins complexes observés sont des franges d'égale épaisseur dont l'origine est due à la technique d'amincissement électrolytique des lames minces.

FIGURE II-1

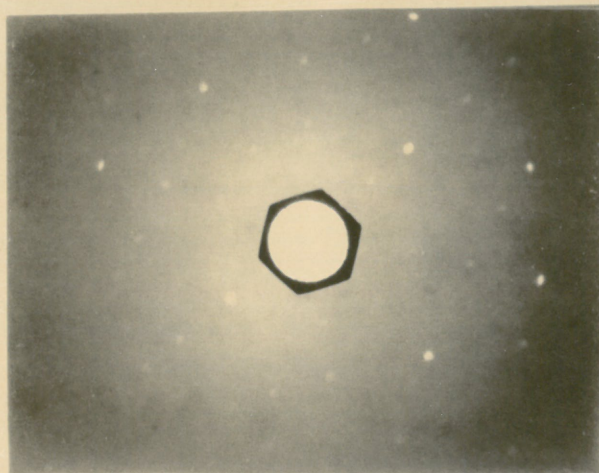
PLAN (III)

Diagramme de LAUE



PLAN (IIO)

Diagramme de LAUE



PLAN (IOO)

Diagramme de LAUE

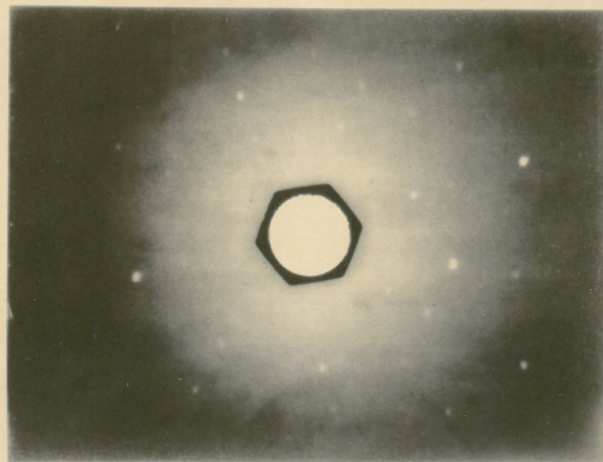


FIGURE II-2

PLAN (III)

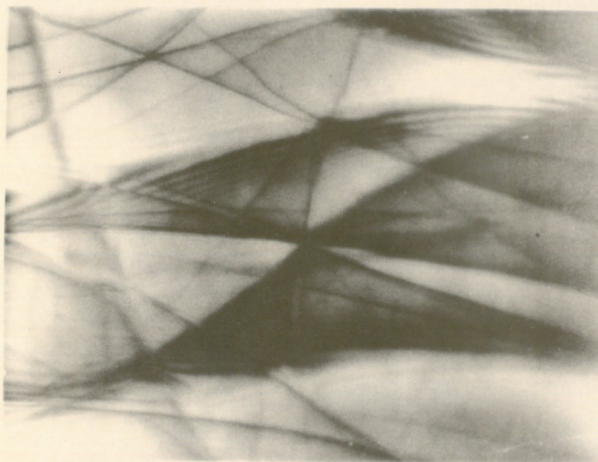
Microdiffraction
100 kV.



PLAN (III)

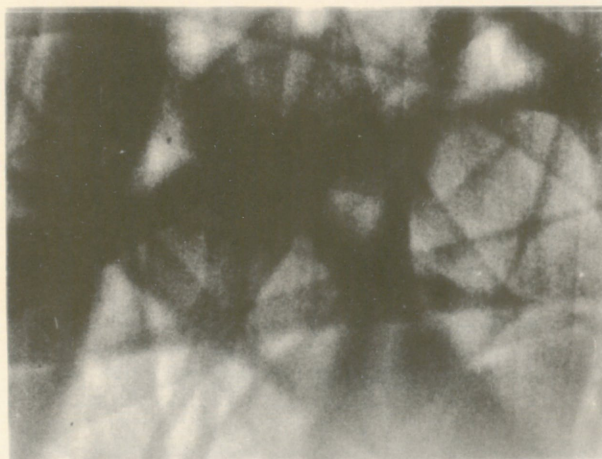
Lame mince
Monocristalline

X. 10 000



PLAN (III)

Diagramme de COATES



2) le polissage des substrats monocristallins

Les monocristaux de nickel sont insérés dans des cylindres de laiton pour faciliter le contact électrique sans perturber leur structure cristalline ; puis sont enrobés de résine acrylique afin d'isoler tout l'ensemble. La surface cathodique est constituée par l'une des deux sections droites du cylindre monocristallin dégagée après abrasion de l'isolant et polissage du métal (figure II-3a)

La préparation de la surface monocristalline est particulièrement délicate puisque les traitements doivent s'accompagner d'un certain nombre de précautions nécessaires pour éviter au maximum l'introduction de défauts supplémentaires. Cette préparation comporte deux étapes successives essentielles qui sont le polissage mécanique et le polissage électrolytique.

Le polissage mécanique permet d'éliminer rapidement un dépôt électrolytique préexistant et de maintenir la surface du substrat cathodique proche du plan d'indices simples choisis. La cathode est glissée dans un cylindre massif de laiton pour maintenir le mieux possible l'orientation de la surface cathodique sur le plateau de la polisseuse métallographique (figure II-3b). Le polissage est obtenu à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium 800 dont la vitesse de rotation est de l'ordre de 1500 tours/minute. L'abrasion est terminée au bout de 10 secondes pendant lesquelles le métal est refroidi par une importante circulation d'eau. Cependant, ce polissage entraîne la formation d'une couche perturbée cristallographiquement TAKAHASHI et SHIMIZU (1969) et de régions pouvant contenir des défauts cristallins ponctuels, linéaires ou plans préjudiciables à une croissance épitaxiale du dépôt électrolytique. L'épaisseur totale du substrat ainsi déformé qui dépend de la technique de polissage mécanique et de la nature du substrat monocristallin peut être supérieure à plusieurs dizaines de microns.

Le polissage électrolytique approprié de la surface du substrat cathodique permet d'éliminer une couche d'un épaisseur de plus de cinquante microns afin de se débarrasser des régions éventuellement perturbées. Dans le cas du nickel, le polissage électrolytique a lieu pendant près de 6 heures dans un mélange de 10% d'acide perchlorique et de 90% de monobutyl-éther de l'éthylène glycol à une température voisine de 0°C et sous une tension continue de 10 Volts. Une légère agitation de la solution est rendue nécessaire par l'écoulement de la couche visqueuse et par la formation de bulles le long de la surface métallique.

La surface des substrats monocristallins est ensuite lavée à l'eau distillée pendant quelques minutes pour réchauffer la cathode à la température ambiante et éviter la condensation de vapeurs susceptibles de contaminer la surface. Après séchage sous ouate de cellulose, la cathode est ensuite introduite dans la cellule d'électrolyse, mais l'expérience ne peut être commencée qu'après complet mouillage de la surface cathodique et réchauffement jusqu'à la température de 50°C à laquelle sont préparés les dépôts électrolytiques.

Le microrelief des surfaces monocristallines ayant subi ces polissages mécanique et électrolytique a une amplitude quadratique moyenne inférieure à 50 Angströms mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à sphère intégratrice HUGOT-LEGOFF (1966). La perfection structurale des monocristaux est par ailleurs parfaitement conservée. Nous avons ainsi observé grâce à la microscopie électronique à balayage des lignes d'ordre supérieur dans les digrammes de COATES (figure II-2c) indiquant que les couches superficielles ne sont nullement perturbées VICARIO, PITAVALL et FONTAINE (1971).

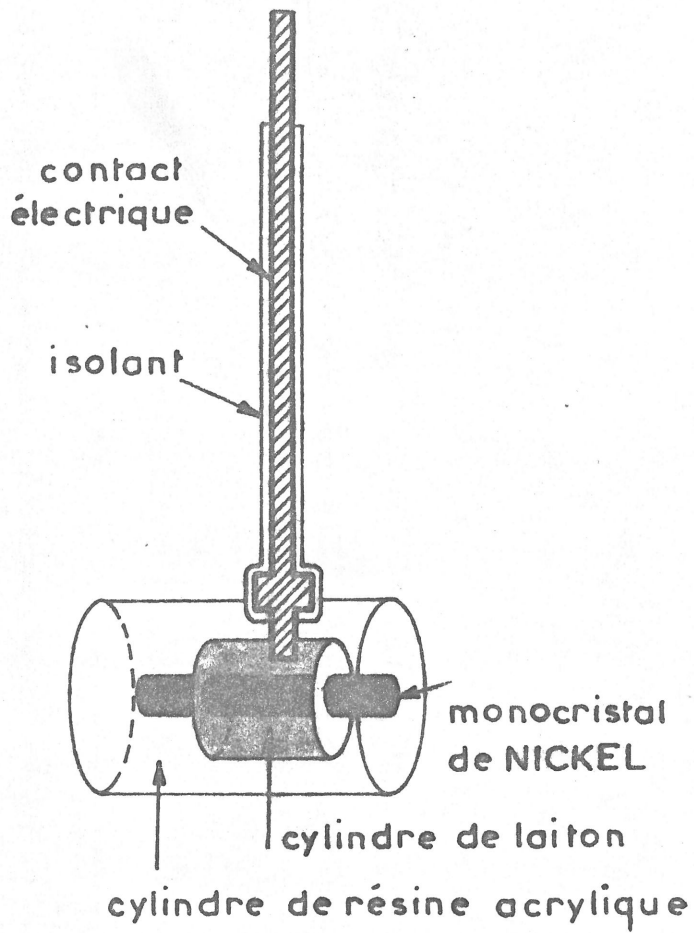


FIGURE II - 3a

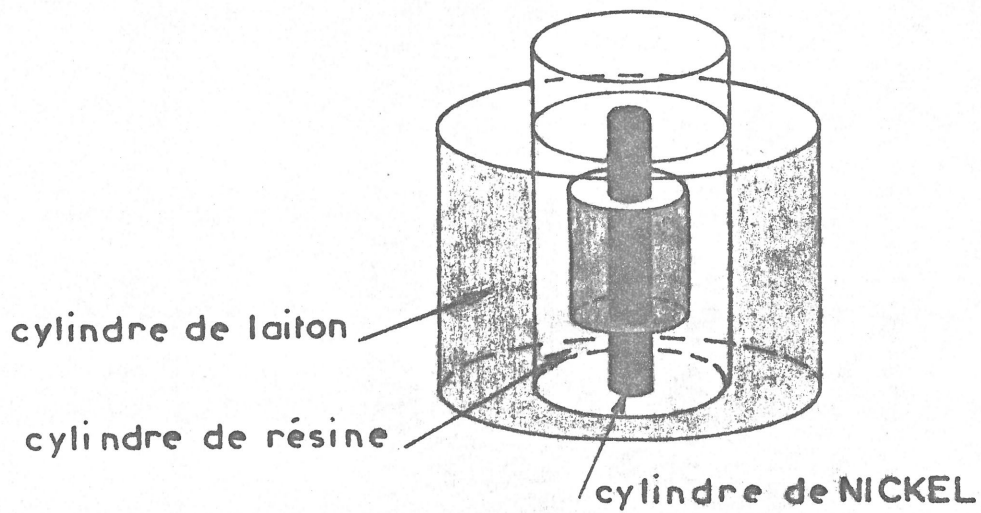


FIGURE II - 3b

II/ LA PREPARATION DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES

I) La solution d'électrolyse

Les dépôts électrolytiques de nickel sont préparés à partir d'une solution dont la composition est la suivante :

Ni SO ₄ , 7 H ₂ O	300 g/l
Ni Cl ₂ , 6 H ₂ O	35 g/l
H ₃ BO ₃	40 g/l

(produits purs pour analyse, d'origine Prolabo). Le pH de cette solution , qui est de l'ordre de 2,5 lors de sa préparation, est ajusté à 4,5 par addition d'une faible quantité d'ammoniaque concentrée. Cette solution de type WATTS (I9I6) est d'une utilisation extrêmement répandue malgré sa relative complexité ; sa concentration élevée en sels de nickel diminue sa résistivité et permet l'emploi de densités de courant élevées. Les ions chlorure permettent d'obtenir un rendement de dissolution de l'anode de nickel pratiquement égal à l'unité, tandis que l'acide borique a pour rôle de régulariser le pH au sein de l'électrolyte.

Cette solution de WATTS se prête particulièrement bien à l'addition de composés organiques susceptibles de modifier le processus d'électrocrystallisation. FROMENT, GEORGOULIS et Collaborateurs (I963) (I973), par des études sur les modifications de la polarisation, du pouvoir réflecteur et de la morphologie des dépôts polycristallins de nickel ont montré que certains groupes de composés organiques comme les alcools éthyléniques, acétyléniques et les sulfonates aromatiques alcalins provoquent des effets caractéristiques sur la croissance des dépôts électrolytiques de nickel. Aussi, nous avons choisi de limiter notre étude de l'influence des adjuvants organiques en utilisant un seul représentant de chaque groupe : le trans-butène 2 diol I-4 , le butyne 2 diol I-4 et le benzène sulfonate de sodium.

Butyne 2 diol I-4

Fabrication par BASF . Purification par bidistillation sous pression réduite. Eb = 108°C sous P = 0,1 mm Hg.

Benzène Sulfonate de Sodium

Fabrication par PROLABO. Produit pur cristallisé.

Trans-Butène 2 diol I-4

Fabrication par MERCK. Purification par distillation sous pression réduite Eb = 112°C sous P = 4 mm Hg.

Nous remercions vivement Monsieur C. GEORGOULIS
Directeur de l'Equipe de Recherche n°138 du C.N.R.S., associée
à l'Université Paris VI qui a bien voulu se charger du contrôle
et de la purification des composés organiques employés.

2) la cellule d'électrolyse et le contrôle des conditions d'électrolyse

La cellule d'une contenance de 300 cm^3 est constituée par un récipient de verre à double paroi qui permet la régulation de la température à $50^\circ \pm 0,5^\circ \text{C}$ par un thermostat à circulation d'eau. L'homogénéité de l'électrolyte est obtenue par un agitateur à palettes de verre dont la vitesse de rotation est réglée à 800 tours par minute. L'anode soluble est formée par une plaque de nickel de faible épaisseur dont les dimensions latérales sont très grandes par rapport à celles de la cathode. Les électrodes et l'agitateur sont fixés au couvercle en plexiglass de la cellule pour maintenir leurs positions relatives indiquées sur la figure II- 4 . Pour empêcher le passage d'impuretés dues à la dissolution de l'anode jusqu'à la cathode, la cellule a été séparée en deux compartiments à l'aide d'un verre fritté lors de la préparation de dépôts épitaxiaux minces.

La cellule d'électrolyse est alimentée par un potentiostat électronique qui maintient constant, soit la tension cathodique par rapport à une électrode de référence au calomel saturé en chlorure de potassium, soit le courant d'électrolyse en intercalant une résistance entre la référence et la masse. Les dépôts homoépitaxiaux sont généralement préparés grâce à un montage galvanostatique pour diverses densités de courant comprises entre 0,2 et 40 A/dm^2 . Ce même montage permet de déterminer aisément à l'aide d'un enregistreur XY l'évolution par exemple de la tension cathodique en fonction du temps d'électrolyse. Le montage potentiostatique permet le relevé des courbes donnant la densité de courant en fonction de la tension cathodique. Mais la tension mesurée au millivoltmètre électronique contient un terme de chute ohmique dû à l'électrolyte. La résistance de la cellule est obtenue par un Analyseur de fonction de transfert en haute fréquence pour un déphasage nul.

Sur la figure II-5a, nous avons représenté en coordonnées semi-logarithmiques la courbe courant - tension non corrigée et celle corrigée du terme de chute ohmique pendant la croissance polycristalline des dépôts électrolytiques de nickel. La valeur théorique de la masse du dépôt pour une intensité de courant donnée est calculée d'après la loi de Faraday. Une mesure précise de l'épaisseur moyenne des dépôts est alors possible après évaluation du rendement cathodique déterminé d'après les pesées de dépôts électrolytiques de grandes épaisseurs (figure II-5b).

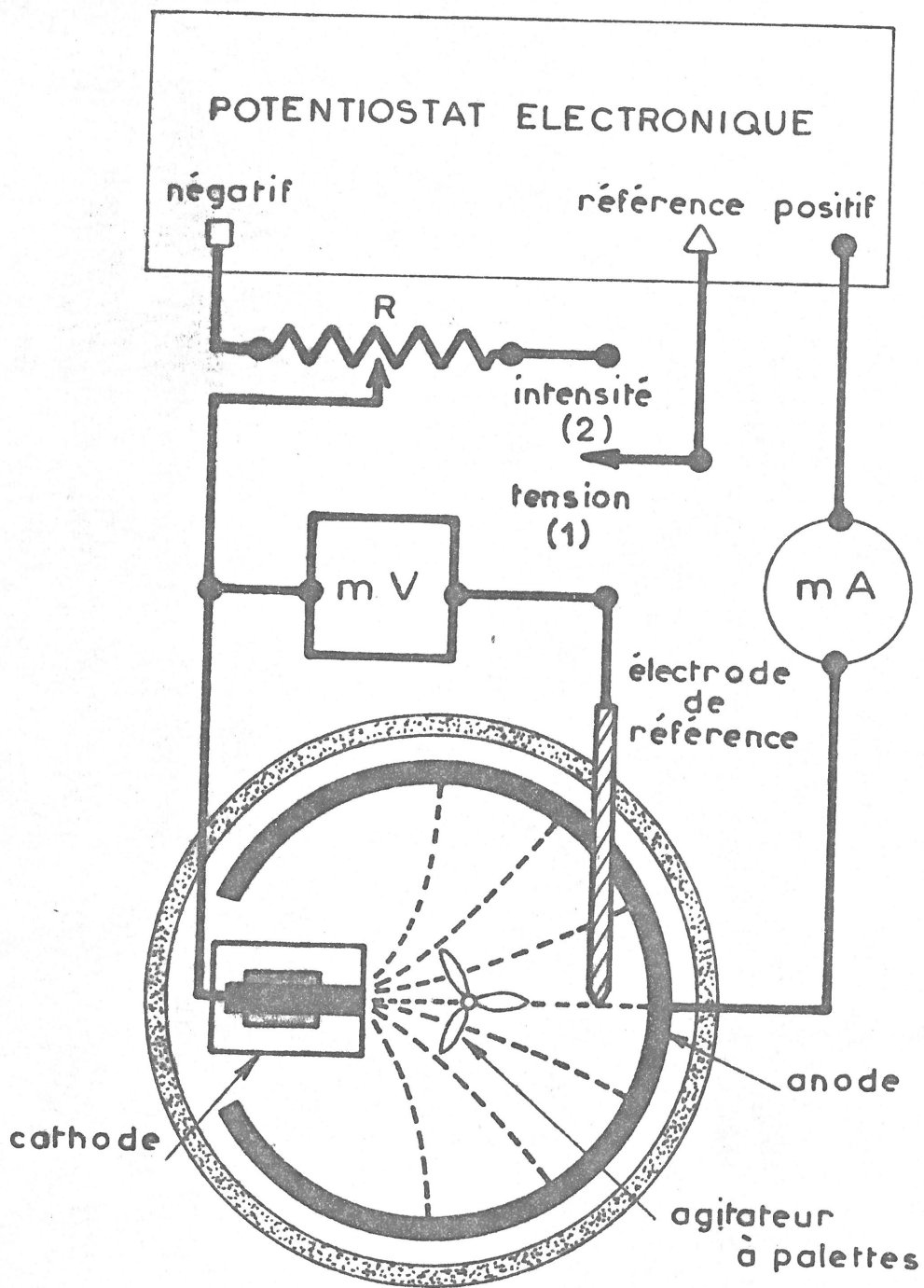


FIGURE II - 4

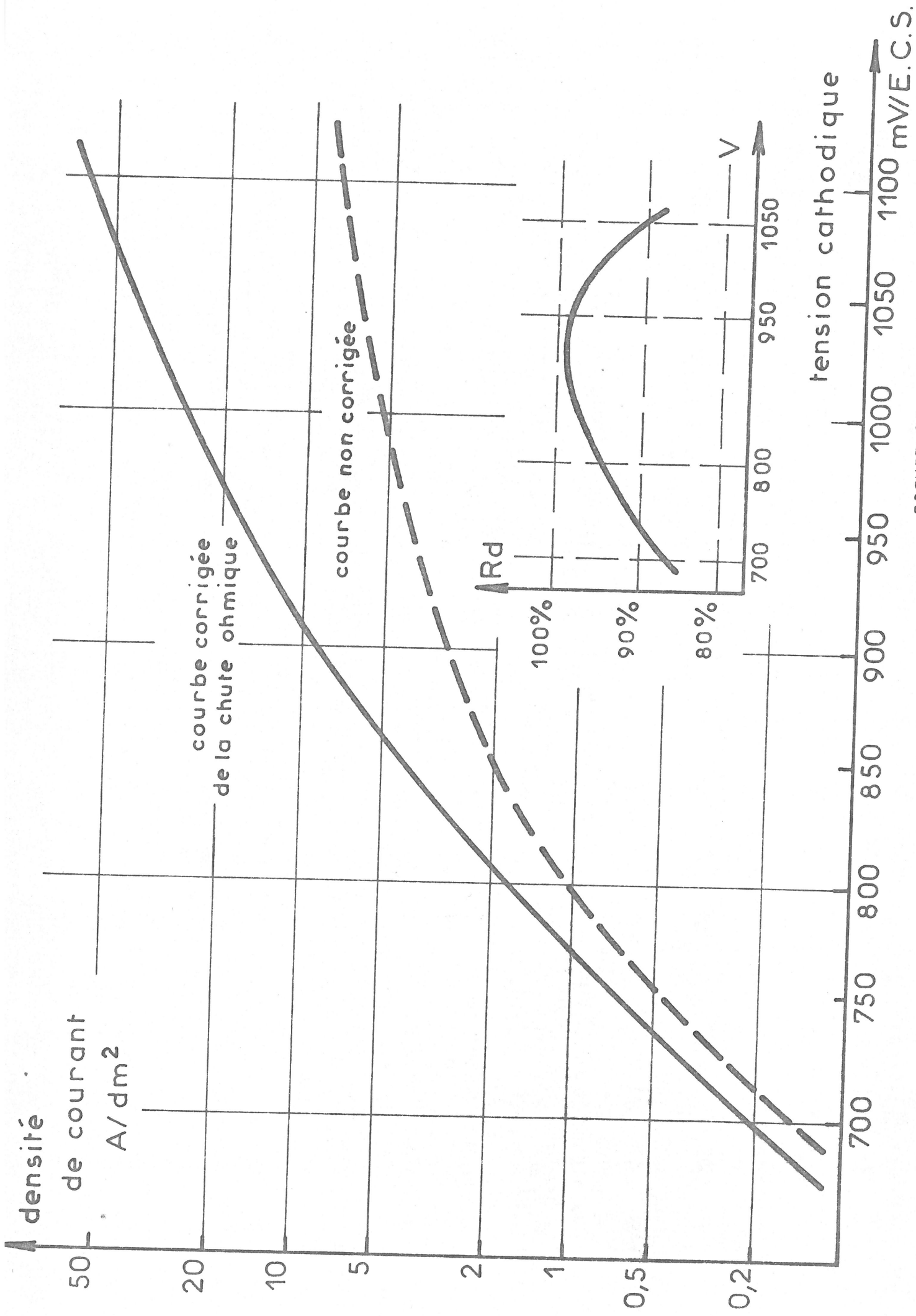


FIGURE II - 5

3) les paramètres essentiels de l'électrocristallisation

Dans le cas de l'électrocristallisation du nickel à partir d'un électrolyte de type WATTS, nous avons montré dans des travaux antérieurs que le pH de l'électrolyte et la tension cathodique corrigée du terme de chute ohmique sont les facteurs essentiels qui déterminent la formation des axes de texture dans les dépôts polycristallins de nickel .

THEVENIN (1967) FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1967)

Nous allons décrire brièvement les caractéristiques de ces dépôts polycristallins texturés puisque, comme nous le verrons dans les prochains chapitres, l'importance de la croissance des dépôts monocristallins épitaxiaux dépend étroitement du type de texture de fibre imposée par les conditions d'électrolyse.

La figure II-6 indique les domaines d'existence des quatre axes de texture que peuvent posséder les dépôts polycristallins de nickel pour des pH compris entre 2,5 et 5 et pour des tensions cathodiques comprises entre 650 et 1100 mV /ECS; les zones hachurées correspondent à des domaines où il n'est plus possible d'obtenir des dépôts électrolytiques de nickel homogènes. Dans les conditions usuelles d'utilisation de la solution de type WATTS, c'est à dire lorsque le pH est fixé à 4,5 et la température maintenue à 50°C, les dépôts présentent successivement les axes de texture $|110|^A$, $|211|$, $|100|$ et $|110|^B$ pour des valeurs croissantes de la tension cathodique. A ces types de texture correspondent des faciès et des structures caractéristiques des dépôts qui ont été déterminés par l'examen de lames minces et de répliques directes de carbone en microscopie électronique.

Axe de Texture |211|

Des pyramides allongées à symétrie binaire constituent la surface de ce type de dépôt. Deux plans {111} forment les faces principales des pyramides les plus parfaites. Les cristallites divisés en deux parties symétriques par rapport à un nombre impair de plans de macles (111) ont une taille moyenne de 1,5 microns (figure II-7a)

Axe de Texture |100|

Des pyramides à base carrée dont les faces sont constituées par des empilements de plans {110} caractérisent le faciès de ce type de dépôt électrolytique. Les cristallites dont le diamètre moyen est de l'ordre de 1 micron, contiennent fréquemment des macles ou des défauts d'empilement. (figure II-7b).

Axe de Texture |110|

Les dépôts d'axe de texture |110|^B obtenus à forte tension cathodique possèdent une surface formée de monticules de faible amplitude. Les cristallites sont divisés par un grand nombre de plans de macles perpendiculaires au plan du dépôt électrolytique.

Les dépôts d'axe de texture |110|^A obtenus à faible tension cathodique sont essentiellement constitués par des cristallites à symétrie quinaire. Les pyramides limitées par cinq facettes de type {111} possèdent cinq secteurs, chacun d'entre eux étant en position de macle par rapport à ses deux voisins. (figure II-7c).

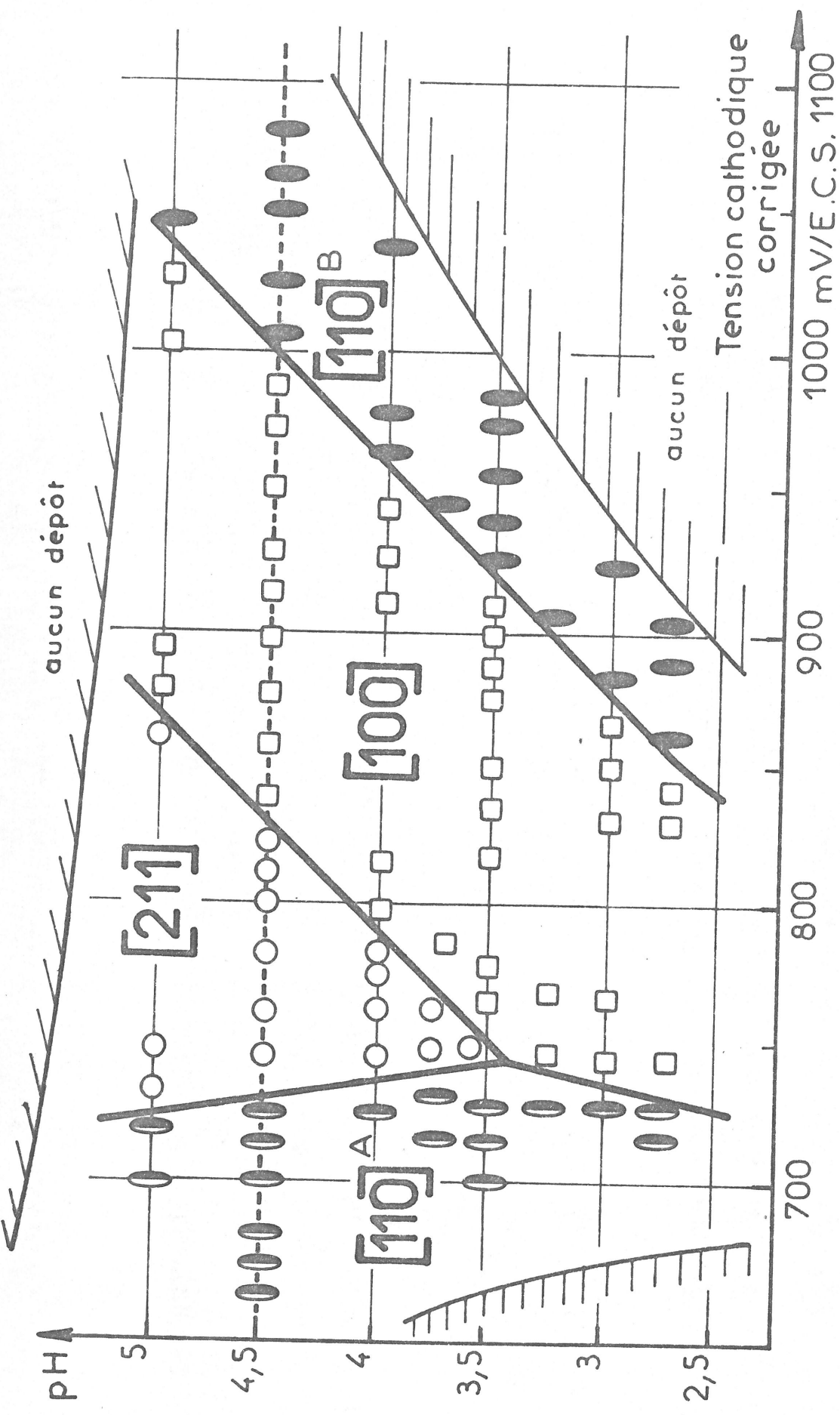
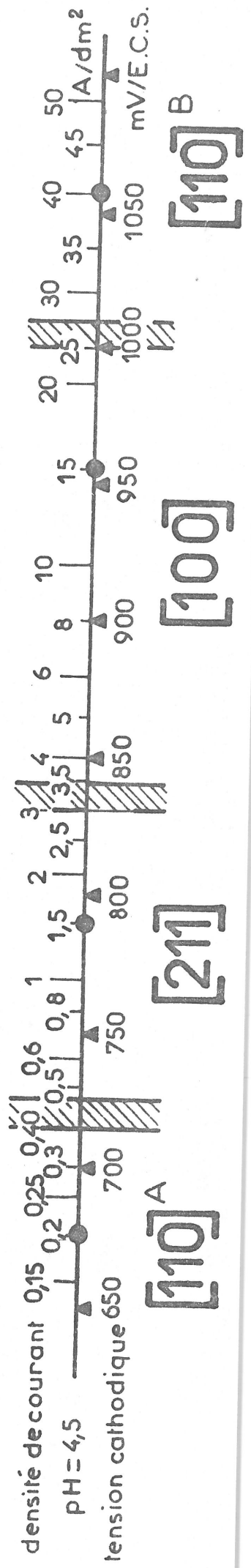


FIGURE II - 6



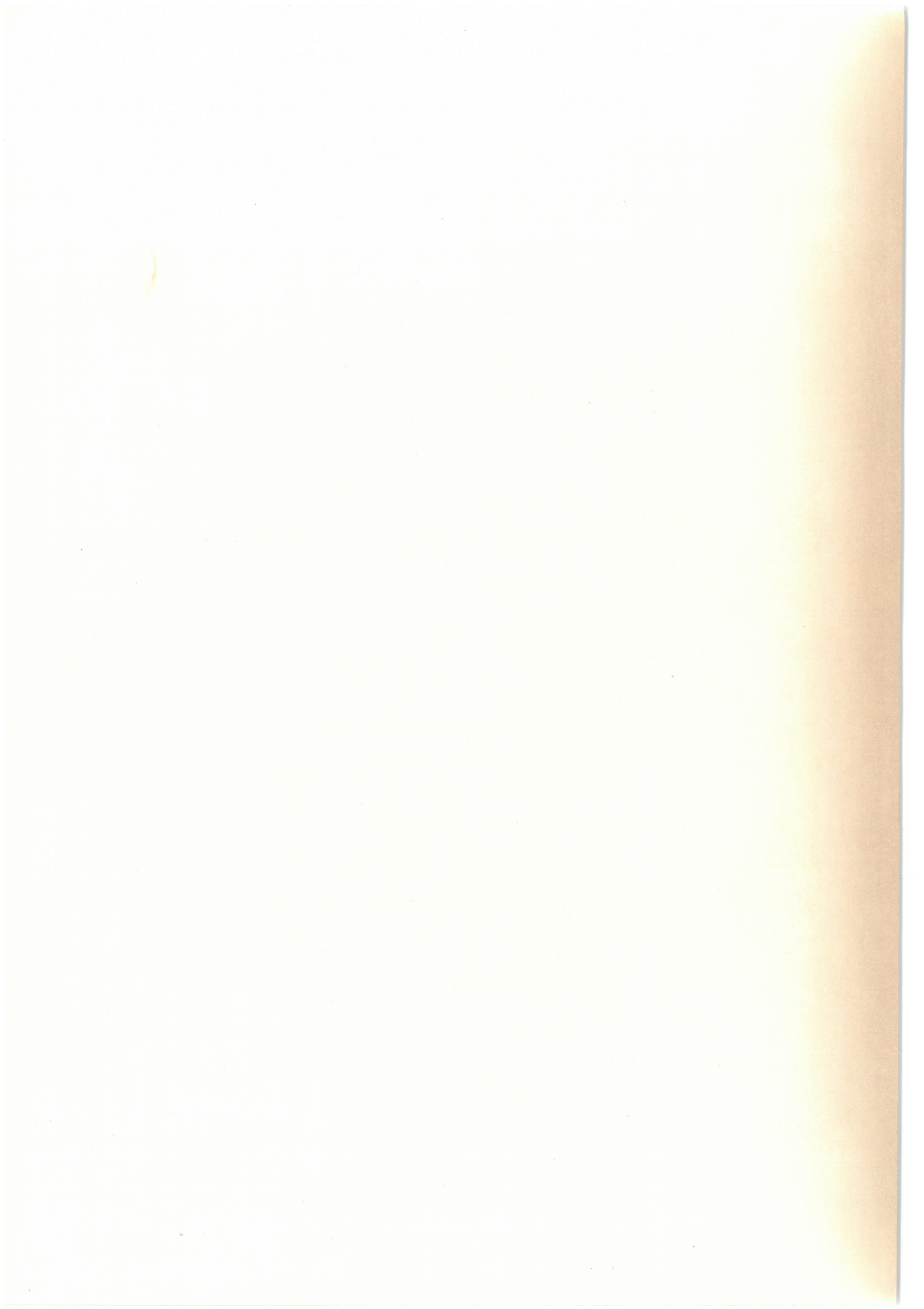


FIGURE II-7

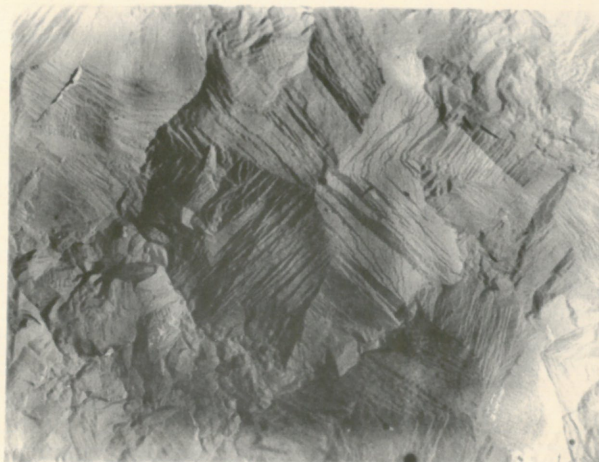
AXE DE TEXTURE $|211|$

Faciès caractéristique
des Cristallites



AXE DE TEXTURE $|100|$

Faciès caractéristique
des Cristallites
X. 10 000



AXE DE TEXTURE $|110|^A$

Faciès caractéristique
des Cristallites



4) les adjuvants organiques

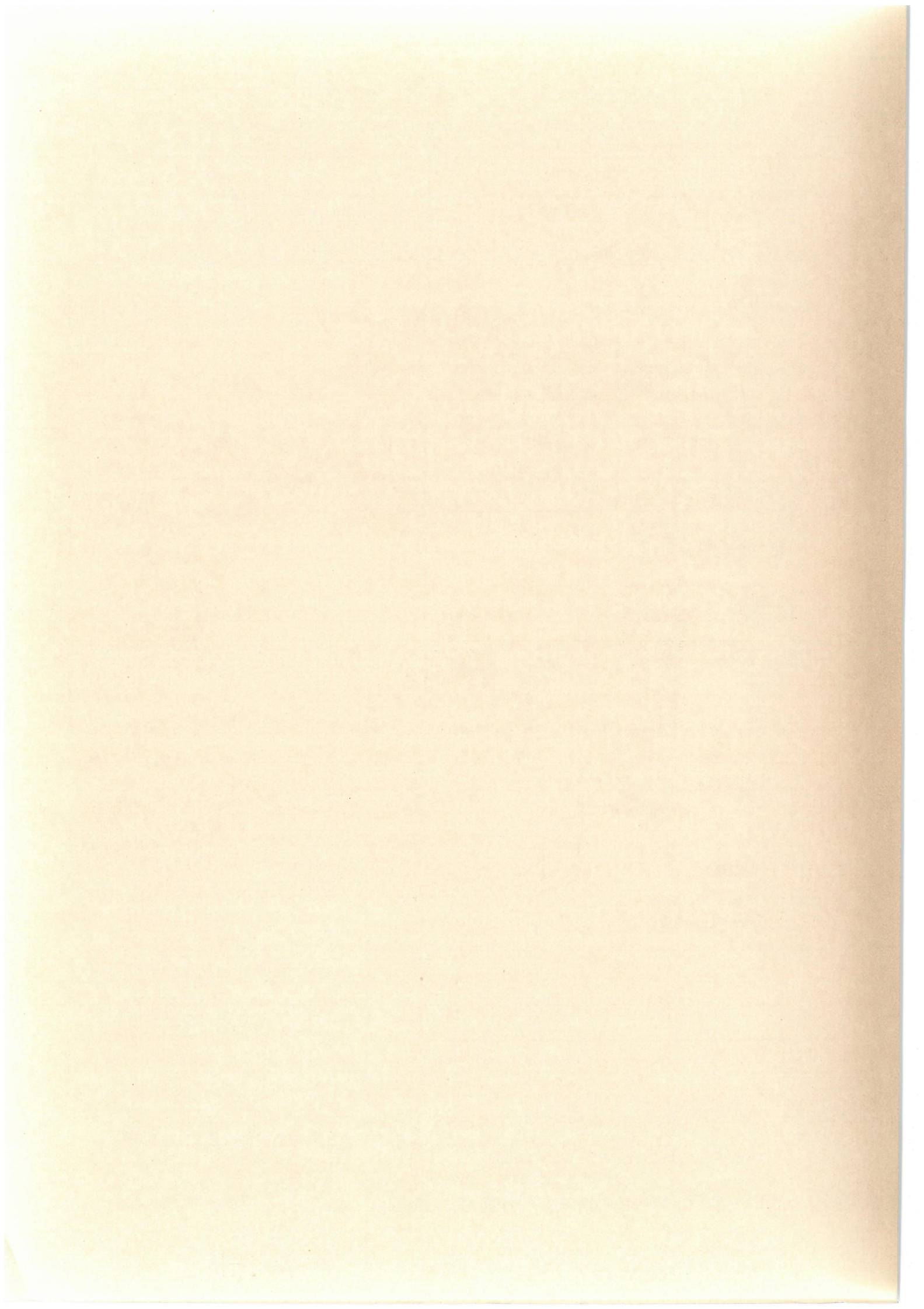
L'influence des adjuvants organiques sur la croissance des dépôts polycristallins texturés est caractérisée par un déplacement des domaines d'existence des différents axes de texture ainsi que par une réduction homothétique de la taille des cristallites de certaines textures de fibre. THEVENIN (1968) (1969) CHAUPART (1968) FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1968) (1969).

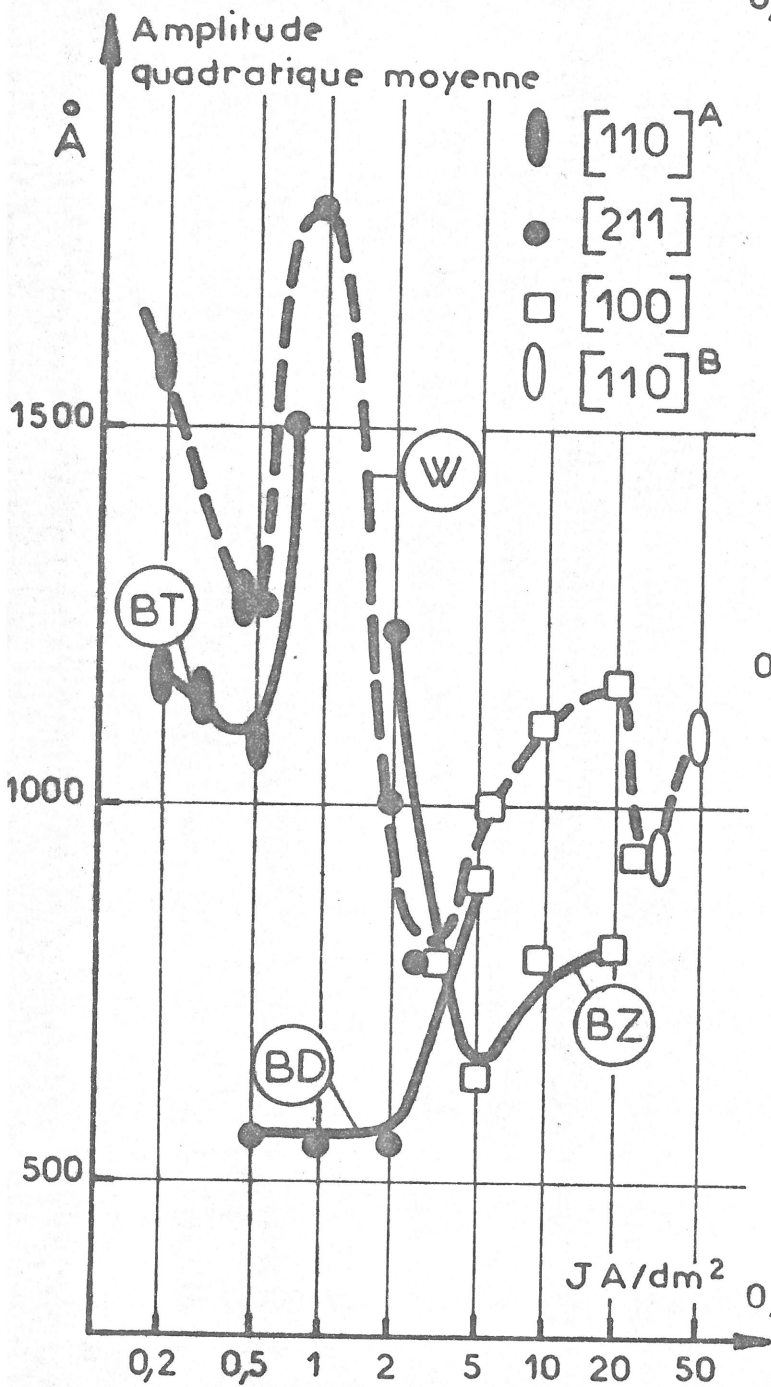
Cette influence des adjuvants organiques, que nous allons décrire, nous permettra dans les derniers chapitres de confirmer l'interprétation des résultats obtenus pendant la croissance des dépôts monocristallins épitaxiaux.

La figure II-8 présente pour chacun des trois adjuvants utilisés : le butyne 2 diol I-4, le benzène sulfonate de sodium et le trans-butène 2 diol I-4, l'évolution de la texture de fibre en fonction de la concentration en adjuvant organique et de la densité du courant d'électrolyse. Nous remarquons que le butyne 2 diol I-4 tend à favoriser la texture de fibre $|2II|$, le benzène sulfonate de sodium l'axe de texture $|100|$ et le trans-butène 2 diol I-4 la texture de fibre $|110|^A$.

La figure II-8d montre de plus que l'évolution de l'amplitude quadratique moyenne σ HUGOT-LEGOFF (1966) du microrelief des dépôts électrolytiques de nickel dépend de leur texture de fibre. Une concentration de 0,1 mM/l de butyne 2 diol I-4 provoque, par exemple, une diminution de l'amplitude de 1500 à 500 angströms, donc une réduction de près de la moitié de la taille moyenne des cristallites constituant les dépôts d'axe de texture $|2II|$ (figure II-9a). Par contre, l'effet de cet adjuvant sur les dépôts d'axe de texture $|100|$

n'est sensible que pour des concentrations plus élevées de l'ordre de 1 mM/l. L'action du benzène sulfonate de sodium ou du trans-butène 2 diol I-4 est semblable mais sur des dépôts de texture de fibre différentes. En effet, seule la taille des cristallites d'axe de texture $|100|$ pour le benzène sulfonate de sodium, et la taille des cristallites d'axe de texture $|110|^A$ pour le trans-butène 2 diol I-4 sont considérablement réduites à faible concentration en adjuvant organique. (figures II-9 b et c).

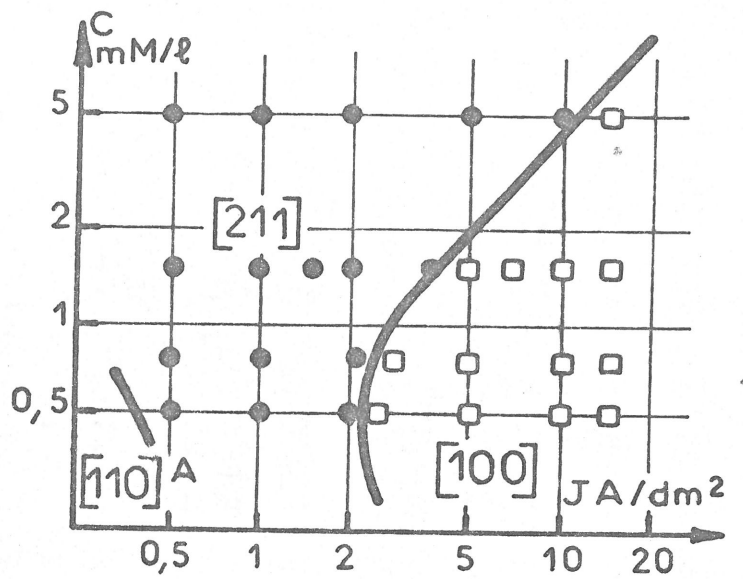




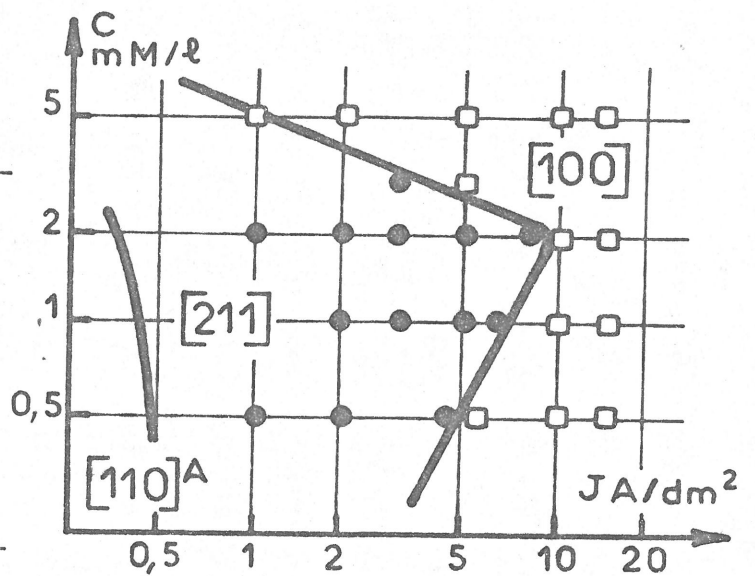
BD = 0,1 mM/ℓ de Butyne 2 diol 14

BZ = 0,5 mM/ℓ de Benzène sulfonate de sodium

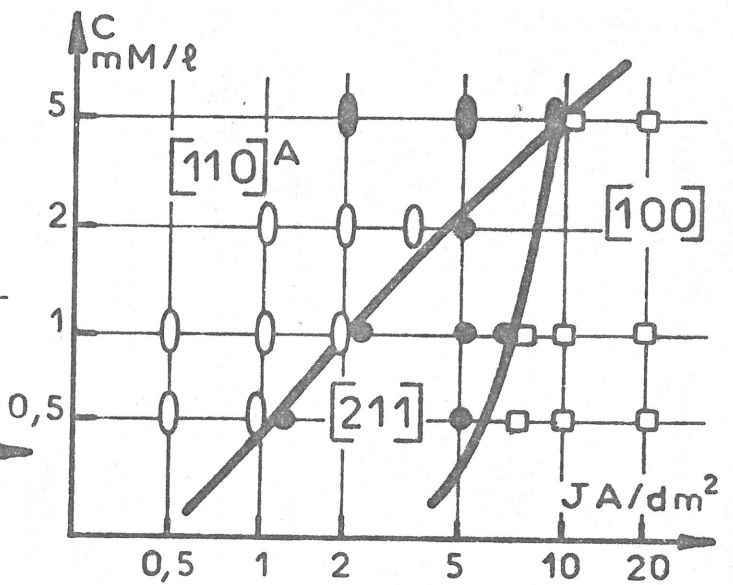
BT = 0,5 mM/ℓ de Trans butène 2 diol 14



a) Butyne 2 diol 14



b) Benzène sulfonate de sodium



c) Trans butène 2 diol 14

FIGURE II-9

AXE DE TEXTURE $|211|$

Influence du
Butyne -2 diol I-4



AXE DE TEXTURE $|100|$

Influence du Benzène
Sulfonate de Sodium

X. 10 000



AXE DE TEXTURE $|110|^A$

Influence du
Trans-Butène -2 diol I-4



troisième chapitre

METHODE ORIGINALE D'ETUDE DE LA
MORPHOGENESE DES DEPOTS HOMOEPITAXIQUES

Une étude approfondie de la morphogénèse des dépôts électrolytiques nécessite l'examen de leur faciès et de leur structure en fonction de leur épaisseur sur différents substrats monocristallins.

- La microscopie électronique par transmission peut seule être utilisée pour l'étude du faciès puisque les figures de croissance observées sur les dépôts homoépitaxiaux de nickel ont une taille généralement inférieure à un micron. Aussi, nous avons adapté une technique de préparation de double répliques plastique-carbone pour suivre l'évolution du faciès des dépôts électrolytiques. Cette technique a l'avantage de très peu perturber la surface métallique qui peut servir à nouveau de substrat cathodique. Ces observations nous ont permis également d'évaluer les hauteurs caractéristiques de la croissance monocristalline épitaxiale.

- De multiples difficultés expérimentales surgissent pour l'étude de la structure des dépôts électrolytiques. Dans le cas de la croissance homoépitaxiale nous devons, en effet, séparer le dépôt de même métal que le substrat afin de l'examiner par transmission. Pour obtenir aisément quelques informations sur le mécanisme de croissance des dépôts, tous les auteurs se sont

contentés d'utiliser les particularités de la croissance hétéro-épitaxiale, par exemple, du nickel sur du cuivre. Les deux réseaux sont cubiques à faces centrées et ont des paramètres peu différents ; de plus, le dépôt de nickel peut être facilement séparé du substrat par dissolution chimique sélective du cuivre dans un mélange sulfochromique. WEIL et READ (1950). Le substrat monocristallin de cuivre utilisé est souvent constitué par de larges cristallites d'échantillons polycristallins laminés WEIL et WU (1973) ou encore par des échantillons monocristallins obtenus par cristallisation sous vide sur des halogénures alcalins LAWLESS (1965).

Cependant, de tels substrats monocristallins possèdent une très grande densité de micromacules et de dislocations qui perturbent la nucléation des cristallites et la formation des figures de croissance. SARD et WEIL (1970) NAKAHARA et WEIL (1973). L'étude de la morphogénèse des dépôts électrolytiques de nickel préparés par hétéroépitaxie sur du cuivre n'est donc guère valable d'autant plus que l'oxydation du cuivre favorise la formation de cristallites de nickel GAICHER et VAN WYCK (1973) et que la discordance entre les paramètres du nickel et du cuivre peut provoquer la génération de dislocations interfaciales dans le nickel. THOMPSON et LAWLESS (1969).

Nous avons été amenés, par conséquent, à mettre au point une méthode de préparation des lames minces à partir des dernières couches déposées sur des substrats monocristallins de même métal à l'aide de techniques de sciage et de polissage électrolytiques. Cette méthode originale a l'avantage de ne pas perturber la structure cristalline du substrat cathodique comme du dépôt électrolytique. Aussi nous avons également pu observer la structure des substrats monocristallins de nickel, la nucléation des premiers cristallites épitaxiaux, et la morphogénèse des figures de croissance, c'est-à-dire l'évolution complète de la croissance des dépôts électrolytiques de nickel en fonction de leur épaisseur sur des substrats monocristallins de nickel. FROMENT et THEVENIN (1974).

I/ ETUDE DU FACIES DES DEPOTS HOMOEPITAXIQUES

I) La technique

de la double réplique plastique - carbone

La première empreinte est obtenue à l'aide d'une feuille plastique d'origine LADD ou POLARON, rendue molle après mouillage dans l'acétone et aussitôt appliquée sur la surface à examiner. Après séchage, elle est aisément arrachée et peut servir immédiatement pour la réalisation de la réplique définitive par condensation de carbone sous vide. La source de carbone est constituée par deux crayons de graphite pur chauffés par effet Joule. Pour permettre une résolution plus importante des détails de l'image, le contraste est renforcé en inclinant de 45 degrés la réplique par rapport au flux de carbone incident. La durée de la vaporisation est réglée de façon que l'épaisseur de la couche de carbone atteigne environ 200 Å, valeur qui s'est révélée à l'usage la meilleure pour avoir simultanément un bon contraste et une bonne finesse d'image.

Après quadrillage de la surface avec une lame, la première empreinte est ensuite dissoute dans une solution contenant 20 % d'alcool et 80 % d'acétone. Les répliques de carbone lavées dans l'acétone pure puis dans l'eau distillée sont ensuite séchées sur des grilles métalliques. Ces double répliques sont examinées à l'aide d'un microscope électronique dont la tension d'accélération des électrons est de 50 ou 75 kilovolts.

La stéréomicroscopie électronique permet en outre de déterminer l'angle des facettes des figures de croissance par rapport au plan du substrat. Deux photographies sont prises avec un même grandissement, en inclinant la platine porte-objet de plus ou moins cinq degrés de part et d'autre de la position normale. La valeur de l'angle se déduit alors des parallaxes entre les deux clichés.

2) l'évaluation des hauteurs de croissance caractéristiques

Les épaisseurs du dépôt électrolytique correspondant à l'apparition des figures de croissance et à la dégénérescence de la croissance épitaxiale peuvent être déterminées sans trop de difficultés. Pour cela, nous avons choisi un critère de recouvrement de la surface métallique par les reliefs pyramidaux et ensuite par les îlots polycristallins. A titre indicatif, nous présentons de façon schématique sur la figure III-1, les différents faciès des dépôts électrolytiques en fonction de leur épaisseur sur des substrats monocristallins.

Pour les faibles épaisseurs du dépôt épitaxial la surface ne présente aucun relief apparent, même observé à l'aide de la microscopie électronique. Nous appellerons (h) l'épaisseur du dépôt à partir de laquelle le quart de la surface est couverte par des figures de croissance. La dégénérescence de la croissance épitaxiale est mise en évidence par la présence d'îlots polycristallins parmi les figures de croissance. Nous appellerons par la suite (H) l'épaisseur du dépôt pour laquelle les figures de croissance occupent moins du quart de la surface du dépôt électrolytique. Par l'observation du faciès de plusieurs séries de dépôts d'épaisseurs croissantes nous pouvons donc évaluer avec une erreur relative de 1/10 ces hauteurs caractéristiques.

croissance monocristalline épitaxiale

croissance polycristalline texturée

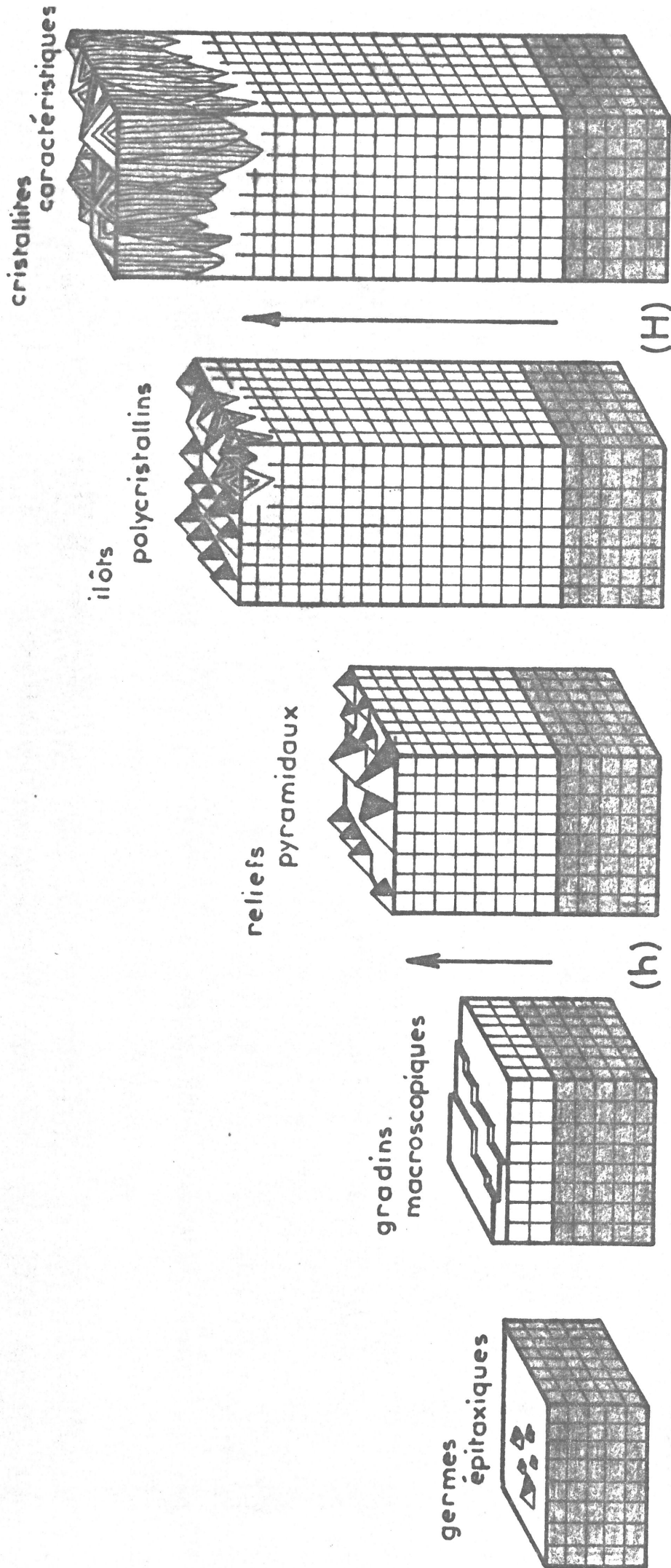


FIGURE III - 1



II/ ETUDE DE LA STRUCTURE DES DEPOTS HOMOEPITAXIQUES

La préparation des lames minces s'effectue suivant plusieurs phases successives et différentes suivant l'épaisseur envisagée du dépôt électrolytique sur le substrat cathodique. Les diverses phases sont schématisées sur la figure III-2.

- la première consiste à obtenir par sciage électrolytique une lame orientée d'une épaisseur inférieure à 60μ à partir d'un monocristal de nickel. schéma (a).
- la seconde permet de réduire la lame à la taille d'une pastille de 3 mm de diamètre par dissolution électrolytique annulaire. schéma (b).
- la troisième conduit à diminuer l'épaisseur de cette pastille sous la forme d'un disque biconcave à l'aide d'une amincisseuse électrolytique. Ce disque, dont l'épaisseur peut être réduite à 20μ , sert de substrat cathodique pour les dépôts électrolytiques épais. schéma (c'). Dans le cas des dépôts électrolytiques minces, le disque est aminci jusqu'au perçage en son centre. Les bords du trou transparents aux électrons servent alors de substrat cathodique aux premiers germes de croissance. schéma (c).
- la quatrième permet de préparer le dépôt électrolytique sur l'une des faces du disque biconcave utilisé comme substrat cathodique monocristallin. schéma (d) et schéma (d').
- la cinquième consiste à amincir l'échantillon obtenu seulement du côté du substrat afin que les plages transparentes aux électrons soient situées dans les dernières couches du métal déposé. schéma (e'). Dans le cas d'un dépôt électrolytique mince, le dernier amincissement est inutile.
- la sixième et dernière phase permet l'observation proprement dite des couches déposées, schémas (f) et (f'), à l'aide de la microscopie électronique par transmission.



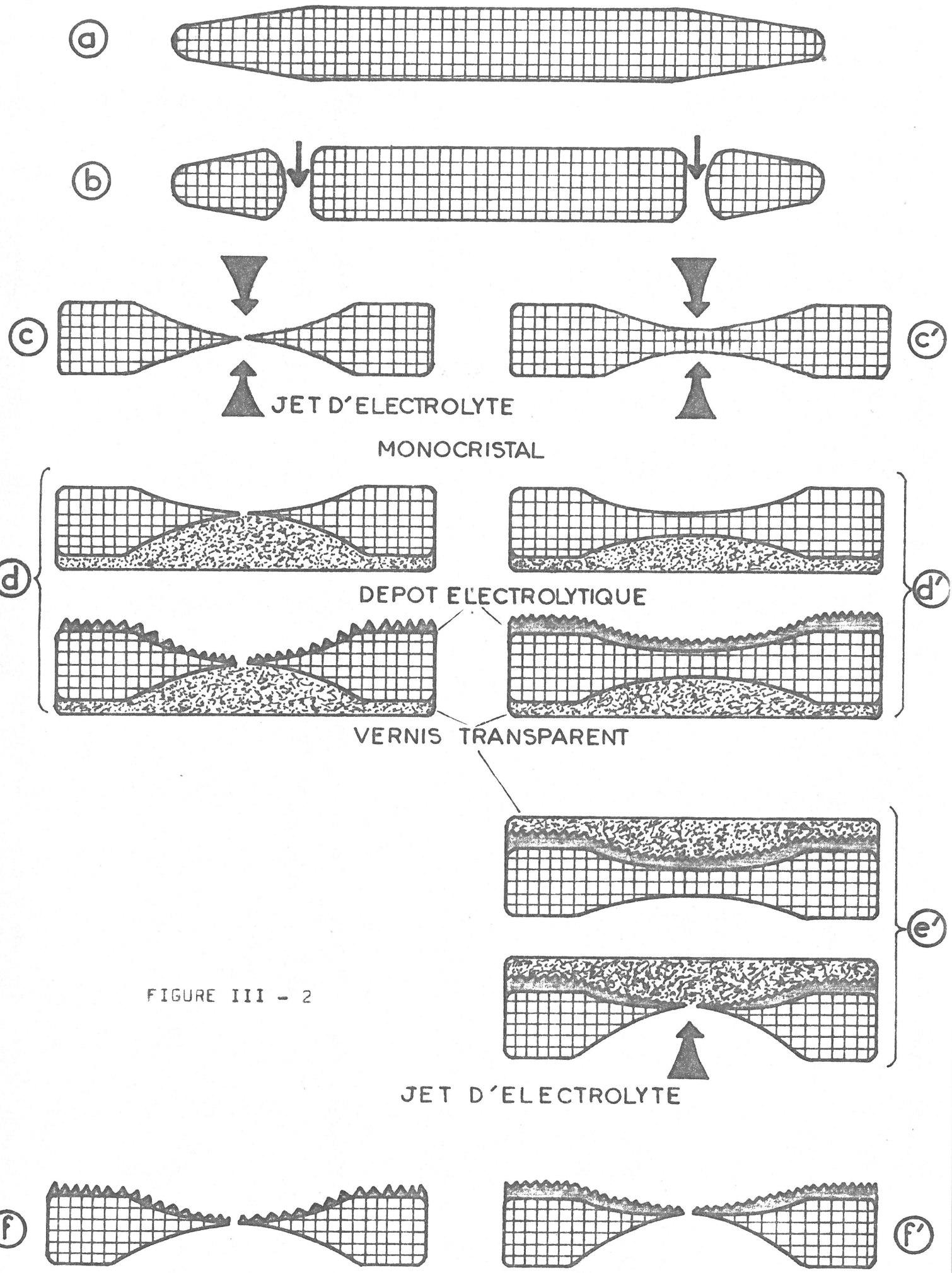
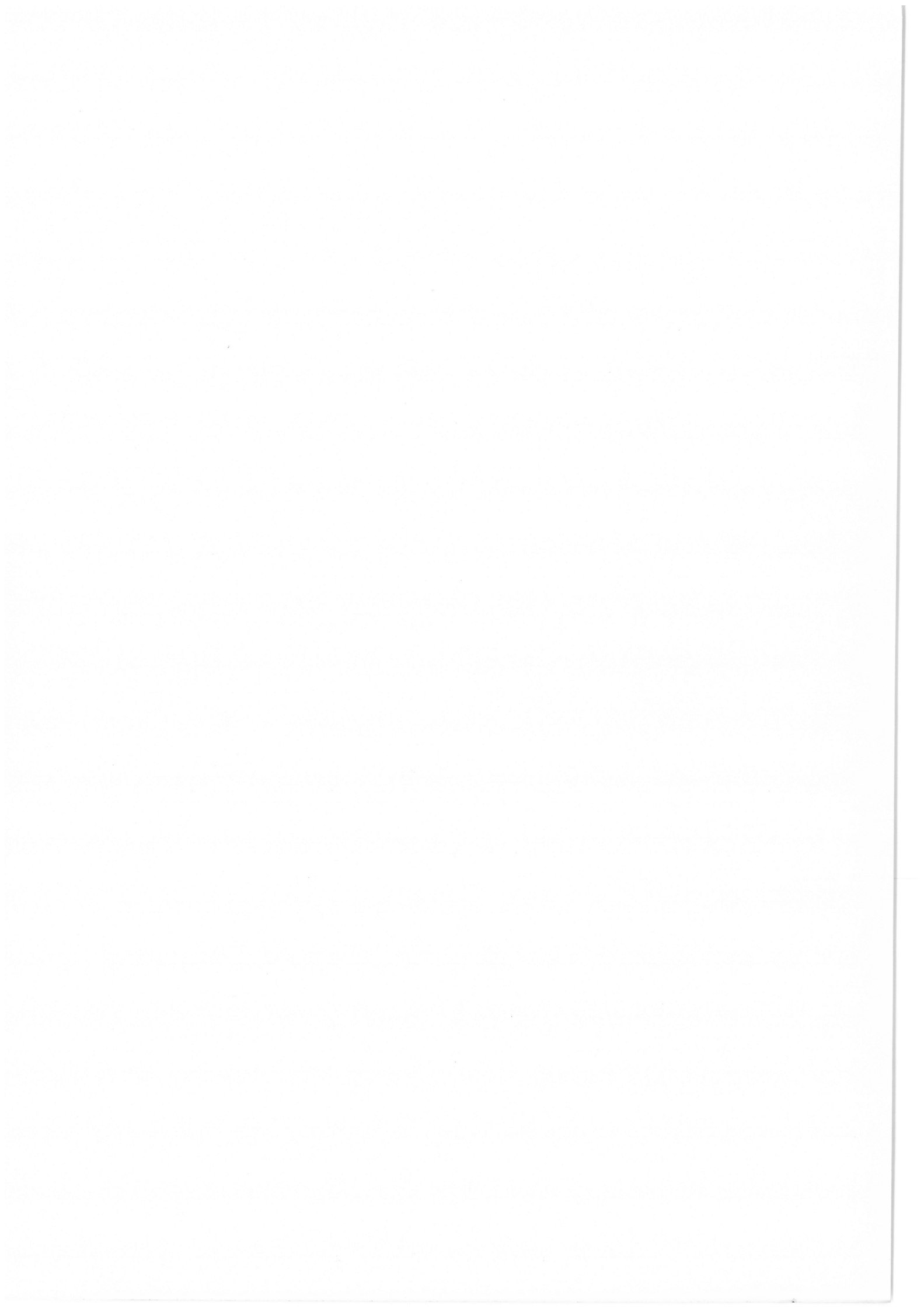


FIGURE III - 2



I) Les techniques du sciage
et du découpage électrolytiques

Les substrats monocristallins ont été obtenus à partir des cylindres monocristallins massifs de nickel par sciage électrolytique. Cette technique due à LEVY et GOUX (1966) a l'avantage de ne pas perturber la structure des couches superficielles du métal. Le principe de la scie électrolytique est basé sur la dissolution anodique d'un métal le long d'un fil cathode enveloppé d'un jet cylindrique d'un électrolyte approprié. Ce fil passe donc au centre d'une buse qui projette l'électrolyte sous un faible diamètre et à une pression élevée. Le tout est animé d'un mouvement de translation verticale le long de la section droite d'un monocristal constituant l'anode du système. Un porte-objet goniométrique permet une orientation précise de la section droite du cylindre monocristallin par rapport au fil cathode (figure III-3a). Par un premier trait de scie, il est possible d'obtenir une surface monocristalline parfaitement polie et orientée. Par un deuxième trait de scie incliné de 1,5 degré par rapport au précédent (pour tenir compte de la divergence du jet) et décalé de 100 microns, il est possible d'obtenir des lames monocristallines à faces sensiblement parallèles d'une superficie supérieure à 50 mm^2 sur une épaisseur constante inférieure à 80 microns. Dans le cas du nickel, la dissolution régulière est obtenue en utilisant une buse de céramique de 0,8 mm de diamètre, donnant un jet d'une solution aqueuse sursaturée en nitrate de sodium sous une pression de 2 Kg/cm^2 . La vitesse de descente du fil cathodique en acier de 0,3 mm de diamètre est constante de 3 cm/h tandis qu'une tension continue de 50 volts est appliquée entre les deux électrodes.

Les lames obtenues par sciage électrolytique ne peuvent être utilisées telles quelles, en particulier, pour l'étude ultérieure en microscopie électronique. Il est nécessaire de réduire leur taille à celles de pastilles pouvant être facilement placées dans le porte-objet du microscope. Pour éviter tout écaillage de la lame, nous utilisons un dispositif simple permettant la dissolution électrolytique du métal seulement le long d'un anneau de 3 mm de diamètre intérieur. Les conditions optimales sont réunies avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique sous une tension continue de 10 volts.

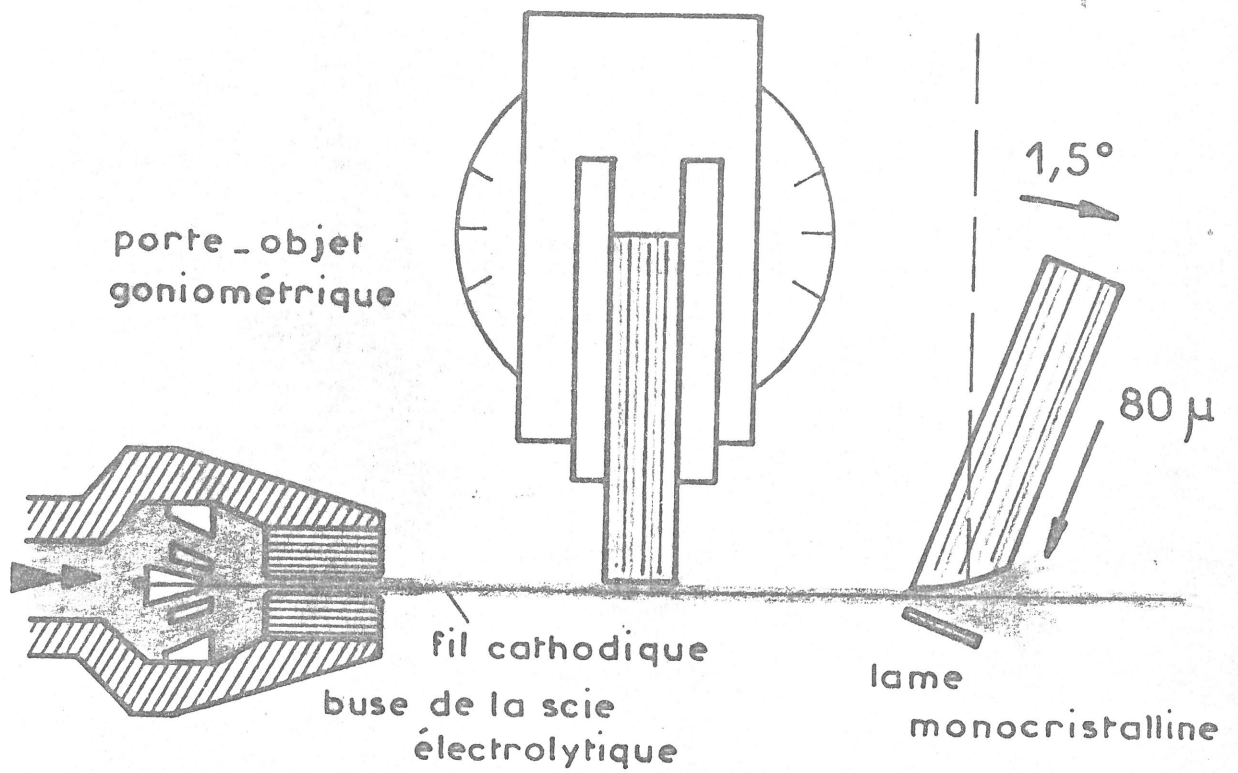


FIGURE III - 3a

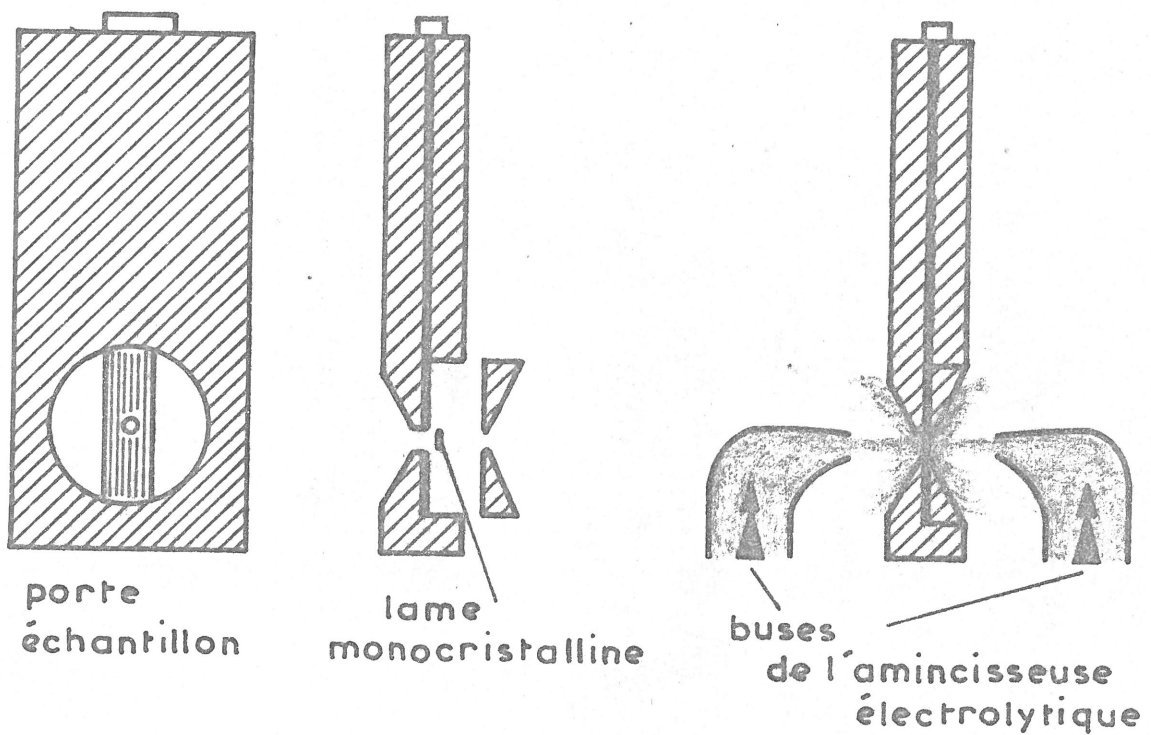
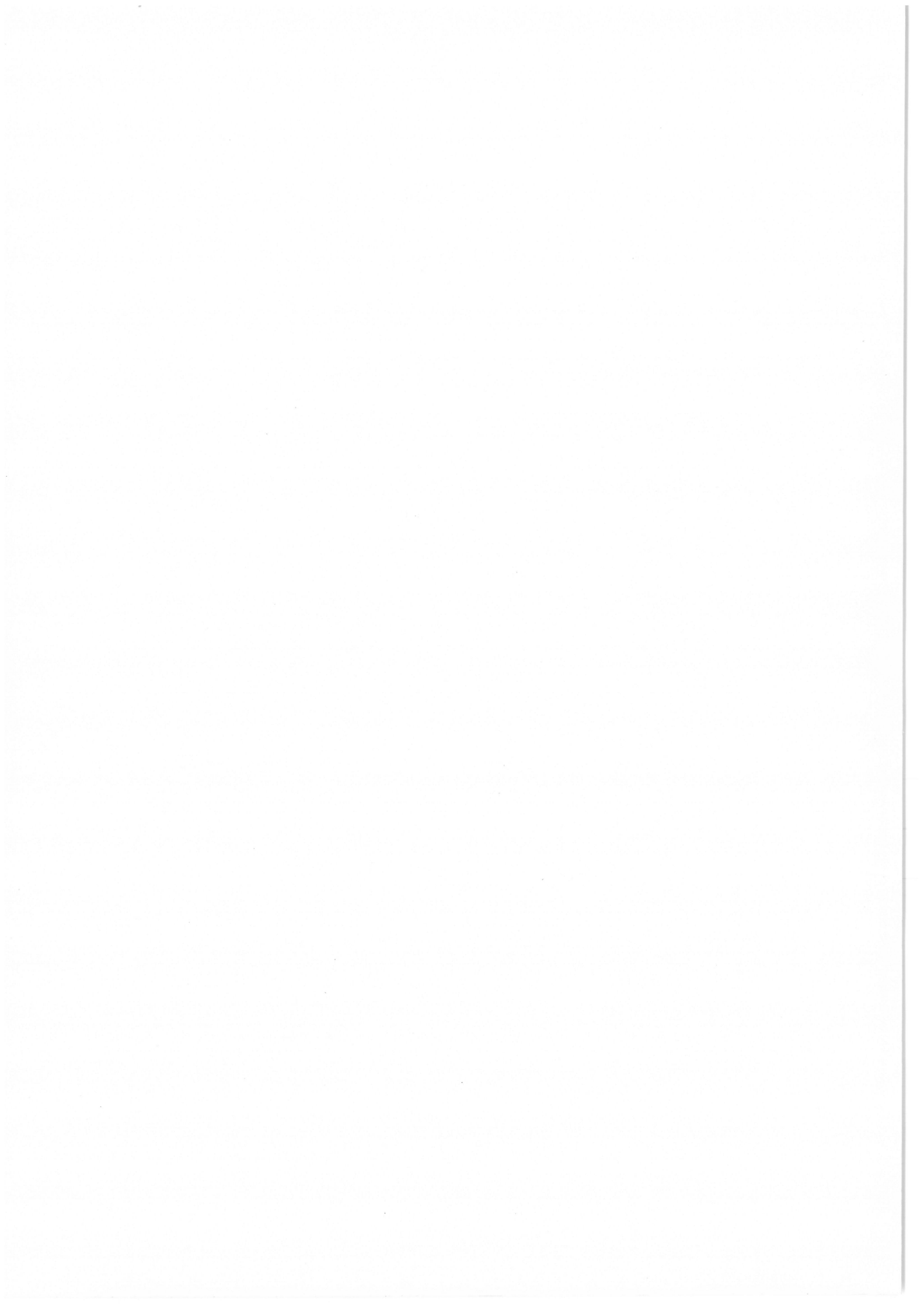


FIGURE III - 3b



2) Les techniques du polissage et de l'amincissement électrolytiques

Les pastilles monocristallines de nickel obtenues doivent ensuite être parfaitement polies afin de favoriser au maximum la croissance épitaxiale. Elles doivent de plus être amincies jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 20 microns pour faciliter leur perçage ultérieur. Ce résultat est obtenu par amincissement électrolytique dont la technique est due à DEWEY et LEWIS (1963). Le principe de l'amincisseuse électrolytique est basé sur la dissolution anodique d'un métal au centre d'une face sur laquelle est projeté un électrolyte approprié. La solution composée de 10 % d'acide perchlorique et de 90 % de butylcellosolve, passe sous faible pression par deux buses opposées pour atteindre les deux faces de la pastille (figure III-3b). Les meilleures conditions d'amincissement sont obtenues pour une température de -2°C et sous une tension continue de 14 volts. Les pastilles prenant la forme de disques biconcaves sont ainsi parfaitement polies électrolytiquement; elles restent d'une grande maniabilité et robustesse et peuvent servir de substrats cathodiques monocristallins.

La préparation du dépôt électrolytique s'effectue sur l'une des faces d'un disque, l'autre étant recouverte par un vernis isolant. Une fois terminé, le dépôt est lui-même recouvert d'un vernis isolant et transparent, tandis que le vernis recouvrant le substrat cathodique est éliminé.

L'ensemble est introduit à nouveau dans l'amincisseuse électrolytique. La dissolution anodique élimine peu à peu le métal substrat et est arrêtée automatiquement lorsque se forme un trou d'un demi-millimètre de diamètre au centre du disque. Les plages au bord de ce trou sont suffisamment minces pour être observées en transmission. Elles sont constituées des dernières couches du dépôt électrolytique. Le contraste des images provient à la fois des caractéristiques structurales et des variations d'épaisseur dues par exemple aux figures de croissance.

Les lames monocristallines sont d'abord observées en microscopie électronique sous une tension d'accélération de 100 000 volts à l'aide d'un microscope O.P.L. MEU IB ou PHILIPPS EM 200. Certaines zones relativement épaisses seront examinées à l'aide du Microscope Electronique de 1 Million de volts du Laboratoire d'Optique Electronique du C.N.R.S. de Toulouse.

quatrième chapitre

LA CROISSANCE HOMOEPITAXIQUE
DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL

Différentes études systématiques présentées dans ce chapitre concernent l'influence du substrat monocristallin et de la tension cathodique sur la morphogénèse des dépôts électrolytiques de nickel préparés en l'absence de tout adjuvant organique. Nous examinerons en détail chacun des stades de la croissance des dépôts sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de nickel. Par l'observation en transmission des dépôts de très faible épaisseur sur des lames minces, nous déterminerons les particularités des tout premiers germes conduisant à la formation des couches monocristallines. Par l'étude conjuguée du faciès et de la structure des dépôts à l'aide de méthodes originales décrites précédemment, nous déterminerons les hauteurs maximales des dépôts épitaxiques avec ou sans figures de croissance en fonction des conditions d'électrolyse ; puis nous étudierons la morphogénèse et la dégénérescence des reliefs pyramidaux sur les plans de grande densité atomique.

A/ ETUDE DE LA CROISSANCE

DES CRISTALLITES TRIDIMENSIONNELS

La préparation de dépôts électrolytiques de nickel de très faible épaisseur sur des lames monocristallines de différentes orientations met en évidence que le dépôt est constitué à partir de la nucléation et de la coalescence de cristallites tridimensionnels. FROMENT et THEVENIN (1974). Ces cristallites ont généralement une forme pyramidale dont la taille augmente avec le pH de l'électrolyte et avec la densité de courant. La figure IV-1 présente les cristallites tridimensionnels observés sur les plans (111), (110) et (100) lorsque le pH de l'électrolyte est de 4,5 - la densité de courant de $1,5 \text{ A/dm}^2$ ou la tension cathodique de 835 mV/ECS. Pour un dépôt électrolytique d'épaisseur moyenne de 250 angströms, les cristallites, qui possèdent pour la plupart de nombreux défauts cristallins, ont un diamètre moyen de 2000 angströms. Nous avons également observé des cristallites plats (figure IV-2a) d'une taille inférieure à 500 Å dont l'intérieur est marqué par des franges de moiré. Ces franges indiquent que ceux-ci sont légèrement désalignés par rotation autour de la normale au plan monocristallin. En outre, la disposition régulière des franges révèle que les cristallites contiennent peu de dislocations.

La microdiffraction électronique (figure IV-3) indique, par ailleurs, que les cristallites pyramidaux formés sur un plan (hkl) sont aussi bien des cristallites ayant un plan de base (hkl) en position d'épitaxie parfaite ou en position de macle, que des cristallites de plan de base (uvw) orientés de telle façon qu'au moins une rangée atomique dense soit commune au dépôt et au substrat. La figure IV-4 illustre par des diagrammes indexés diverses possibilités d'orientation épitaxiale des cristallites tridimensionnels sur les plans (111), (110) et (100) du nickel. L'ensemble des résultats expérimentaux est donné sur la figure IV-5.

La formation systématique sur les trois plans étudiés de cristallites d'orientation différente de celle du substrat monocristallin laisse supposer que la morphologie d'une large proportion des cristallites est imposée par les conditions d'électrolyse. D'ailleurs, la nucléation de cristallites (110), (211) et (100) s'explique facilement puisque les conditions d'électrolyse utilisées imposent la formation ultérieure de dépôts polycristallins d'axes de texture $|110|^A$, $|211|$ et $|100|$ pour des valeurs croissantes de la tension cathodique. L'examen détaillé de la morphologie des cristallites tridimensionnels nous a conduit à remarquer l'existence de cristallites de moins de 500 Å de diamètre ayant une symétrie binaire (figure IV-2b) et de cristallites à symétrie quinaire (figure IV-2c). Ces cristallites tridimensionnels sont probablement dérivés de germes paracristallins de type décaédrique ou icosaédrique qui pourraient être à l'origine de cristallites multimaclés constituant les dépôts d'axes de texture $|211|$ et $|110|^A$. THEVENIN (1969). FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1969). FROMENT et THEVENIN (1974).

Cependant, malgré la diversité de l'orientation et de la structure des cristallites tridimensionnels qui entrent en coalescence, nous avons observé la formation ultérieure d'une couche monocristalline parfaitement épitaxiale. Les cristallites dont la structure est définie par les conditions d'électrolyse sont probablement absorbés par les cristallites épitaxiales qui doivent se développer plus rapidement. Les cristallites désalignés ou en position de macles peuvent avoir des possibilités de rotation et de translation pour entraîner la formation d'un dépôt monocristallin continu.

Le nombre et la taille des cristallites tridimensionnels dépend, par ailleurs, de l'orientation du substrat monocristallin. Nous observons en effet sur la figure IV-1 que les cristallites sont moins nombreux et plus petits sur le plan (100) que sur les plans (110) et (111) de monocristaux de nickel. Cette nucléation importante sur les deux derniers plans est peut être liée au fait que les conditions d'électrolyse employées ne

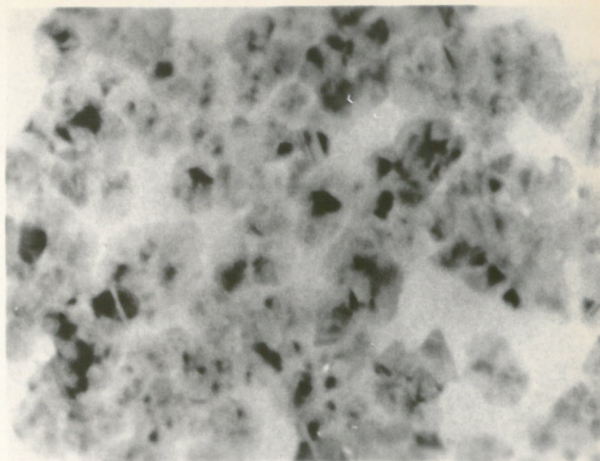
peuvent favoriser la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques ; par contre, sur le plan (100) les dépôts sont monocristallins sur de très grandes épaisseurs comme nous le montrerons dans le prochain paragraphe. La nucléation des cristallites tridimensionnels ayant des répercussions sur la cinétique d'électrocristallisation, nous avons cherché à obtenir des informations plus précises en enregistrant l'évolution en fonction du temps de la tension cathodique pour une densité de courant imposée de $1,5 \text{ A/dm}^2$. Nous avons ainsi remarqué que la tension cathodique est très élevée pendant les cinq premières secondes puis diminue de façon exponentielle pendant les 30 secondes suivantes pour atteindre une valeur stationnaire au bout d'une minute environ. Sur la figure IV-6a, nous avons représenté l'évolution de la tension relevée pendant la croissance des dépôts électrolytiques de nickel sur des substrats monocristallins et polycristallins de nickel. Les origines des différentes courbes ont été décalées de 30 secondes afin de mieux distinguer les différentes évolutions. Nous avons représenté de la même manière l'évolution de l'intensité du courant en fonction du temps pour une tension cathodique imposée de 835 mV/ECS (figure IV-6b). La comparaison de ces courbes avec les observations microscopiques met en évidence que la formation initiale d'un plus grand nombre de cristallites tridimensionnels entraîne par exemple une tension cathodique initiale plus élevée. De plus, la coalescence de ces cristallites coïncide avec une diminution importante de la tension cathodique jusqu'à une valeur stationnaire pratiquement identique pour tous les substrats monocristallins et polycristallins. Les courbes de la figure IV-6 montrent enfin que le taux de nucléation des cristallites tridimensionnels dépend du substrat monocristallin mais surtout des conditions d'électrolyse qui favorisent ou non la nucléation de cristallites épitaxiales.

[The page contains extremely faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. The text is arranged in several columns and is difficult to decipher.]

FIGURE IV-I

PLAN (III)

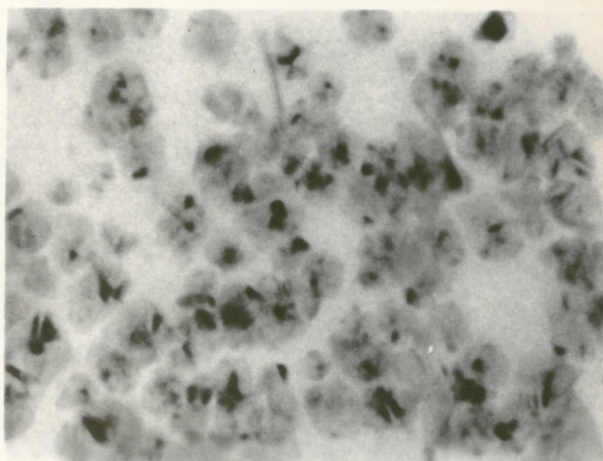
Morphologie
des Cristallites



PLAN (IIO)

Morphologie
des Cristallites

Microscope Electron. I MV
X. 200 000



PLAN (IOO)

Morphologie
des Cristallites

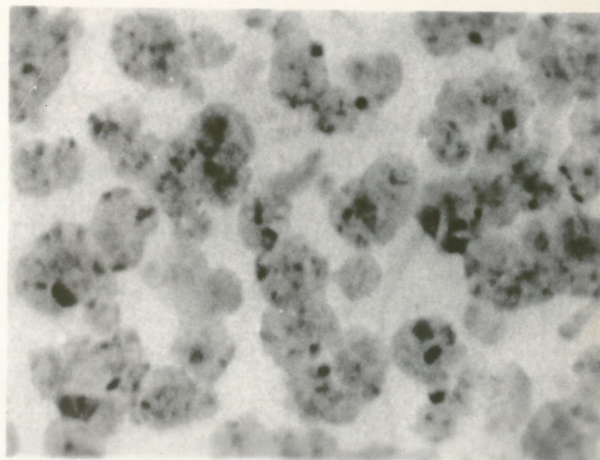
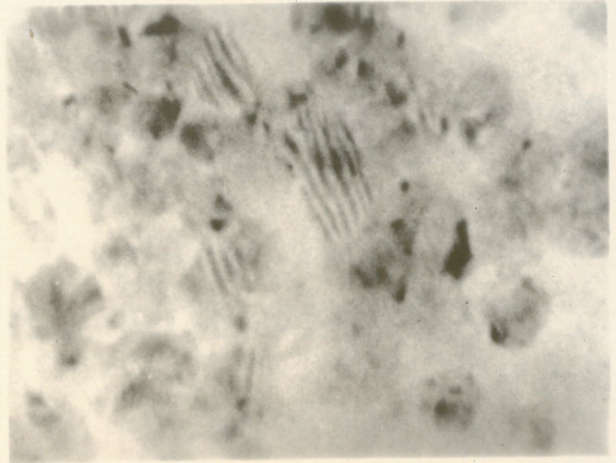


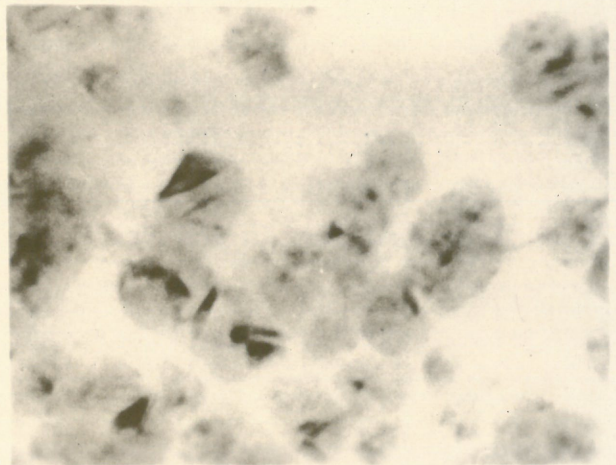
FIGURE IV-2

PLANS (III) (II0) (100)

Cristallites plats



Cristallites
à symétrie binaire
Microscope Electron. I MV
X. 250 000



Cristallites
à symétrie quinaire

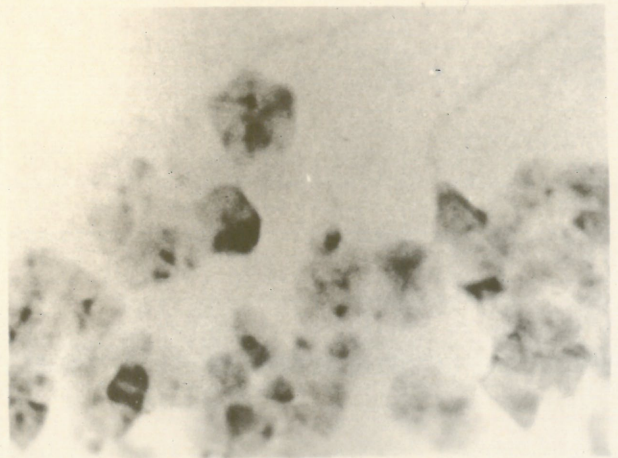
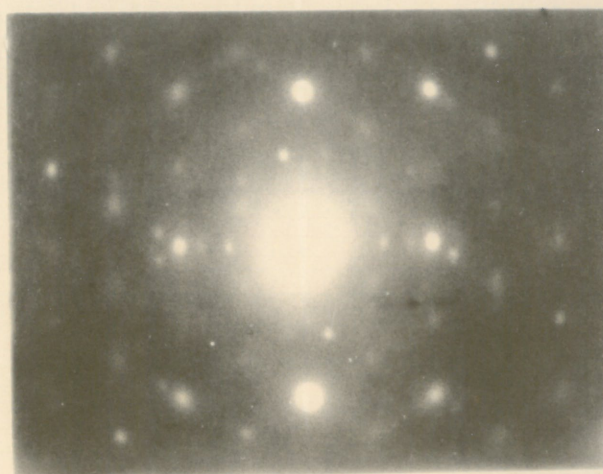


FIGURE IV-3

PLAN (III)

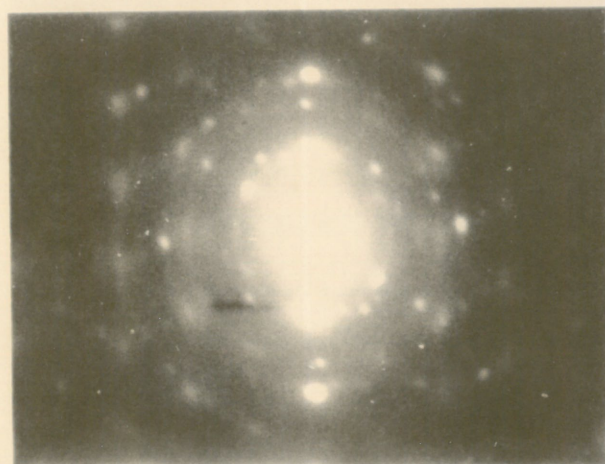
Microdiffraction



PLAN (IIO)

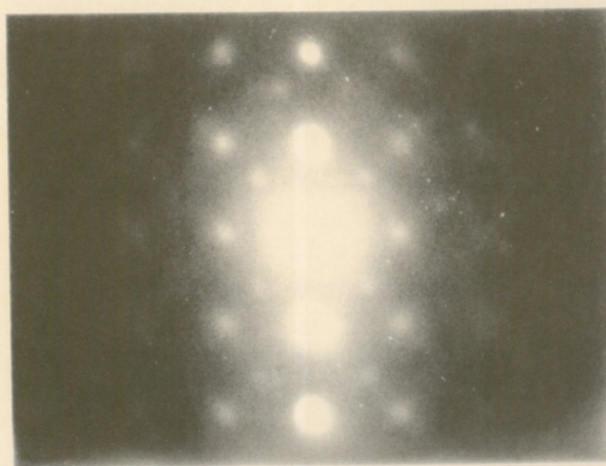
Microdiffraction

Microscope Electron. I MV

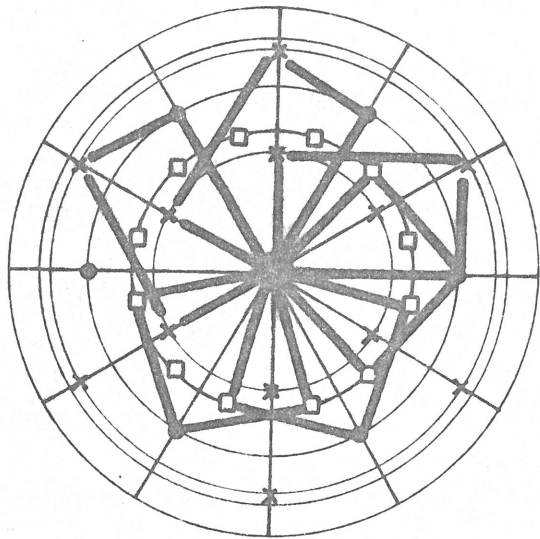


PLAN (IOO)

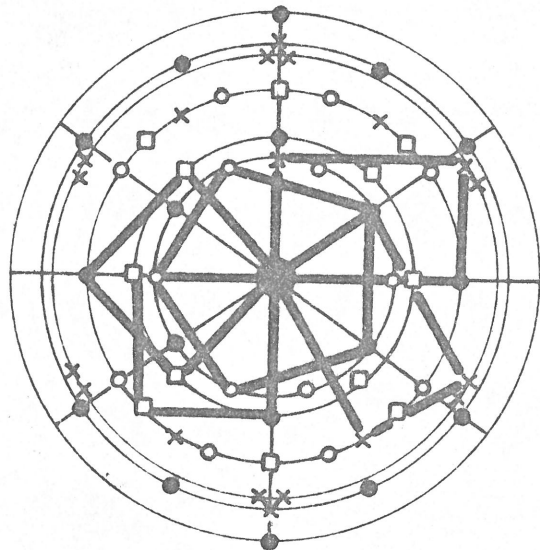
Microdiffraction



PLAN (111)



PLAN (110)



PLAN (100)

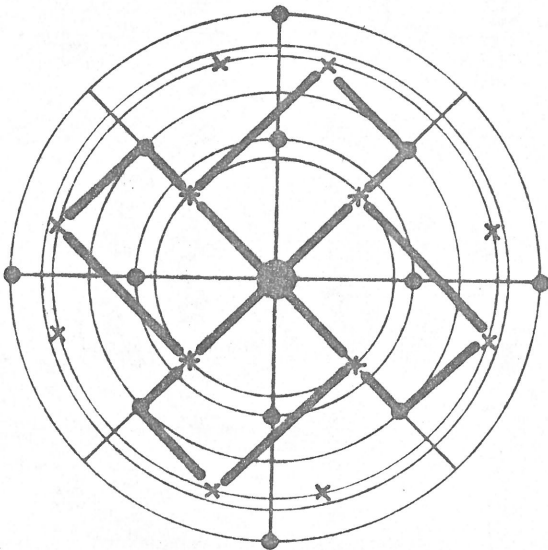


FIGURE IV - 4

CRISTALLITES TRIDIMENSIONNELS				
	$ 111 $	$ 110 $	$ 100 $	$ 211 $
(111)	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites plats désalignés - cristallites trigonaux $[110]_C // [110]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites à symétrie quinaire $[110]_C // [110]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites tétragonaux $[110]_C // [110]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites à symétrie binaire $[110]_C // [110]_S$
(110)	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites trigonaux $[110]_C // [110]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites plats désalignés - cristallites à symétrie quinaire $[110]_C // [110]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites tétragonaux $[110]_C // [110]_S$ ou $[100]_C // [100]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites à symétrie binaire $[110]_C // [110]_S$ ou $[111]_C // [111]_S$
(100)	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites trigonaux $[110]_C // [110]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites à symétrie quinaire $[110]_C // [110]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites plats désalignés - cristallites tétragonaux $[110]_C // [110]_S$ 	<ul style="list-style-type: none"> - cristallites à symétrie binaire $[110]_C // [110]_S$

SUBSTRAT MONOCRISTALLIN

FIGURE IV - 5

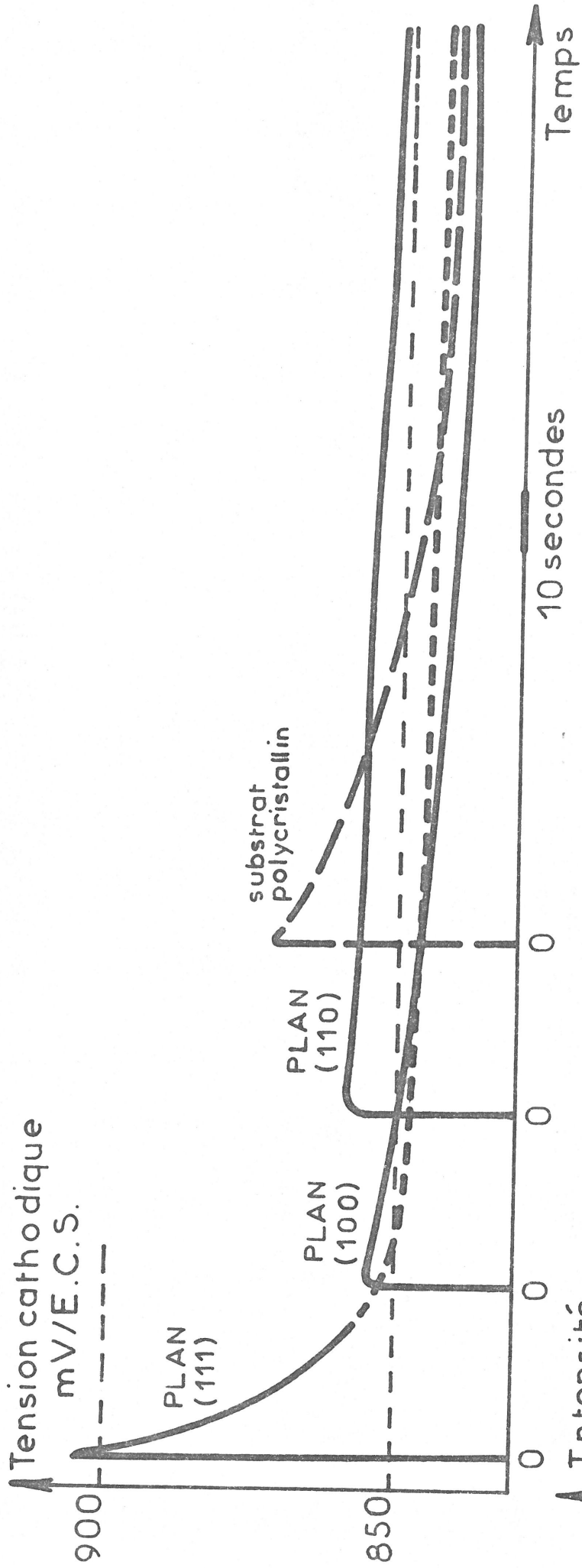


FIGURE IV - 6a

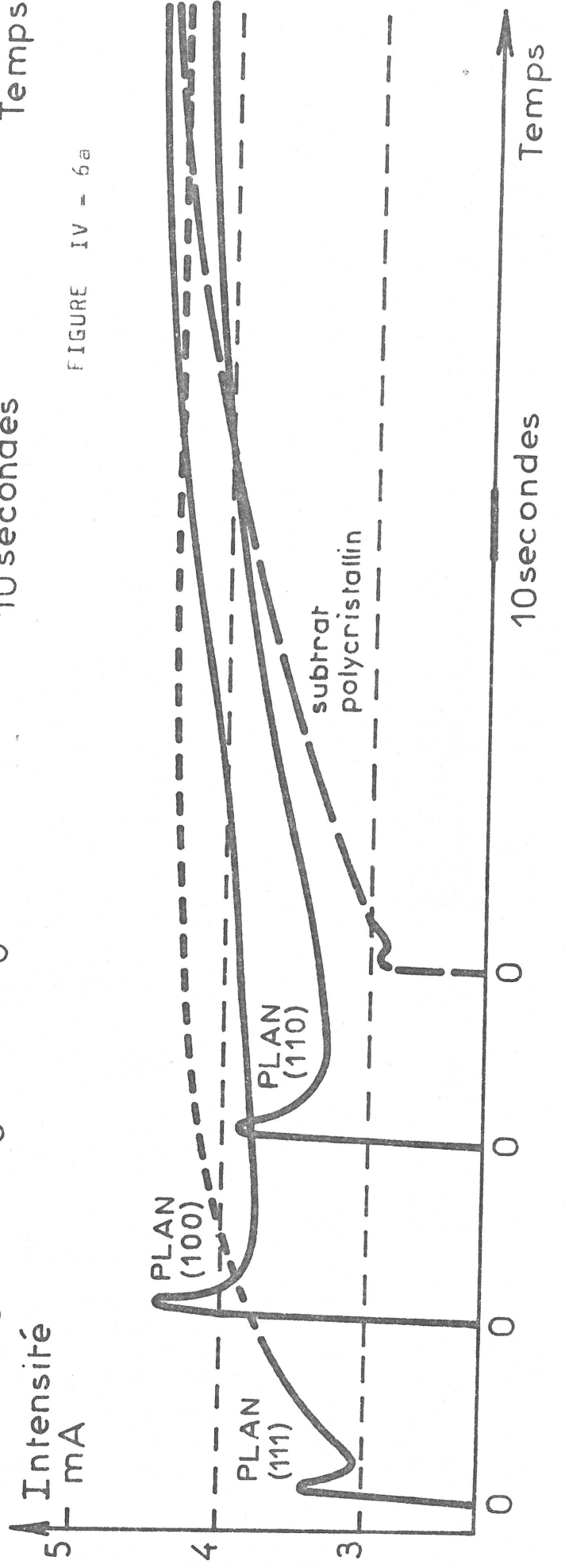


FIGURE IV - 6b

B/ ETUDE DES HAUTEURS CARACTERISTIQUES
DE LA CROISSANCE HOMOEPITAXIALE DU NICKEL

Afin de définir les conditions optimales pour permettre l'évaluation de ces hauteurs de croissance, nous avons tout d'abord étudié l'influence de la tension cathodique sur la formation des dépôts monocristallins sans figures de croissance. La figure IV-7 donne les hauteurs (h) sur les trois plans d'indices simples (100), (110) et (111) pour des tensions corrigées de la chute ohmique comprises entre 650 et 1100 mV/ECS. Nous remarquons, par exemple, que le dépôt est monocristallin sur le plan (100) pour des hauteurs particulièrement élevées dans le domaine de tension cathodique compris entre 850 et 1000 mV/ECS qui favorise par ailleurs la formation d'un axe de texture |100| dans les dépôts devenus polycristallins. Dans ces conditions, étant donnée la difficulté de préparation des dépôts homoépitaxiaux de nickel, il suffit de déterminer les hauteurs caractéristiques pour une valeur moyenne de la tension cathodique dans chaque domaine d'existence de texture de fibre. Nous choisirons en fait quatre valeurs de la densité de courant (paramètre plus facilement accessible que la tension cathodique) soient 0,2 - 1,5 - 15 et 40 A/dm² qui correspondent respectivement aux axes de texture |110|^A |211| - |100| et |110|^B THEVENIN (1967) FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1966).

L'ensemble des résultats expérimentaux est réuni sur les figures suivantes : les hauteurs (h) définissant l'apparition des figures de croissance et les hauteurs (H) indiquant la formation d'îlots polycristallins sont données en coordonnées logarithmiques sur la figure IV-8 et en coordonnées linéaires corrigées d'après le rendement cathodique sur la figure IV-9. Sur ces figures, les parties hachurées mettent en évidence les épaisseurs des dépôts monocristallins couverts par

des reliefs pyramidaux. Nous constatons que la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel sur les plans (100), (110) et (111) du nickel est effectivement importante dans la mesure où les conditions d'électrolyse imposent la formation de cristallites de même orientation que celle imposée par le substrat monocristallin. THEVENIN (1969) FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1969).

Des dépôts électrolytiques monocristallins de nickel de plus de 75 microns d'épaisseur peuvent ainsi être obtenus par épitaxie sur le plan (100) d'un monocristal de nickel pour des conditions d'électrolyse favorisant l'axe de texture $|100|$. Des dépôts monocristallins de plus de 40 microns d'épaisseur sont préparés sur le plan (110) dans le domaine d'existence de l'axe de texture $|110|^B$ à forte tension cathodique. Par contre, la croissance épitaxiale sur le plan (111) est relativement peu importante, inférieure à 2 microns, pour toutes les conditions d'électrolyse ; cela est certainement dû au fait que ces conditions imposent la formation de cristallites d'axes de texture dont les indices sont différents de ceux de l'axe du substrat monocristallin.

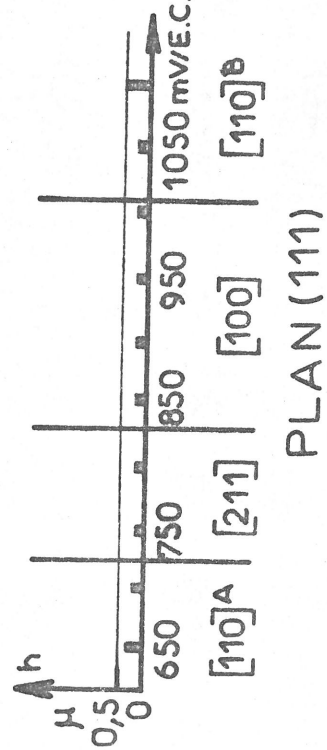
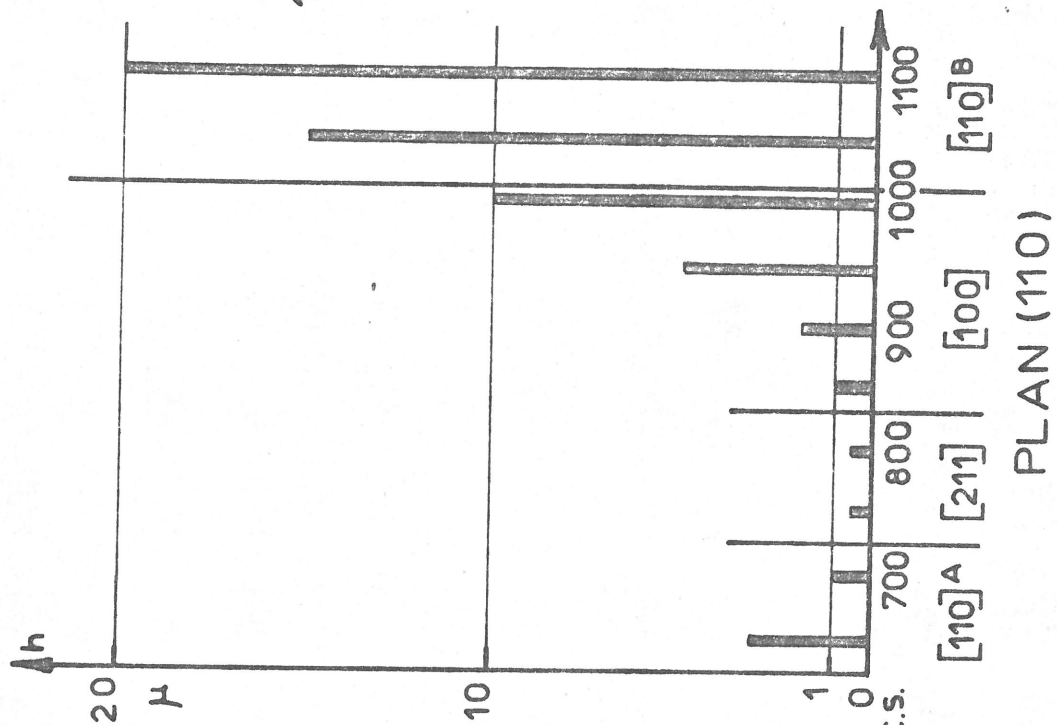
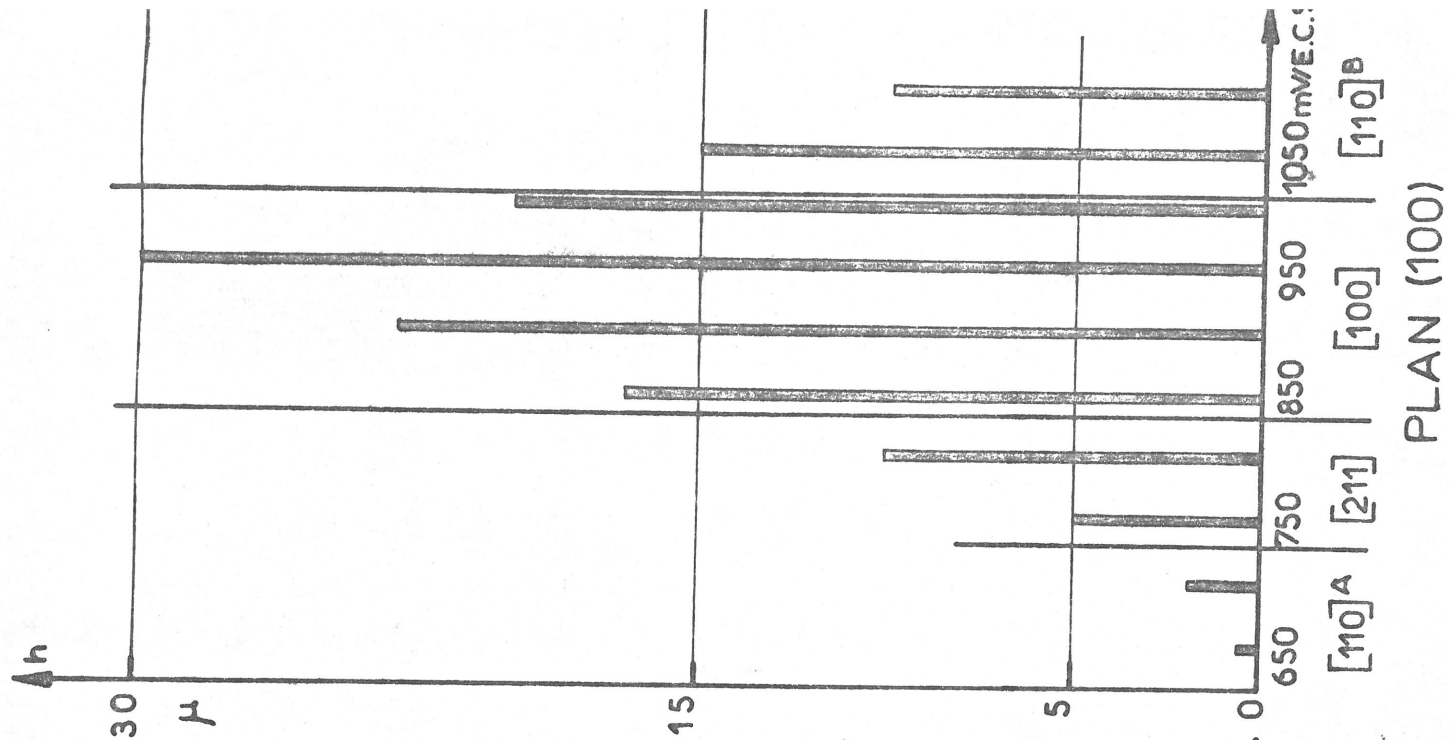


FIGURE IV - 7

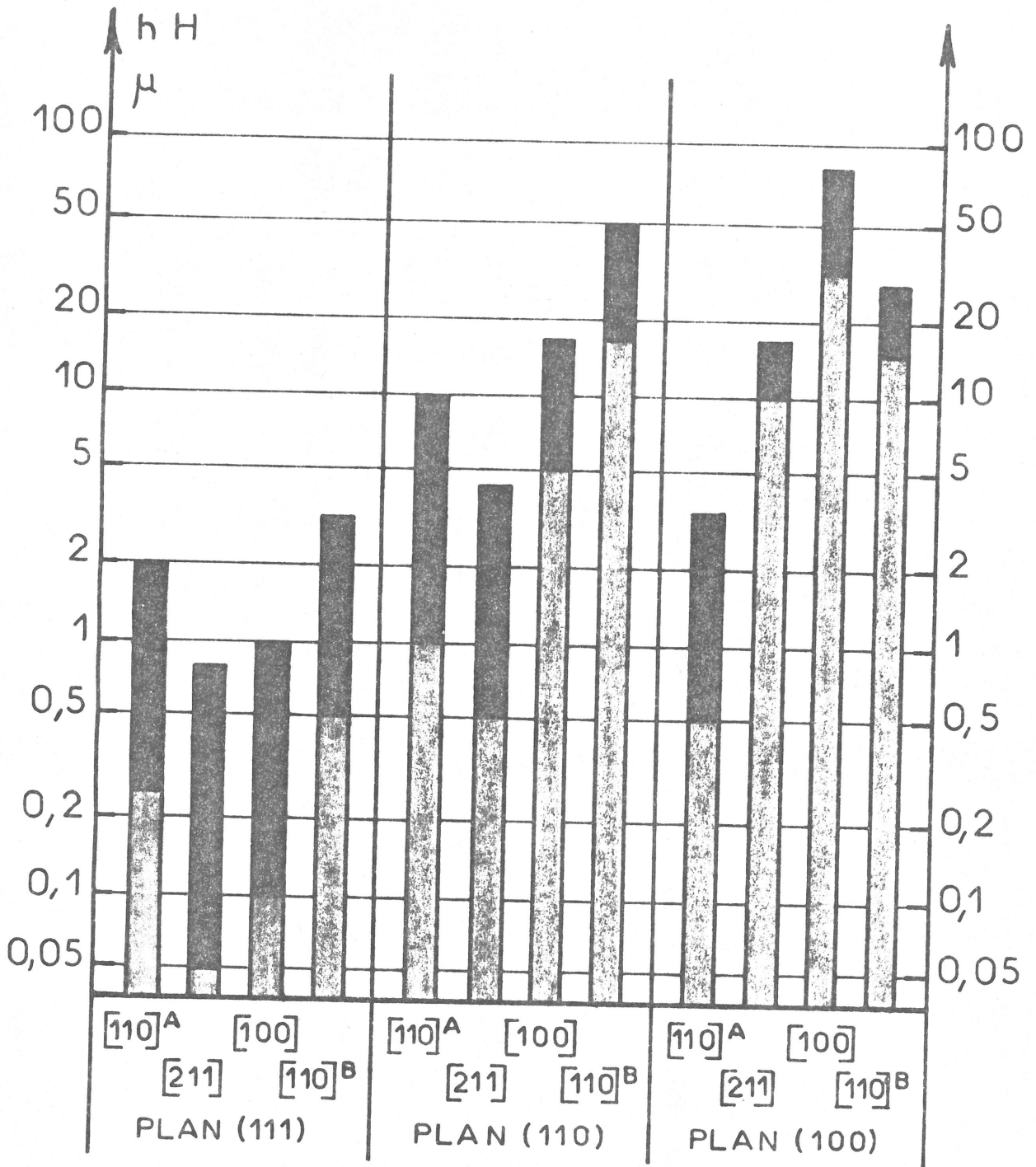
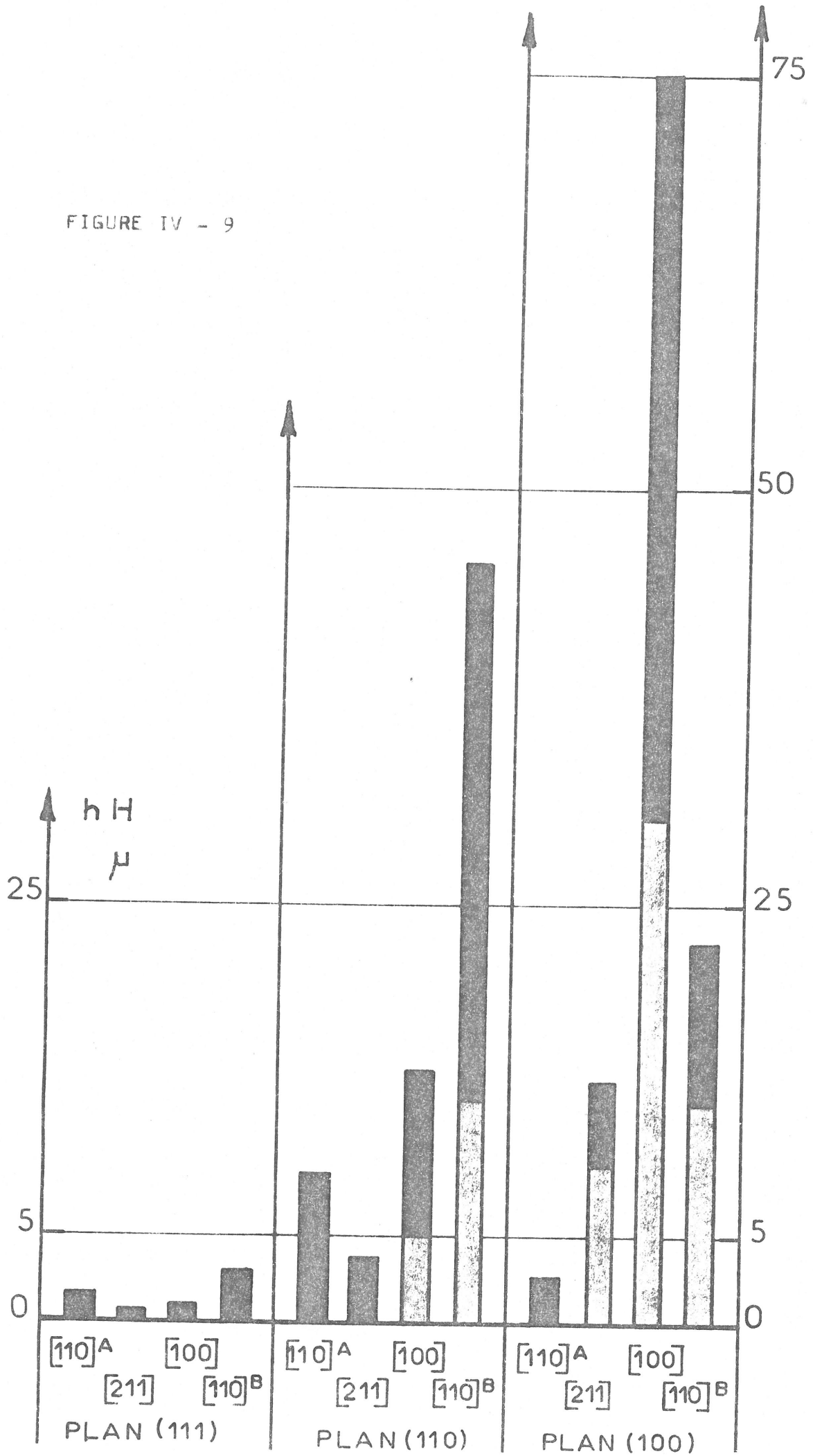


FIGURE IV - 8

FIGURE IV - 9



C/ ETUDE DE LA MORPHOGENESE
DES FIGURES DE CROISSANCE

La croissance d'un dépôt électrolytique homoépitaxique sur de grandes épaisseurs fait intervenir le développement de figures de croissance généralement constituées par des gradins et plateaux macroscopiques et par des reliefs pyramidaux dont le degré de symétrie correspond à celui de l'axe du substrat monocristallin.

A l'aide d'une méthode originale décrite en détail dans le troisième chapitre, nous avons pu étudier les figures de croissance qui peuvent apparaître sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de nickel. Par l'observation conjuguée de leur faciès à l'aide de double répliques et de leur structure par l'intermédiaire de lames minces, nous avons pu apporter des renseignements sur leur morphogénèse. FROMENT et THEVENIN (1974).

1) Figures de croissance sur le plan (III)

La formation de figures sur les dépôts épitaxiaux (III) intervient dès que leur épaisseur atteint $0,05 \mu$. Sur la figure IV-10a sont présentés les reliefs pyramidaux observés par double réplique de surface lorsque l'épaisseur du dépôt est de $0,5$ micron. Les pyramides trigonales qui ont une taille moyenne de l'ordre de $0,25 \mu$ sont alignées suivant deux positions parallèle et antiparallèle sur le plan (III).

L'aspect en transmission d'un tel dépôt épitaxial est donné sur les figures IV-10b (champ clair) et IV-10c (champ sombre). Les petits triangles sombres disposés sur la lame en champ clair indiquent la présence de pyramides trigonales. La diffraction électronique sur la figure IV-11a montre que la base des triangles est parallèle au plan (III) suivant deux directions $|1\bar{1}0|$ et $|\bar{1}10|$.

Ces observations permettent de définir la morphologie des pyramides en supposant qu'elles sont constituées par des plans d'indices simples. Etant donnée l'orientation de leur base, les pyramides trigonales sont probablement limitées par trois plans du type $\{111\}$ dont les angles d'inclinaison sont de $70^\circ 32'$ par rapport au plan (III) du substrat monocristallin.

L'examen des lames minces montre en outre que les pyramides contiennent peu de défauts cristallins. La présence de certaines figures de croissance est révélée **seulement** par des triangles d'aspect **sombre** uniforme. D'autres pyramides trigonales possèdent des micromacles inclinées. Enfin, quelques groupes de pyramides de grande taille contiennent des agrégats de dislocations.

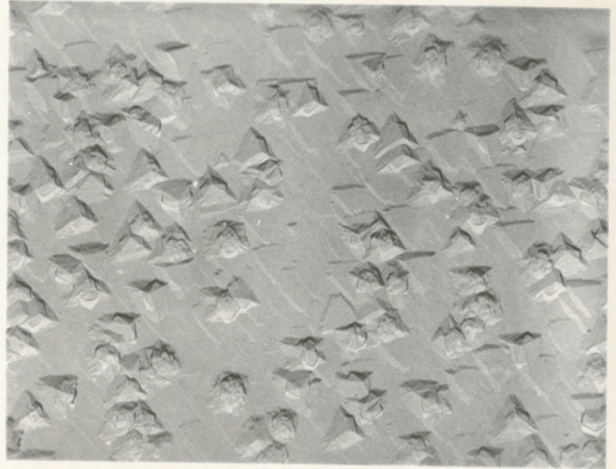
L'ensemble de ces observations permet donc de supposer que les pyramides de croissance observées sur les dépôts épitaxiaux d'orientation (III) ne sont pas nécessairement initiées par des défauts cristallins particuliers. De telles figures souvent tronquées dès la moindre désorientation du substrat par rapport au plan compact pourraient se développer à partir de couches macroscopiques en extension latérale suivant certaines directions.

Dès que le dépôt monocristallin atteint une épaisseur supérieure à 1 micron, nous avons remarqué une complication des figures de croissance. Les pyramides trigonales possèdent en effet des facettes supplémentaires sur une ou deux de leurs faces principales. Cette particularité est probablement due à la présence de micromacles inclinées à l'intérieur de ces figures de croissance ; plus exactement l'émergence de ces plans de macle sur les faces principales peut conduire à la formation de nouvelles facettes. Lorsque la croissance des figures pyramidales est ainsi perturbée, des îlots polycristallins se développent sur la surface des dépôts électrolytiques (figures IV- IIb et c).

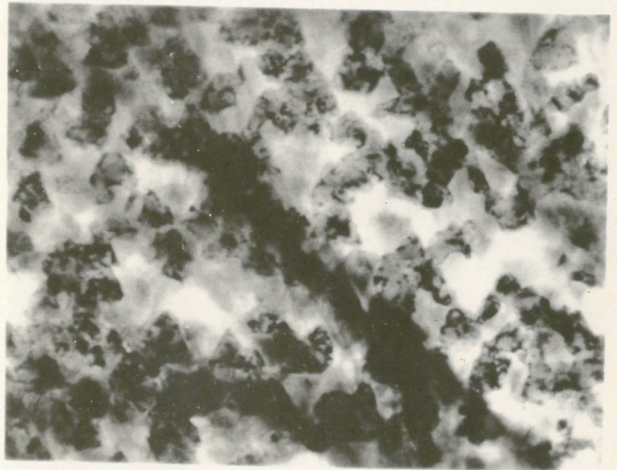
FIGURE IV-10

PLAN (III)

Faciès
Double Réplique



Structure
Lame Mince (champ clair)
Microscope Electron. 1 MV
X. 25 000



Structure
Lame Mince (champ sombre)

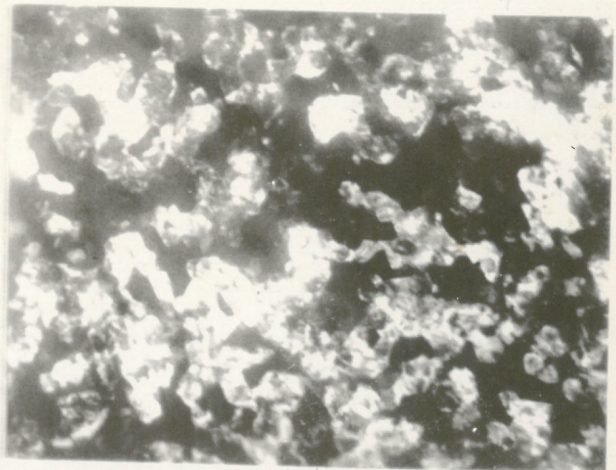
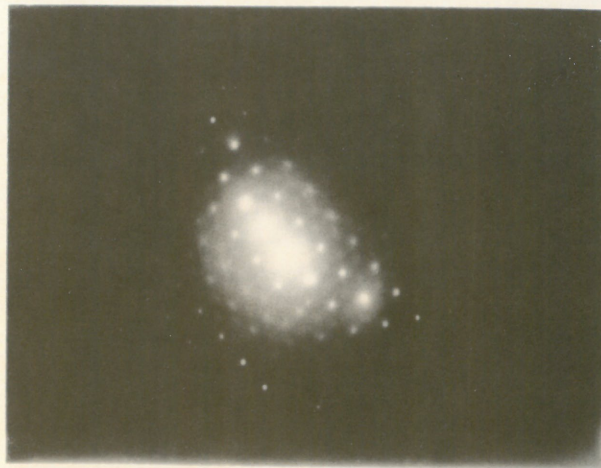


FIGURE IV-II.

PLAN (III)

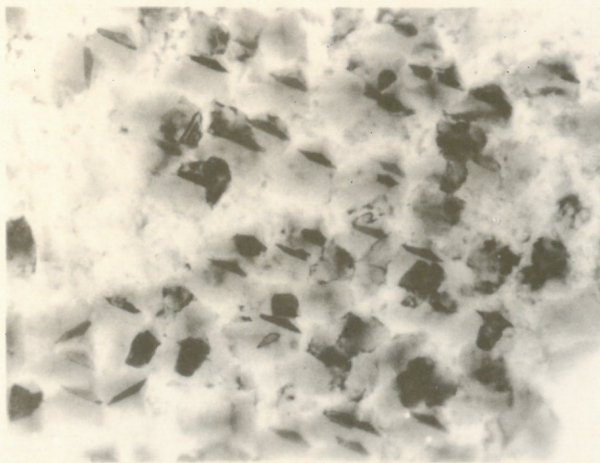
Microdiffraction
Microscope Electron. 1 MV



Dégénérescence
du Faciès
X. 25 000



Dégénérescence
de la Structure



2) Figures de croissance sur le plan (II0)

La présence de figures de croissance sur les dépôts épitaxiaux (II0) est observée dès que leur épaisseur atteint 0,5 micron. Sur la figure IV-I2a est présenté le faciès d'un dépôt épitaxial de 2μ d'épaisseur. Les pyramides à base rectangulaire ont une longueur moyenne de $0,5\mu$. Le faciès de ces pyramides est assez mal défini, cependant leur arête faitière est parallèle à l'une des diagonales de leur base. De plus, ces pyramides sont disposées suivant deux directions à 70 degrés l'une de l'autre.

L'observation en transmission de lames minces préparées à partir de ces dépôts (figure IV-I2b) permet de remarquer que ces figures de croissance contiennent le long de la diagonale de leur base, c'est à dire suivant l'une des deux directions $\langle II2 \rangle$ et $\langle \bar{II}2 \rangle$, une lamelle de macle perpendiculaire au plan (II0). L'image seule de la micromacle (figure IV-I2c) est obtenue en isolant avec le diaphragme de contraste un faisceau de diffraction spécifique de la macle. figure IV-I3a.

Toutes ces indications permettent de reconstituer la morphologie de ces figures de croissance. Le calcul des angles entre plans suggère que les deux grandes faces des pyramides ainsi que les deux faces situées en bout de l'arête faitière sont certainement des plans du type $\{3II\}$ faisant des angles de $31^\circ 29'$ et de $64^\circ 47'$ sur le plan (II0). Les autres faces des pyramides sont probablement des faces vicinales.

L'inclinaison des lames minces par rapport au faisceau électronique permet en outre de remarquer que la longueur de la micromacle augmente au cours de la croissance du dépôt c'est à dire au cours du développement de la pyramide. Nous devons donc admettre que la formation des figures de croissance est intimement liée à l'existence des micromacles. De telles micromacles de croissance perpendiculaires au plan (II0) du dépôt épitaxial sont probablement dues à des fautes d'empilement sur les plans compacts en cours de croissance.

Dès que le dépôt monocristallin dépasse une épaisseur de 4μ , nous avons constaté une multiplication telle des figures de croissance que les pyramides ne peuvent être discernées les unes des autres. La densité de micromacules augmente donc au fur et à mesure de la croissance du dépôt épitaxial. Des îlots polycristallins se développent ensuite dans diverses directions sur la surface du dépôt électrolytique. Il est probable que cette dégénérescence favorise la nucléation de cristallites non épitaxiales et peut être non texturées puisque le dépôt polycristallin doit atteindre une plus grande épaisseur avant de prendre un faciès caractéristique des conditions d'électrolyse (figures IV-13 b et c).

FIGURE IV-12

PLAN (110)

Faciès
Double Réplique



Structure
Lame Mince (champ clair)
Microscope Electron. I MV
X. 25 000



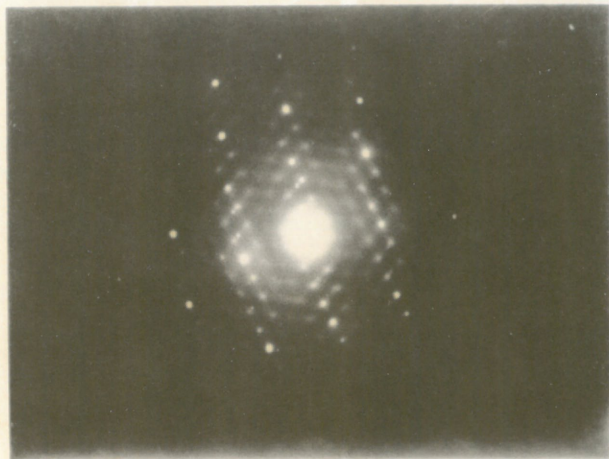
Structure
Lame mince (champ sombre)



FIGURE IV-13

PLAN (110)

Microdiffraction
Microscope Electron. 1 MV



Dégénérescence
du Faciès
X. 25 000



Dégénérescence
de la Structure



3) Figures de croissance sur le plan (100)

L'apparition des figures de croissance sur les dépôts épitaxiaux (100) est observée pour une épaisseur supérieure à 10 microns. La figure IV-14a présente le faciès caractéristique du dépôt d'une épaisseur de 30μ : il est constitué par des pyramides tétraogonales comprises entre des cavités pyramidales disposées régulièrement suivant deux directions perpendiculaires. La microscopie électronique à balayage montre que l'apparition de ce faciès est due à la formation de cavités pyramidales dont la taille peut atteindre $0,5\mu$, les faces ayant un angle d'inclinaison voisin de 45 degrés par rapport au plan du substrat.

Pour mieux se rendre compte des particularités du faciès de ces dépôts épitaxiaux, nous avons, par une attaque anodique appropriée, dégagé les plans les plus denses {111} qui servent de plans de référence. Sous une tension de 150 mV/ECS dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 2N, les pyramides sont tout d'abord corrodées sur chacune de leurs arêtes. Puis quatre plans {111} sont progressivement dégagés, constituant les faces d'une nouvelle pyramide dont la base carrée est orientée à 45° par rapport à celle de la pyramide initiale.

A partir de ces indications, nous pouvons définir la morphologie des pyramides de croissance. Les intersections des plans {111} sur le plan (100) étant des directions $\langle 110 \rangle$, les côtés de la base des figures ne peuvent être que les deux directions perpendiculaires $\langle 100 \rangle$. En supposant que les facettes sont des plans d'indices simples, nous pouvons admettre que les pyramides sont limitées par quatre plans du type {110} faisant un angle de 45 degrés avec le plan de base.

L'examen en transmission de ces dépôts épitaxiaux permet de préciser encore la morphologie de ces figures de croissance comme le montre les figures IV-14 b et c. En champ clair comme en champ sombre, le contraste d'épaisseur indique la présence de cavités pyramidales dont l'intérieur est marqué par une suite de franges d'égale épaisseur. La microdiffrac-

tion (figure IV-15a) montre par ailleurs que la base carrée de ces cavités est orientée suivant les directions $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ dans le plan (100) . Ainsi, ces observations confirment que les pyramides sont alignées suivant des directions $\langle 100 \rangle$ et sont limitées par des plans $\{110\}$.

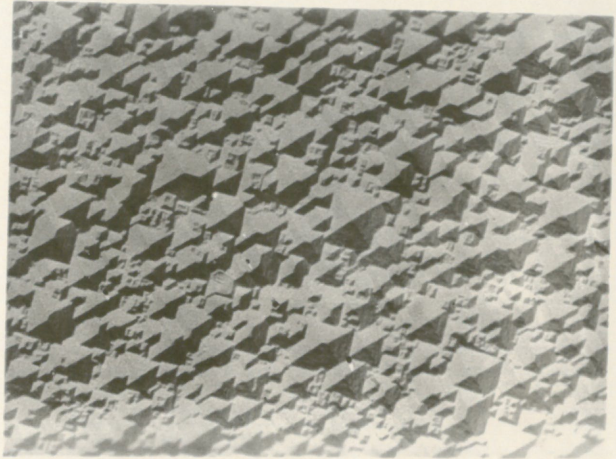
L'examen des lames minces met en évidence l'absence de micromacle et la présence d'une très faible densité de dislocations dans les couches déposées. L'origine des cavités pyramidales est donc probablement liée au blocage des sites de croissance sur la surface cathodique, les couches formées autour étant limitées par des plans $\{110\}$. La multitude des cavités sur la surface du dépôt épitaxial entraîne la constitution des pyramides tétraogonales dont la base est souvent rectangulaire.

Dès que le dépôt monocristallin dépasse une épaisseur de 15 microns dans le domaine d'existence de l'axe de texture $|211|$, nous avons observé que le développement des îlots polycristallins ne se fait pas au hasard sur la surface du dépôt épitaxial. Les cristallites d'axe de texture $|211|$ sont souvent orientés suivant deux directions perpendiculaires correspondant aux diagonales de la base des pyramides tétraogonales. L'observation en transmission de ces dépôts montre que les cristallites se sont développés dans des cavités pyramidales en ayant la trace des plans de macles parallèle à l'une ou l'autre des directions $\langle 110 \rangle$ dans le plan (100) . Ces cristallites tridimensionnels ont donc dès leur nucléation leur structure particulière et de plus croissent néanmoins en position d'épitaxie sur le dépôt monocristallin (figures IV-15 b et c).

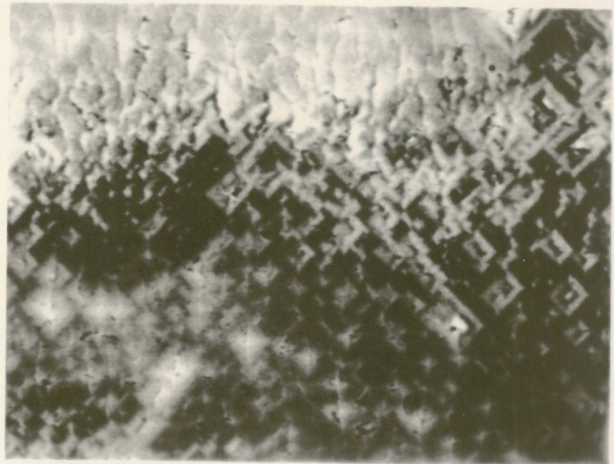
FIGURE IV-14

PLAN (100)

Faciès
Double Réplique



Structure
Lame Mince (champ clair)
Microscope Electron. I MV
X. 25 000



Structure
Lame Mince (champ sombre)

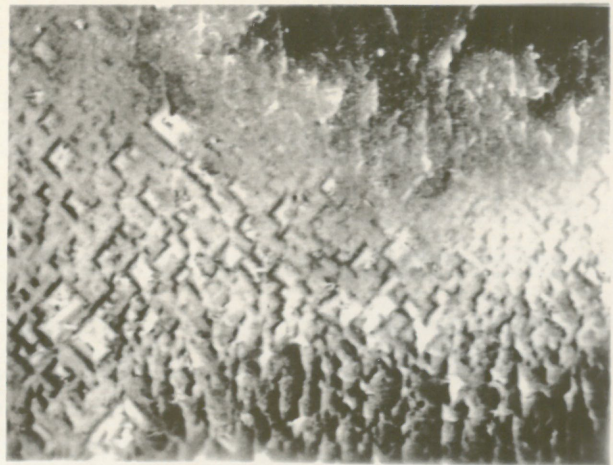
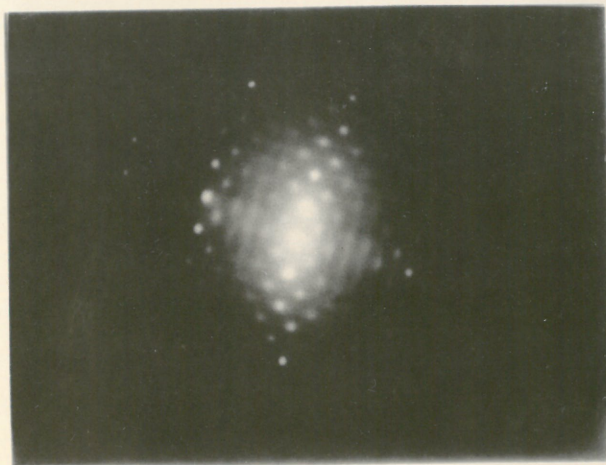


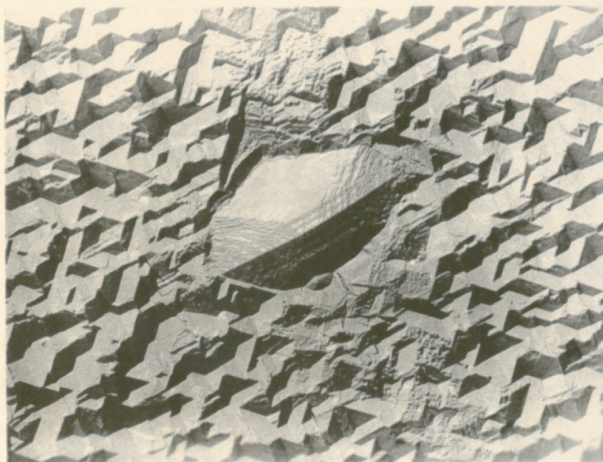
FIGURE IV-15

PLAN (100)

Microdiffraction
Microscope Electron. I MV



Dégénérescence
du Faciès
X. 25 000



Dégénérescence
de la Structure



D/ DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LA CROISSANCE
HOMOEPITAXIQUE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL

L'étude de la morphologie des dépôts de nickel en fonction de leur épaisseur sur des substrats monocristallins de nickel a mis en évidence différents stades de croissance. Grâce à la méthode que nous avons mis au point, nous sommes assurés que les particularités observées sont inhérentes à la croissance des dépôts électrolytiques. Cette méthode, qui peut être adaptée à l'étude de l'électrocristallisation de la plupart des métaux, nous a permis d'apporter des renseignements essentiels sur la nucléation, la croissance et la dégénérescence des dépôts monocristallins homoépitaxiques.

Par l'examen de dépôts de très faible épaisseur inférieure à 500 Angströms nous avons montré que le dépôt électrolytique ne semble pas immédiatement continuer la structure du substrat monocristallin par l'avance latérale de couches microscopiques. Pourtant, la configuration des lames minces utilisées est telle que leur surface est nécessairement constituée par des éléments de plans denses limités par des gradins qui sont des sites favorables pour l'incorporation des adatoms. Nous avons en fait observé que la formation d'un dépôt monocristallin a lieu tout d'abord à partir de la nucléation et de la coalescence de cristallites tridimensionnels. Ce mode de croissance laisse donc supposer un blocage des sites de croissance par des adsorbats capables d'inhiber la croissance latérale des couches. Différents traitements chimiques et électrochimiques ne modifiant pas la nucléation des cristallites tridimensionnels, nous devons admettre que le blocage n'est pas dû à une contamination extérieure de la surface cathodique, mais que les espèces adsorbées trouvent leur origine dans l'électrolyte ou encore sont produites pendant le processus d'électrocristallisation. D'ailleurs, la formation de NiOH adsorbé a déjà été invoquée dans différents mécanismes de transfert de charge. WIART (1968). En outre, des cristaux de Ni(OH)₂ ont été observés dans les couches monocristallines de nickel IVES, REDINGTON et ROTHWELL (1970).

L'étude approfondie en microscopie et diffraction électroniques des cristallites tridimensionnels isolés sur une surface proche d'un plan d'indices simples (hkl) a montré l'existence d'un certain nombre de cristallites ayant un plan de base (hkl) en position d'épitaxie ou en position de macle. De plus, la présence de cristallites plats légèrement désalignés par rotation autour de la normale au plan met en évidence que la formation d'un dépôt monocristallin n'est pas due à une simple reproduction du substrat cathodique même si ceux-ci sont de nature identique. Pour expliquer cependant la perfection des dépôts épitaxiaux continus, nous devons admettre que les cristallites ont des possibilités de rotation et de translation sur la surface métallique avant d'entrer en coalescence. De telles propositions s'accordent avec celles déjà avancées lors de l'observation de dépôts métalliques obtenus par condensation sous vide. MATTHEWS (1967), GILLET (1969), KERN (1969).

Nous avons également détecté d'après des diagrammes de microdiffraction des cristallites ayant un plan de base (uvw) qui possèdent néanmoins une relation d'épitaxie avec le plan (hkl) du substrat monocristallin. La formation de ces cristallites est certainement provoquée par les conditions d'électrolyse qui favorisent le développement ultérieur de dépôts polycristallins d'axes de texture |uvw|. L'existence de quelques cristallites de symétries binaire et quinaire nous a permis de supposer que ces cristallites sont dérivés de germes paracristallins de type décaédrique ou icosaédrique déjà observé dans le cas des dépôts d'or par condensation sous vide. GILLET et GILLET (1969) (1973). De tels cristallites sont susceptibles de déterminer la croissance des cristallites multimaclés de dépôts d'axes de texture |211| ou |110| dont la formation ne peut être expliquée simplement. Cette proposition est appuyée par de récentes observations de DIGARD, MAURIN et ROBERT (1974) sur la morphologie des cristallites des dépôts électrolytiques d'argent obtenus suivant une technique d'impulsion de faibles tensions cathodiques.

Par l'étude comparée du faciès et de la structure des dépôts homoépitaxiaux en fonction de leur épaisseur, nous avons montré que les figures de croissance ne sont pas nécessairement initiées sur des agrégats de dislocations comme cela est supposé dans la littérature. BOCKRIS et RAZUMNEY (1967). Les reliefs pyramidaux, comme ceux observés sur les plans (111) et (100), sont en fait constitués à partir de couches macroscopiques dont le développement est retardé dans certaines directions cristallographiques. D'autres reliefs pyramidaux comme ceux observés sur le plan (110), sont initiés sur des micromacles de croissance. VAUGHAN (1964) a proposé un mécanisme de formation des macles à partir des gradins sur la surface des dépôts monocristallins qui explique très probablement la morphogénèse de ces reliefs pyramidaux.

Lorsque les dépôts monocristallins atteignent de grandes épaisseurs, leur faciès est généralement perturbé. Sur les plans (111) et (110), nous avons constaté que l'apparition de nouvelles facettes est due à la formation de micromacles. Cette transformation de la morphologie des reliefs pyramidaux conduit bientôt à la croissance polycristalline du dépôt électrolytique. Nous retrouvons ainsi l'idée déjà avancée dans la littérature que la multiplication du nombre de micromacles dans les dépôts épitaxiaux conduit à la formation de dépôts polycristallins suivant la séquence : monocristallin parfait → monocristallin maclé puis multimaclé → polycristallin désorienté puis texturé. VERMA et WILMAN (1971).

Dans certaines conditions expérimentales, nous avons montré, en outre, que la dégénérescence de la croissance épitaxiale peut être due au développement de cristallites particuliers sur la surface monocristalline. Dans le cas des cristallites d'axe de texture $|211|$ sur le plan (100), leur structure complexe laisse supposer qu'ils ne sont pas initiés par un double maclage du plan (100) par rapport à des plans $\{111\}$.

GOSWAMI (1954), PIONTELLI (1959), mais qu'ils sont issus de germes paracristallins du type décaédrique déjà observés lors de la nucléation des cristallites tridimensionnels épitaxiques.

La croissance épitaxique des dépôts électrolytiques de nickel peut atteindre une épaisseur de près de 100 microns sur certains plans, alors que sur d'autres elle dépasse difficilement 2 microns. Aussi les conditions d'électrolyse provoquent certainement une nucléation permanente de cristallites de même orientation que ceux constituant les dépôts ultérieurement polycristallins. Dans le cas où la tension cathodique et le substrat monocristallin imposent une même orientation des cristallites, la croissance épitaxique est facilitée et permet de poursuivre sur une très grande épaisseur. Ce phénomène intervient certainement dans le cas de la croissance des dépôts (100) et (110) dans les domaines d'existence des axes de texture $|100|$ et $|110|_B$ respectivement. LAZZARI et RIVOLTA (1966) aboutissent à des conclusions analogues en étudiant la croissance homoépitaxique des dépôts électrolytiques de nickel préparés à partir des solutions de sulfamate de nickel. Si la tension cathodique provoque la nucléation de cristallites d'orientation différente de celle favorisée par le substrat monocristallin, la croissance épitaxique ne peut se poursuivre et la dégénérescence intervient rapidement par le développement d'ilôts polycristallins texturés. Ce phénomène est observé dans le cas de la croissance sur le plan (111) puisque les conditions d'électrolyse imposent toujours une orientation différente des cristallites. Lorsque la tension cathodique impose la formation de cristallites très particuliers, comme ceux observés dans les dépôts polycristallins texturés $|211|$ et $|110|^A$, la croissance épitaxique ne peut donc se poursuivre sur des grandes épaisseurs, même sur les plans (211) ou (110) de monocristaux de nickel. FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1973).

cinquième chapitre

INFLUENCE DES ADJUVANTS ORGANIQUES
SUR LA CROISSANCE HOMOEPITAXIQUE DES
DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL

Après avoir défini les caractéristiques de la croissance homoépitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel, nous pouvons maintenant étudier les modifications provoquées par la présence dans l'électrolyte d'un adjuvant organique, le butyne 2 diol 1-4 le benzène sulfonate de sodium ou le trans butène 2 diol 1-4. Nous rappelons que ces trois adjuvants représentent chacune des familles de composés acétyléniques, benzéniques et éthyléniques qui sont actifs sur le processus d'électrocristallisation du nickel. Par ailleurs, ces adjuvants organiques ont été choisis en raison de leur influence spécifique sur la morphogénèse de certains dépôts polycristallins texturés. Nous examinerons donc l'influence de chacun de ces composés organiques sur la croissance des cristallites tridimensionnels, sur les épaisseurs des dépôts monocristallins et sur la morphogénèse des figures de croissance. L'ensemble de ces études systématiques nous permettra ensuite de discuter de l'existence du phénomène d'adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans de grande densité atomique.

A/ INFLUENCE DES ADJUVANTS ORGANIQUES

SUR LA FORMATION DES CRISTALLITES TRIDIMENSIONNELS

Nous avons observé précédemment que la croissance épitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel sur des lames minces monocristallines de nickel se fait essentiellement à partir de la coalescence de cristallites tridimensionnels ; aussi, nous allons examiner maintenant l'influence des adjuvants organiques sur leur morphologie et leur cinétique de croissance.

Le benzène sulfonate de sodium, par exemple, introduit en très faible quantité dans l'électrolyte suffit pour provoquer la multiplication des cristallites tridimensionnels sur les différents substrats monocristallins. La figure V-1 met également en évidence que les cristallites de taille très réduite sont cinq à dix fois plus nombreux sur le plan (110) du nickel. Cet effet d'anisotropie sur la nucléation des cristallites tridimensionnels est également retrouvé par l'étude de l'évolution transitoire de la tension cathodique en fonction du temps d'électrolyse. Sur les figures V-2 a et b, nous avons présenté les courbes obtenues en absence et en présence de 0,5 mm/l de cet adjuvant. La comparaison de ces différentes courbes montre que l'effet inhibiteur du benzène sulfonate de sodium dépend étroitement de l'orientation du substrat monocristallin. En effet, le décalage entre les courbes tension/temps qui peut atteindre 25 à 50 mV durant les 30 premières secondes est particulièrement important sur le plan (110) et beaucoup plus faible sur les plans (111) et (100) du nickel. Nous devons remarquer en outre que le décalage est constant en fonction du temps dans le cas de la croissance sur un substrat polycristallin.

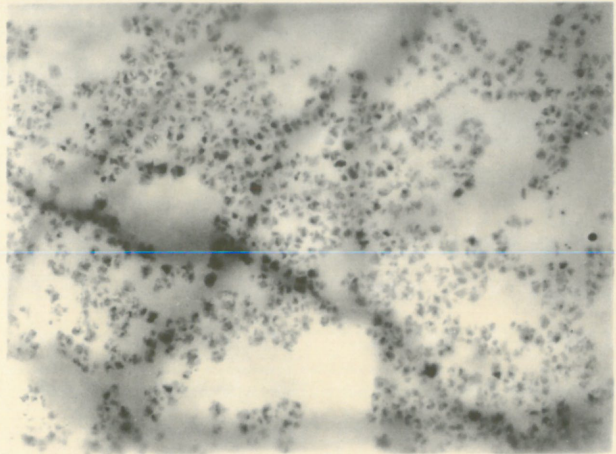
L'évolution parallèle de la tension cathodique et du nombre de cristallites tridimensionnels a été mise à profit pour étudier l'influence d'autres adjuvants organiques comme le butyne 2 diol 1-4 (figure V-3a) et le trans-butène 2 diol 1-4 (figure V-3b). L'ensemble des résultats comparés sur la figure V-4 met en évidence que le décalage en tension pendant

les premiers instants de l'électrolyse dépend de l'orientation du substrat monocristallin. Ces courbes reflètent une augmentation notable du nombre des cristallites sur le plan (111) par le butyne 2 diol 1-4 sur le plan (110) par le benzène sulfonate de sodium, et à la fois sur les plans (111) et (110) par le trans-butène 2 diol 1-4. Ces influences spécifiques lors de la nucléation des cristallites sur les différents substrats monocristallins peuvent s'interpréter par une adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans d'indices simples. En effet, les molécules adsorbées plus fortement sur un plan donné limitent les possibilités de migration des adions métalliques jusqu'à un site de croissance favorable : cette influence des adjuvants organiques facilite une multiplication du nombre et une diminution de la taille des cristallites tridimensionnels. Ainsi, la formation de très nombreux cristallites associée à un décalage important de la tension cathodique sur le plan (110), en présence de benzène sulfonate de sodium, nous permet de supposer que cet adjuvant s'adsorbe préférentiellement sur ce plan. Des conclusions analogues peuvent être obtenues avec le butyne 2 diol 1-4 qui doit s'adsorber fortement sur le plan (111) alors que la trans-butène 2 diol 1-4 doit s'adsorber à la fois sur les plans (111) et (110) de monocristaux de nickel.

FIGURE V-I

PLAN (III)

Influence du Benzène
Sulfonate de Sodium

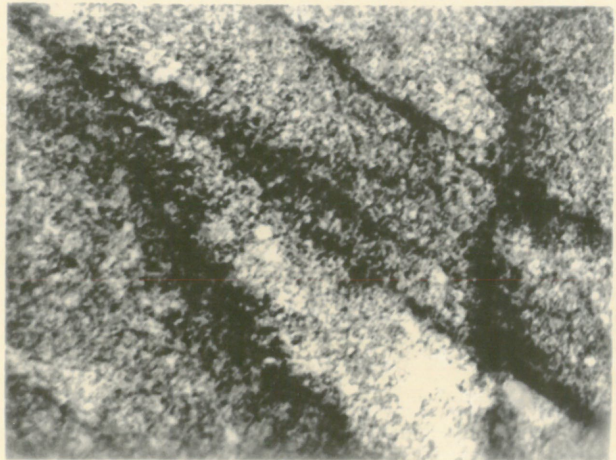


PLAN (IIO)

Influence du Benzène
Sulfonate de Sodium

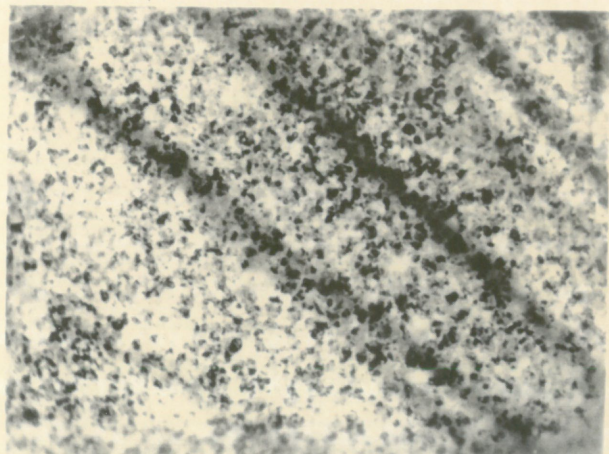
Morphologie
des Cristallites

X. 25 000



PLAN (IOO)

Influence du Benzène
Sulfonate de Sodium





Tension cathodique
mV/E.C.S.

a) Solution de watts

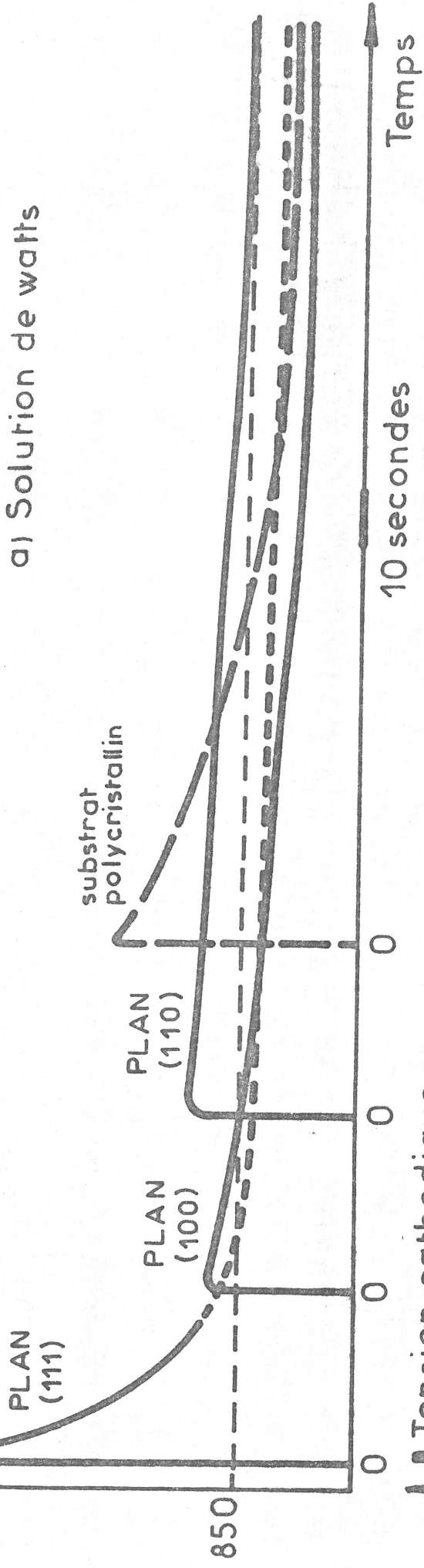


FIGURE V - 2a

Tension cathodique
mV/E.C.S.

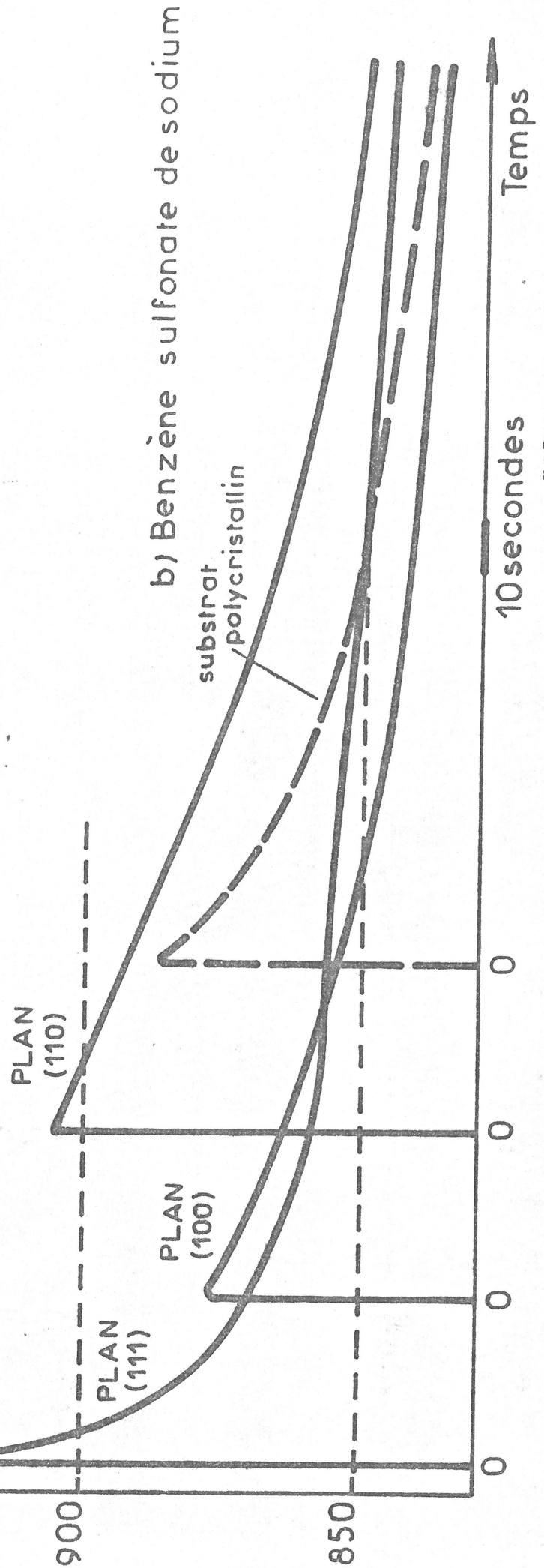


FIGURE V - 2b

c) Butyne 2 diol 14

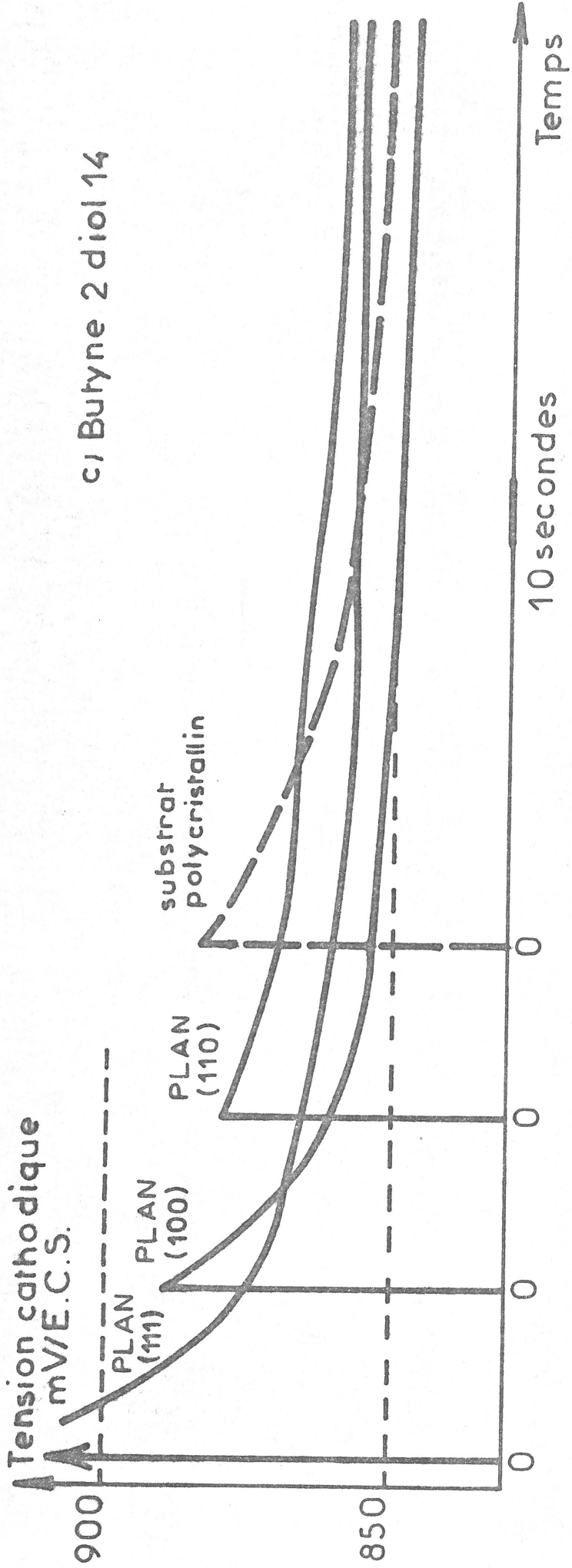


FIGURE V - 3a

d) Trans - Butène 2 diol 14

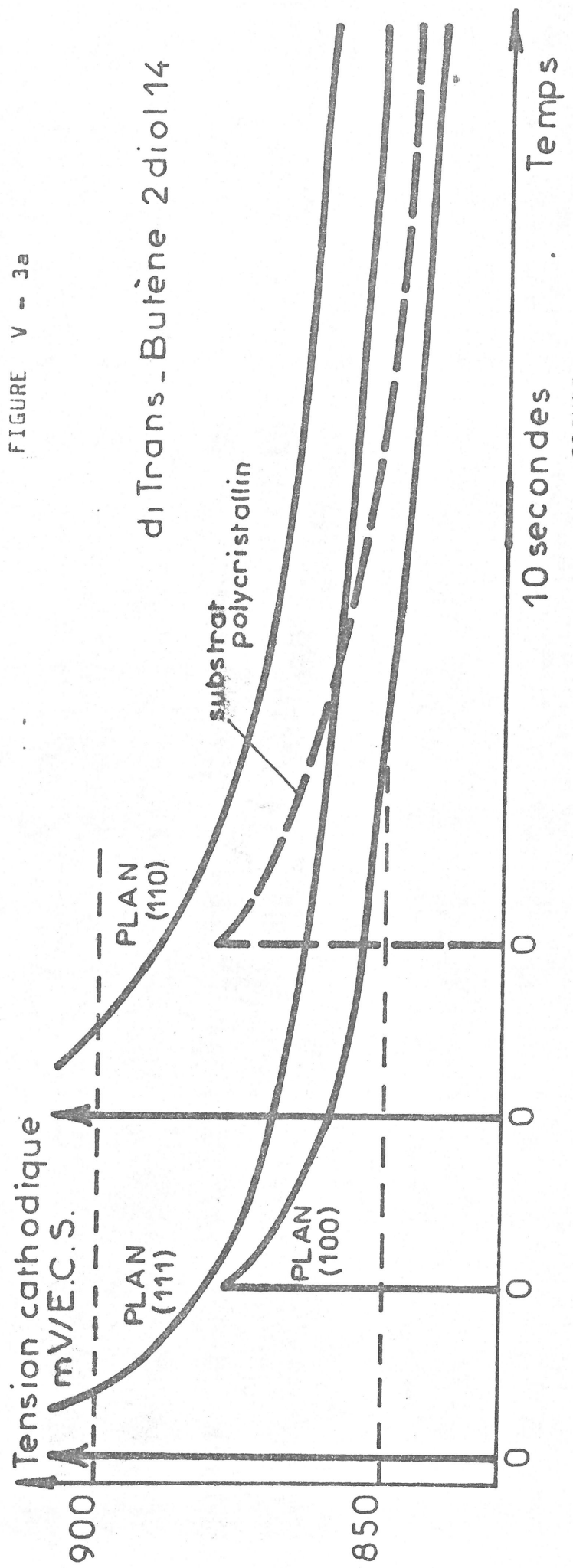
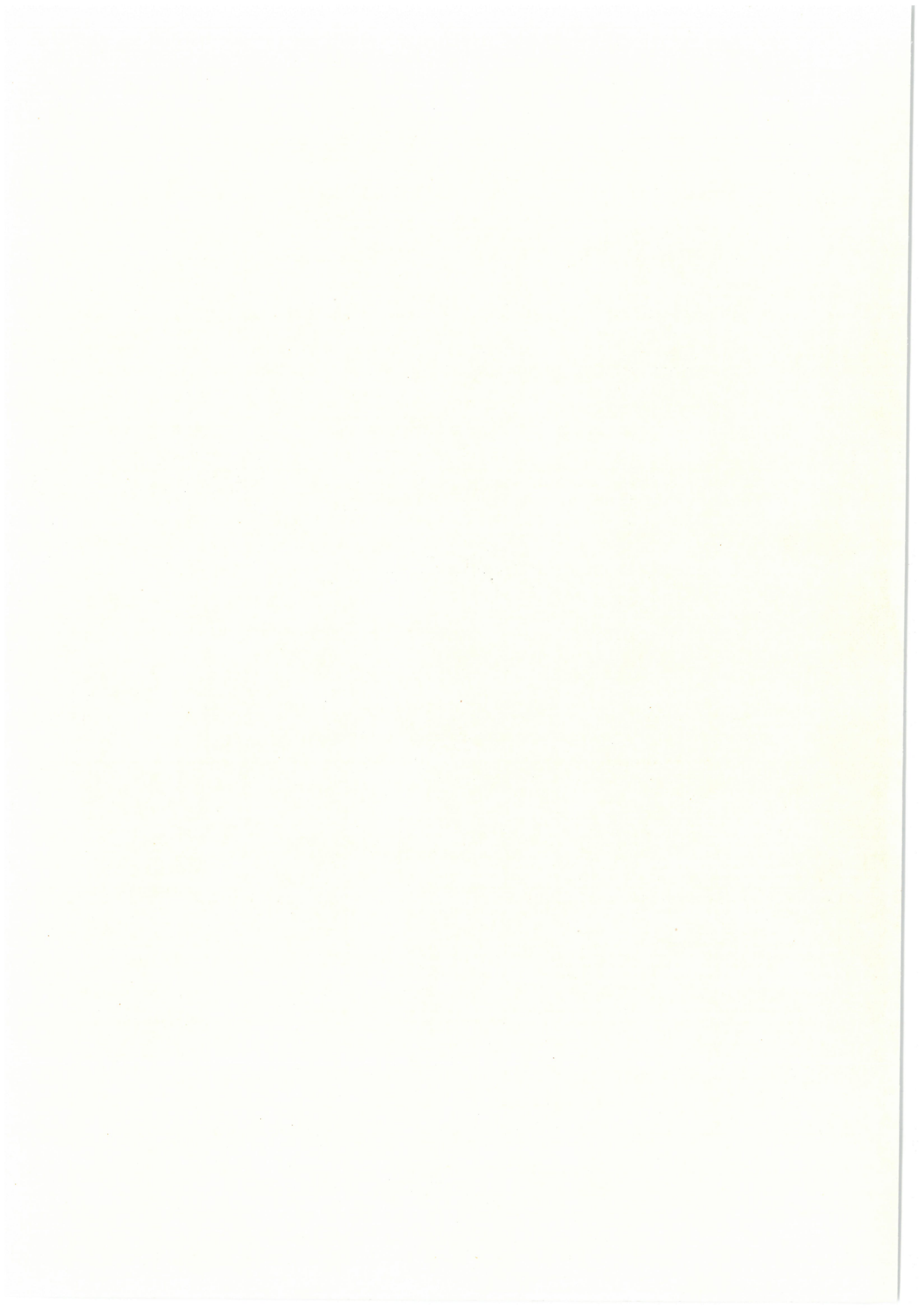


FIGURE V - 3b



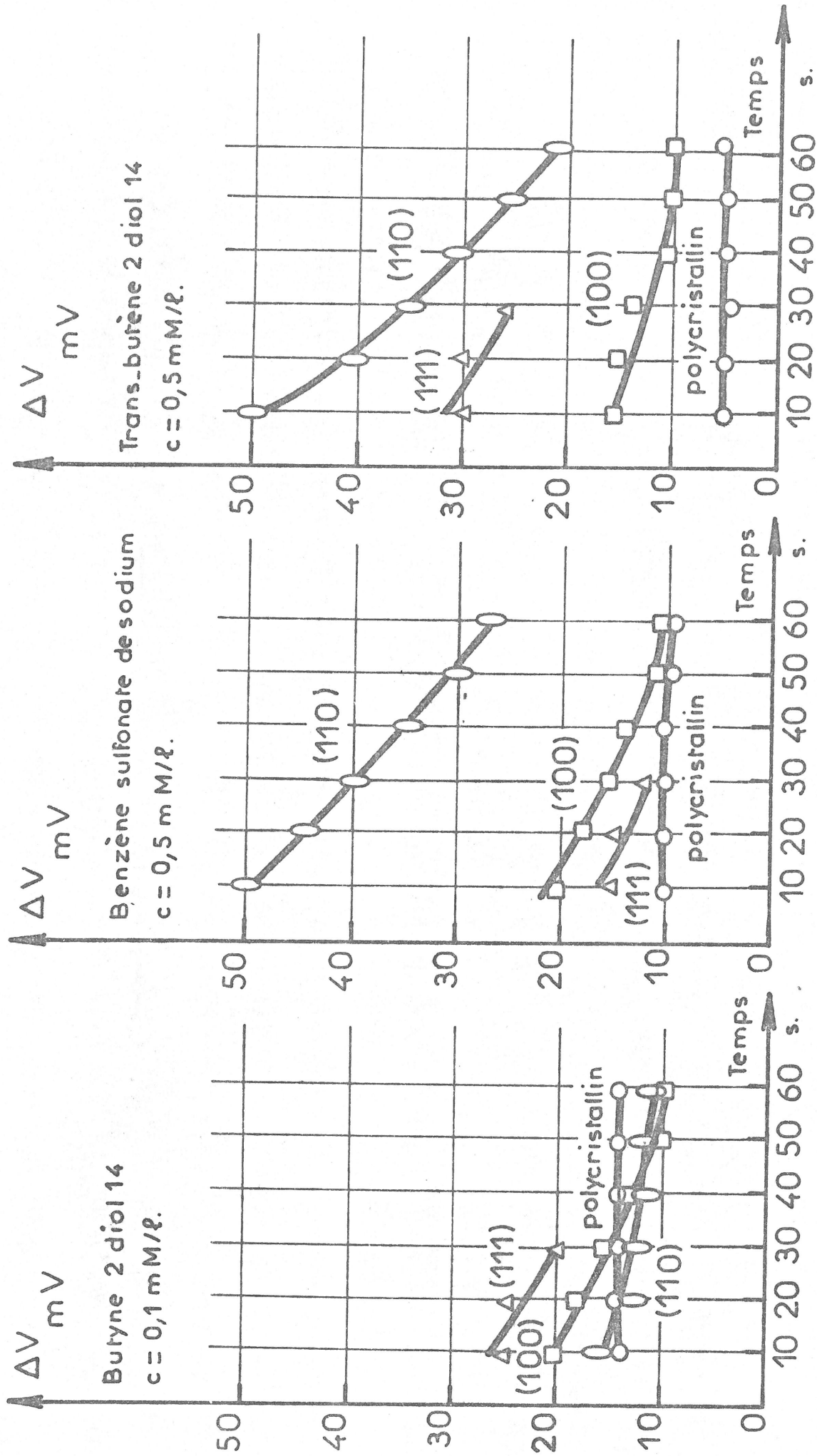


FIGURE V - 4

B/ INFLUENCE DES ADJUVANTS ORGANIQUES
SUR LES HAUTEURS DE CROISSANCE EPITAXIQUE

Les adjuvants organiques adsorbés sur la surface cathodique perturbent la formation des dépôts monocristallins et notamment modifient les hauteurs caractéristiques de croissance homoépitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel. Afin de déterminer les conditions optimales pour cette nouvelle étude, nous avons tout d'abord observé l'influence de la densité du courant d'électrolyse et de la concentration d'un adjuvant organique, le benzène sulfonate de sodium, sur l'épaisseur des dépôts monocristallins sans figures de croissance. Pour des densités de courant variant de 0,2 à 40 A/dm², nous avons représenté sur la figure V-5a l'évolution de la hauteur h' sur différents plans cristallins en présence de 0,5 mM/l de benzène sulfonate de sodium. La courbe en pointillé donne l'évolution de h en l'absence de tout adjuvant organique. Nous constatons que la croissance épitaxiale est améliorée seulement pour des densités de courant comprises entre 1,5 et 15 A/dm². Pour une concentration variant de 0,1 à 2 mM/l en benzène sulfonate de sodium nous avons également représenté les hauteurs h' des dépôts monocristallins sans figures de croissance lorsque la densité de courant imposée est de 1,5 ou 15 A/dm². (figure V-5b). Nous remarquons que cet adjuvant favorise la croissance épitaxiale seulement pour de faibles concentrations inférieures à 0,5 mM/l. En définitive, pour étudier les effets des adjuvants organiques sur les hauteurs caractéristiques de la croissance homoépitaxiale de nickel, nous préparerons les dépôts à des densités de courant de 1,5 et 15 A/dm² et avec de faibles concentrations : 0,5 mM/l de benzène sulfonate de sodium. 0,1 mM/l de butyne 2 diol I-4 ou 0,5 mM/l de trans-butène 2 diol I-4.

L'ensemble des résultats obtenus par l'examen du faciès des dépôts électrolytiques de nickel en fonction de leur épaisseur sur différents substrats monocristallins est réuni sur les figures V-6 pour une densité de courant de 1,5 A/dm². Les

hauteurs sont reportées en coordonnées logarithmiques pour chacun des plans (100), (110) et (111) et pour chacun des électrolytes utilisés : solution de watts (W), solution avec butyne 2 diol I-4 (BD), avec benzène sulfonate de sodium (BZ), avec trans-butène 2 diol I-4 (BT). D'après cette figure, nous remarquons une augmentation générale de l'épaisseur des dépôts monocristallins. Sur le plan (111) cette évolution est très importante puisque la hauteur h est décuplée et la hauteur H quadruplée dans le cas de l'introduction du butyne 2 diol I-4. Le benzène sulfonate de sodium et le trans-butène 2 diol I-4 facilitent également la croissance épitaxiale mais dans des proportions moindres. Sur le plan (100), la croissance épitaxiale est augmentée faiblement, tandis que sur le plan (110) l'influence des adjuvants organiques est pratiquement négligeable. Pour une forte densité de courant 15 A/dm^2 , les résultats présentés sur la figure V-7 mettent en évidence une diminution générale de l'épaisseur des dépôts monocristallins sur les différents plans de grande densité atomique. Cependant, sur le plan (100), si la hauteur h est réduite au tiers de sa valeur, la hauteur H est triplée en présence de butyne 2 diol I-4. Le benzène sulfonate de sodium et le trans-butène 2 diol I-4 ont des effets semblables.

Cette étude systématique sur les hauteurs caractéristiques de la croissance homoépitaxiale des dépôts électrolytiques de nickel ne permet guère de différencier l'adsorption des molécules organiques sur les différents plans de grande densité atomique. Toutefois, le calcul du rapport des épaisseurs des dépôts monocristallins sans figures de croissance déterminées en présence et en absence d'adjuvant organique indique que la croissance épitaxiale serait particulièrement favorisée suivant les séquences suivantes: (111) >> (100) > (110) pour le butyne 2 diol I-4; (111) > (110) > (100) pour le benzène sulfonate de sodium; (111) >> (110) > (100) pour le trans-butène 2 diol I-4. Mais ces mesures doivent être utilisées prudemment, compte tenu de la difficulté d'observer des figures de croissance de tailles très différentes en présence d'adjuvants organiques. Aussi, les hauteurs évaluées d'après l'aspect microscopique des dépôts électrolytiques sont très probablement surestimées sur certains substrats monocristallins.

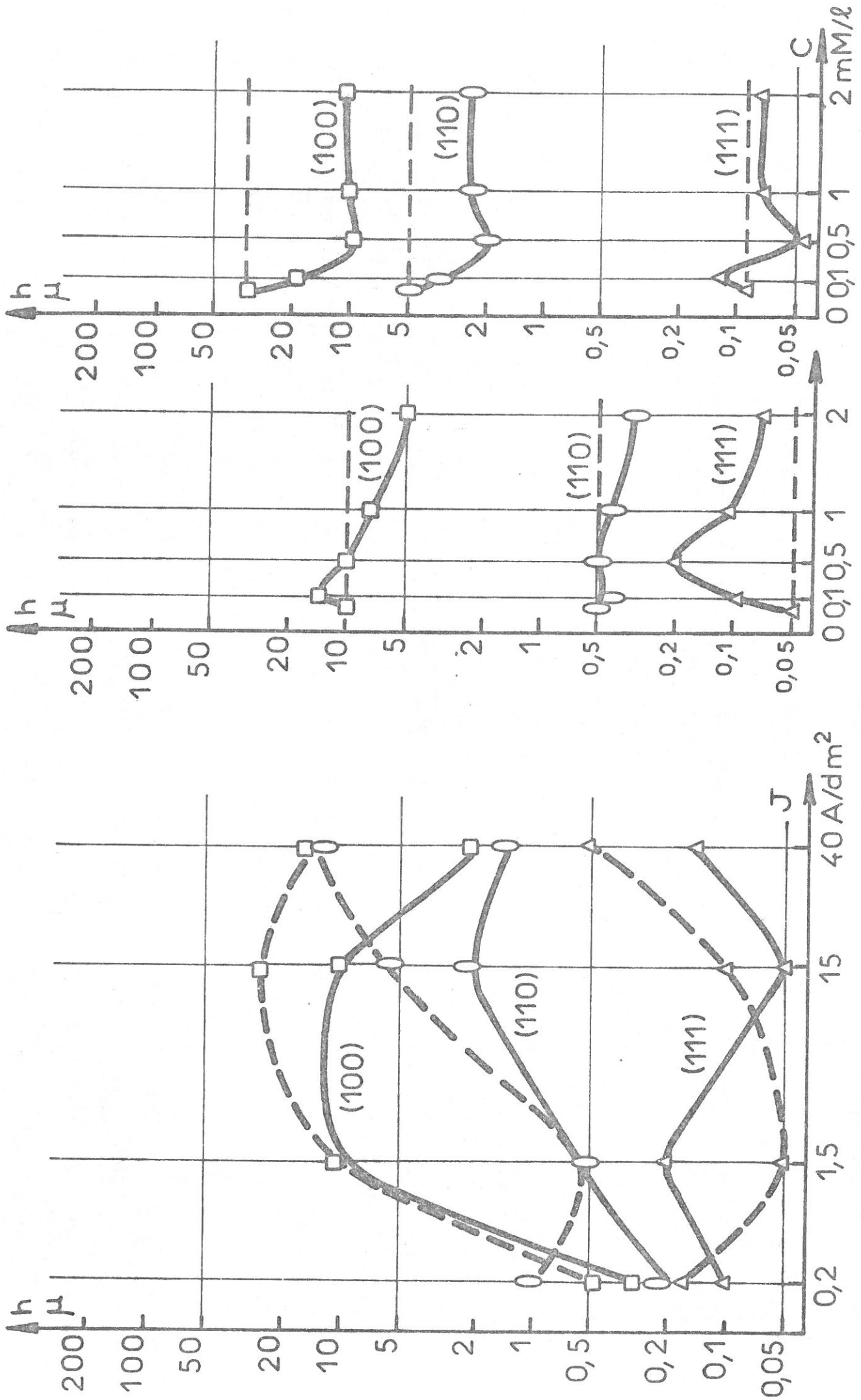
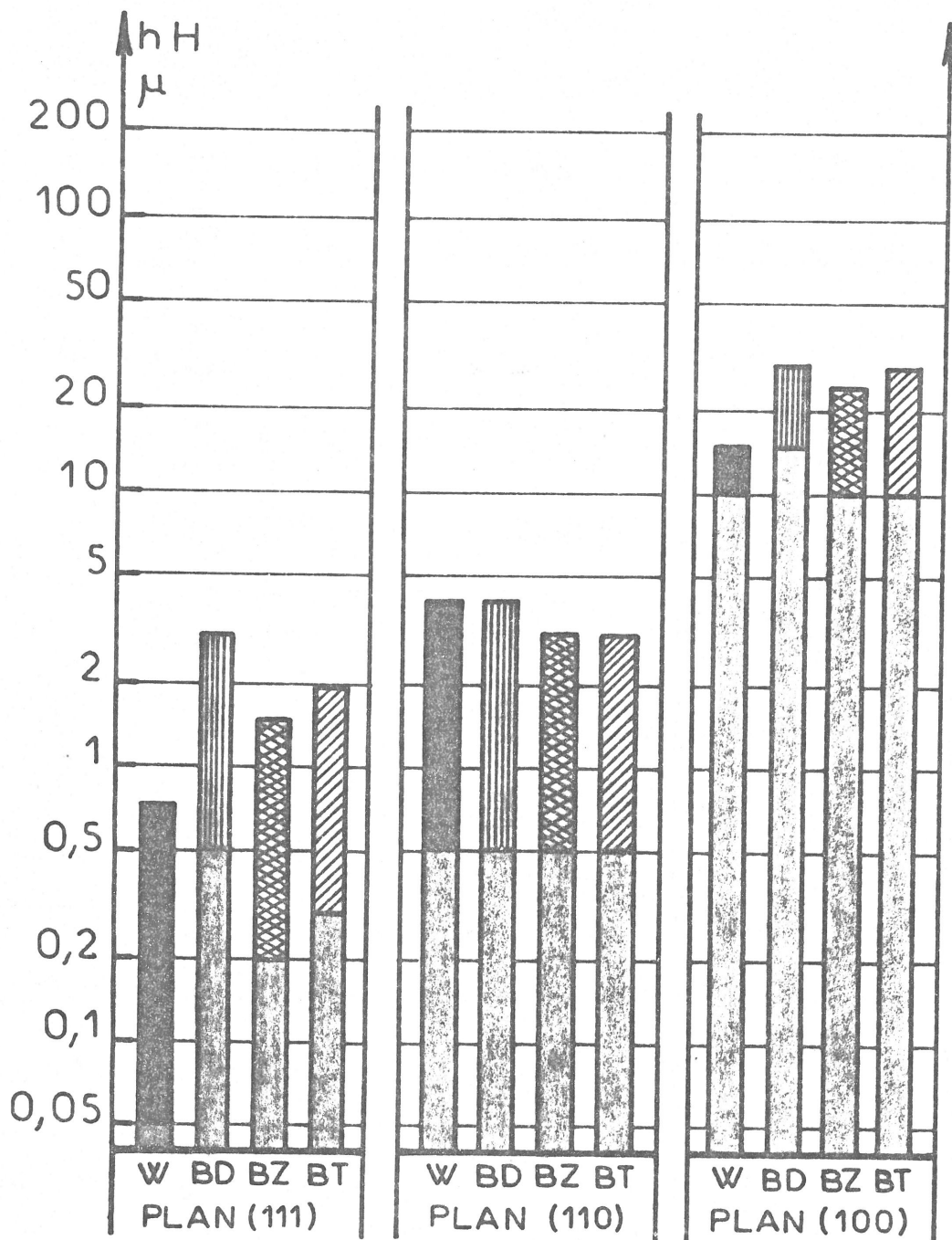


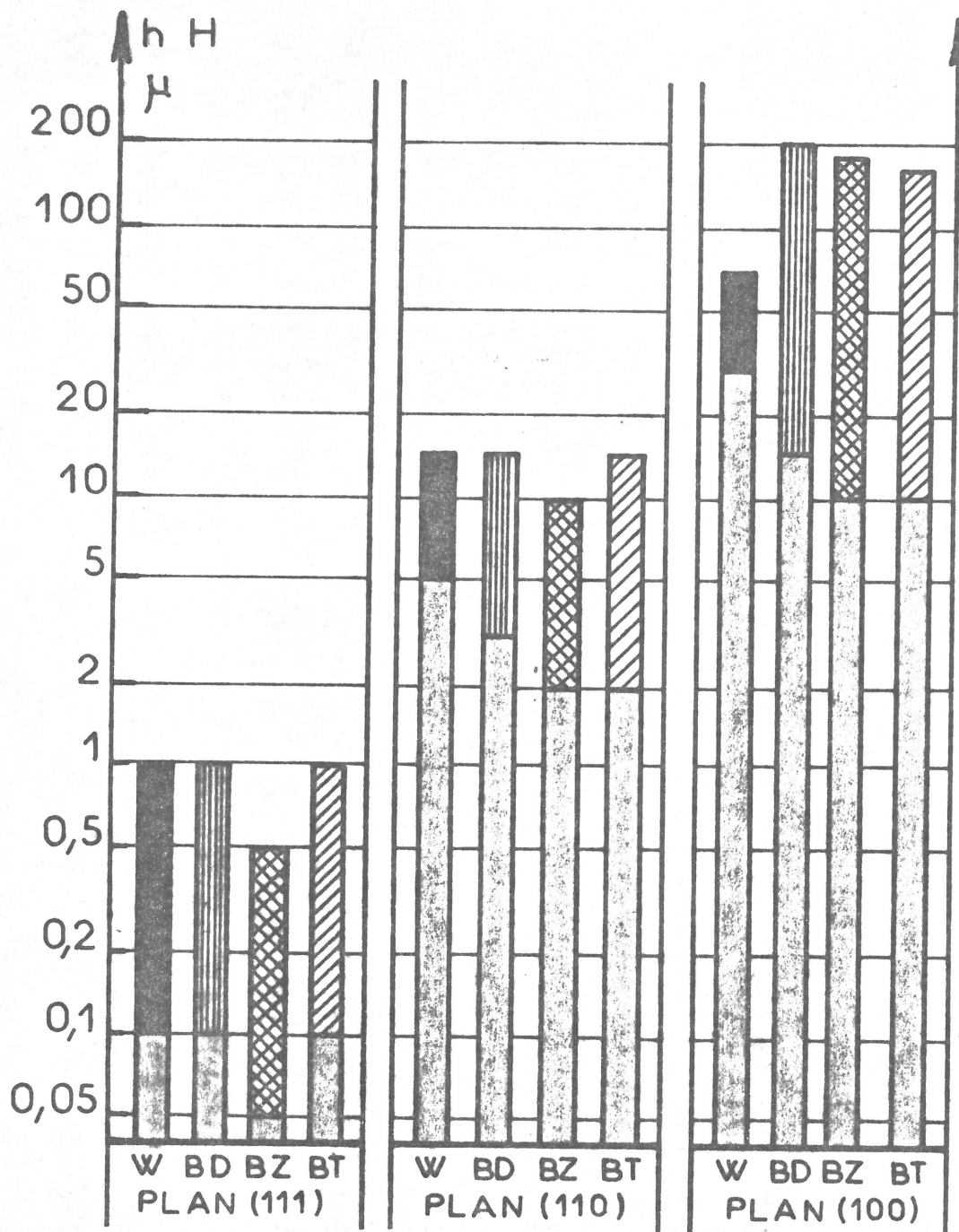
FIGURE V - 5a

FIGURE V - 5b



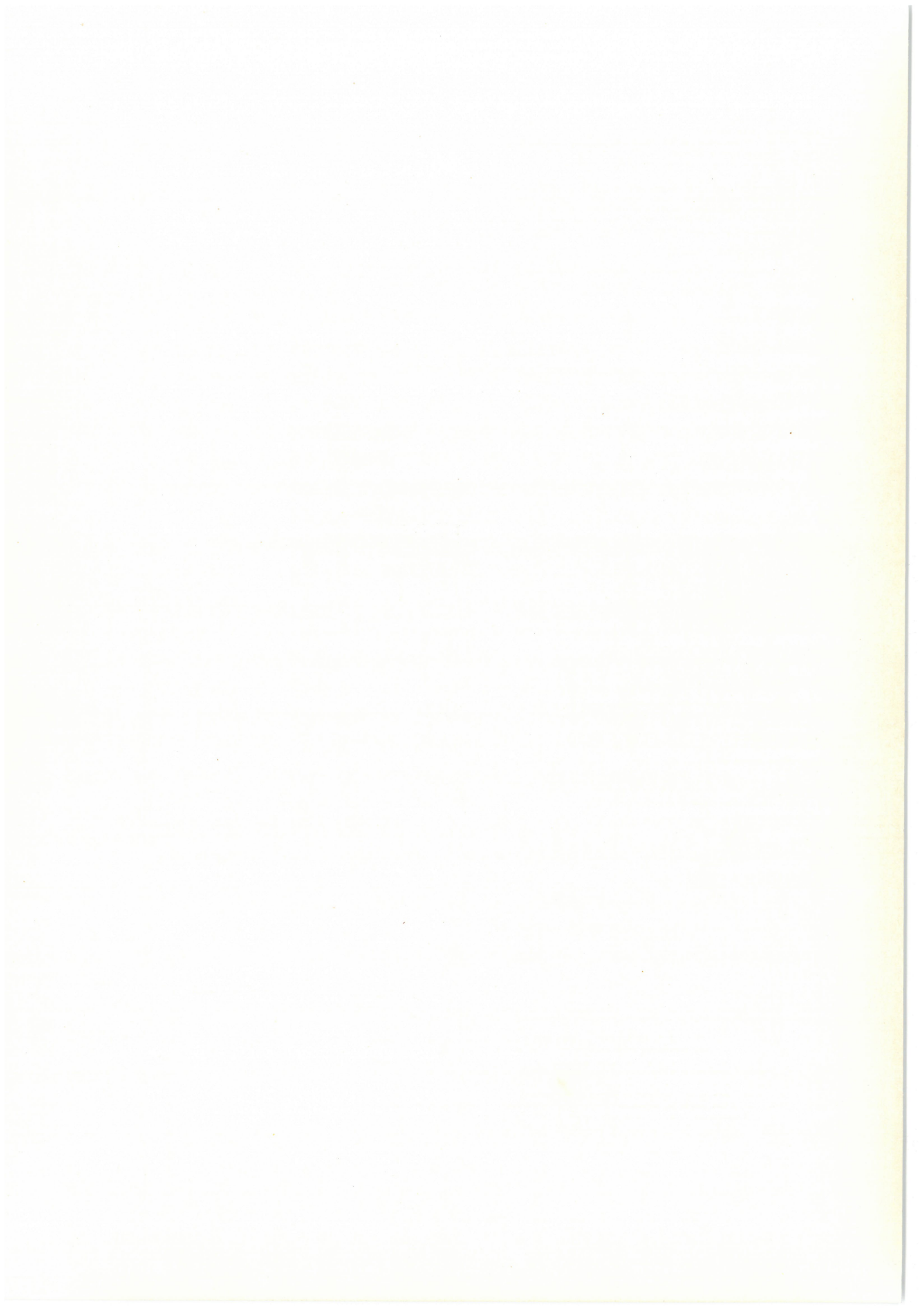
densité de courant $1,5 \text{ A/dm}^2$

FIGURE V - 6



densité de courant 15 A/dm²

FIGURE V - 7



C/ INFLUENCE DES ADJUVANTS ORGANIQUES
SUR LA MORPHOGENESE DES FIGURES DE CROISSANCE

La présence d'adjuvant organique dans l'électrolyte peut perturber de façon considérable le faciès des dépôts monocristallins épitaxiaux. A l'aide des résultats précédents sur la morphogénèse des figures de croissance, nous pouvons déterminer maintenant la stabilité des plans cristallins de grande densité atomique d'après le faciès des reliefs pyramidaux.

(1) Cas des figures de croissance sur le plan (111)

La formation de pyramides trigonales peu nombreuses, généralement tronquées, se développant à partir de couches macroscopiques, est observée en présence de butyne 2 diol 1-4 (figure V-8a). Cet adjuvant a donc tendance à favoriser la croissance de couches planes parallèles au plan (111). Le benzène sulfonate de sodium et le trans-butène 2 diol 1-4 font par contre apparaître un très grand nombre de pyramides trigonales très petites. (figures V-8b et c).

(2) Cas des figures de croissance sur le plan (110)

La présence du butyne 2 diol 1-4 dans la solution modifie très peu la formation des figures de croissance ; par contre le benzène sulfonate de sodium et le trans-butène 2 diol 1-4 (figures V-9a, b et c) favorisent la croissance de couches parallèles au plan (110). Les quelques reliefs pyramidaux dont les faces sont constituées par des plans peu denses du type {311} ont par ailleurs des contours mieux définis.

(3) Cas des figures de croissance sur le plan (100)

L'apparition des figures de croissance est retardée par le butyne 2 diol I-4 qui semble faciliter la croissance de couches (100) limitées par des gradins macroscopiques comme le montre la figure V-10a. Par contre, les deux autres adjuvants, le trans-butène 2 diol I-4 et le benzène sulfonate de sodium, font apparaître très vite des cavités et des reliefs pyramidaux particulièrement allongés (figures V-10b et c). Aussi, ces dernières molécules organiques ont donc tendance à faire apparaître des plans {110} de densité atomique inférieure à celui du plan (100) de base.

L'ensemble de ces observations du faciès des dépôts monocristallins sur les divers plans de monocristaux de nickel met en évidence une nette différenciation des effets de chacun des adjuvants organiques sur la croissance des dépôts électrolytiques. Ainsi, le butyne 2 diol I-4 a tendance à favoriser la croissance de couches planes parallèles au plan (111) du nickel, alors que le benzène sulfonate de sodium entraîne la croissance de couches parallèles au plan (110). Le trans-butène 2 diol I-4 apporte des modifications plus complexes puisque les croissances épitaxiales sur les plans (111) et (110) sont à la fois favorisées.

FIGURE V-8

PLAN (III)

Butyne -2 diol I-4



PLAN (III)

Benzène
Sulfonate de Sodium
X. 25 000



PLAN (III)

Trans-Butène -2 diol I-4

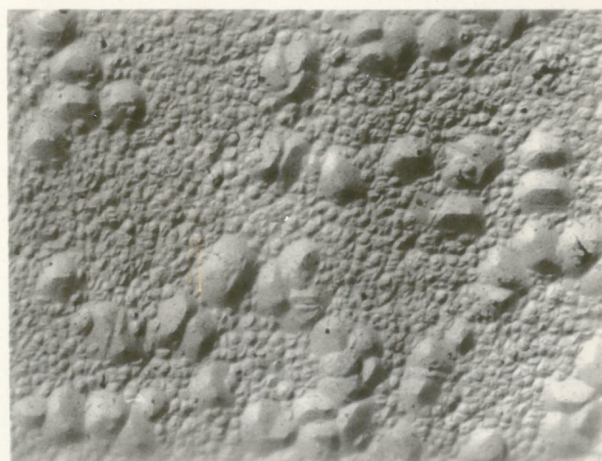
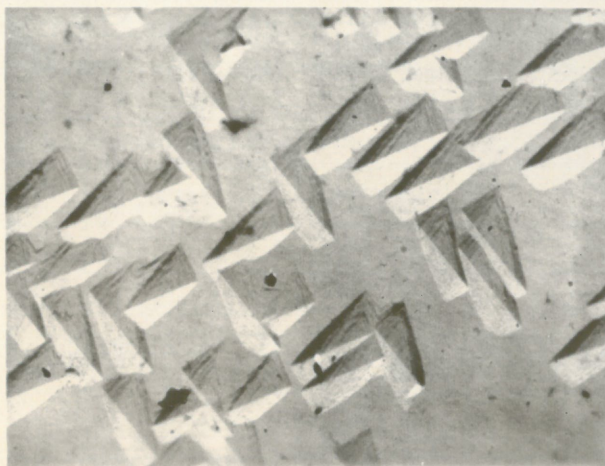


FIGURE V-9

PLAN (IIO)

Butyne -2 diol I-4



PLAN (IIO)

Benzène
Sulfonate de Sodium

X. 25 000



PLAN (IIO)

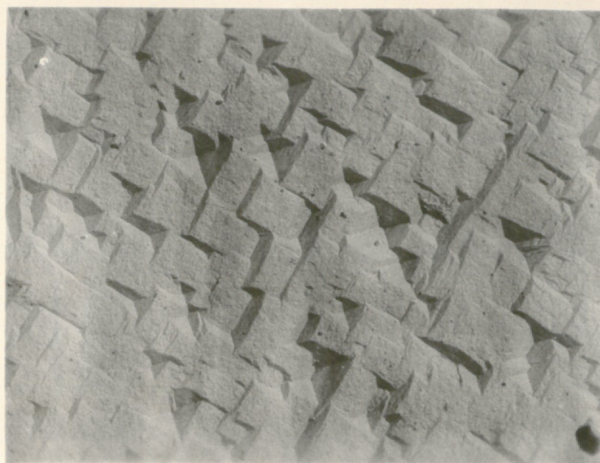
Trans-Butène -2 diol I-4



FIGURE V-10

PLAN (100)

Butyne -2 diol I-4



PLAN (100)

Benzène
Sulfonate de Sodium

X. 25 000



PLAN (100)

Trans-Butène -2 diol I-4



D/ DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX
SUR L'INFLUENCE DES ADJUVANTS ORGANIQUES
PENDANT LA CROISSANCE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL

L'étude de l'influence des adjuvants organiques pendant les différentes étapes de croissance des dépôts monocristallins de nickel a mis en évidence quelques effets susceptibles d'être interprétés par une adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans de grande densité atomique. Avant de discuter de ce phénomène, nous nous proposons tout d'abord de préciser les critères qui nous permettent d'affirmer son existence. En premier lieu, si la nucléation des cristallites épitaxiales est très importante sur un plan déterminé, nous supposerons que les molécules organiques sont préférentiellement adsorbées sur ce plan pour gêner la diffusion superficielle des adions ou adatoms métalliques. Ensuite, si un plan apparaît alors qu'il est peu ou pas observé en absence de tout adjuvant, nous admettrons une adsorption préférentielle des molécules organiques sur ce plan, dont la vitesse de croissance normale a été considérablement réduite.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux concernant aussi bien la croissance monocristalline épitaxiale que la croissance polycristalline texturée doivent nous permettre d'éviter toute confusion quant aux possibilités d'adsorption de chacun des adjuvants organiques utilisés sur chacun des trois plans de plus grande densité atomique du nickel. La concordance des conclusions déduites à partir des divers stades de croissance est mise en évidence sur la figure V-11. En considérant la nature des plans mis en présence avec les molécules organiques, nous constatons, par exemple, que le benzène sulfonate de sodium favorise la croissance de cristallites orientés ayant un faciès constitué par des plans $\{110\}$. Ce même adjuvant entraîne une multiplication du nombre des cristallites épitaxiales sur le plan (110) ; d'autre part, il provoque la formation

sur une plus grande épaisseur de couches parallèles au plan (110) ou encore détermine le développement de figures de croissance limitées par des plans {110}. Le benzène sulfonate de sodium favorise donc la croissance de plans {110} quel que soit le stade de croissance monocristalline et polycristalline du dépôt électrolytique de nickel. Aussi, pouvons-nous admettre que cet adjuvant organique est fortement adsorbé sur le plan (110) du nickel. La figure V-11 permet de vérifier également la concordance des effets provoqués par le butyne 2 diol I-4 et le trans-butène 2 diol I-4 sur les différents stades de la croissance des dépôts électrolytiques de nickel. Cette étude nous permet même de préciser l'ordre de plus grande adsorption des divers adjuvants organiques sur chacun des trois substrats monocristallins de nickel.

Butyne 2 diol I-4	- (111) >> (100) > (110)
Benzène sulfonate de sodium	- (110) >> (100) > (111)
Trans-Butène 2 diol I-4	- (110) > (111) >>(100)

Si les effets de l'adsorption préférentielle des molécules organiques sur les plans de grande densité atomique peuvent très facilement être interprétés, les causes de l'anisotropie restent difficiles à déterminer. De plus, la complexité du processus d'électrocristallisation ne facilite pas une approche immédiate : nous rappelons que les molécules organiques doivent atteindre une surface métallique en continuelle évolution, déjà recouverte par des molécules d'eau, des espèces intermédiaires comme H et NiOH adsorbés. Des molécules d'hydrogène viennent en outre à se former sur la surface cathodique même pour de faibles tensions cathodiques. Enfin, des composés saturés ayant été retrouvés après l'électrolyse effectuée en présence d'adjuvants acétyléniques, éthyléniques et benzéniques, leur formation a été attribuée à une hydrogénation catalytique des molécules chimisorbées. ROGERS et TAYLOR (1968).

Un modèle de liaison en bout des molécules sur la surface métallique a été avancé par BROWN (1973) pour expliquer le déplacement ou la rupture de la liaison par hydrogénation

dans certaines conditions d'électrolyse. Cependant, un tel modèle ne peut rendre compte des effets préférentiels provoqués par l'adsorption. Un modèle d'adsorption en trapèze dans lequel la liaison Π est ouverte sur la surface métallique est certainement plus appropriée. BROWN (1968). Mais en tenant compte des distances interatomiques du nickel et des longueurs des double et triple liaison carbone-carbone, nous devons constater que seule l'adsorption serait possible sur des atomes de nickel plus proches voisins. Comme les plans d'indices simples (100), (110) et (111) possèdent tous au moins une rangée atomique dense, ce modèle reste peu utilisable.

Pour obtenir néanmoins quelques données sur le phénomène d'adsorption préférentielle, une voie d'approche est de considérer les modèles d'interaction élaborés pour des systèmes moins complexes comme la cristallisation des sels minéraux, cf. HARTMAN (1965) et KERN (1968), et la chimisorption sur des métaux de transition, cf BOND (1966), WEINBERG et MERRIL (1969).

Une constatation empirique d'un certain nombre d'auteurs est qu'une substance étrangère susceptible de faire apparaître un plan (hkl) sur le cristal en cours de croissance présente avec celui-ci une analogie cristallographique tridimensionnelle. Les conditions d'apparition du plan (hkl) se ramènent donc à la possibilité d'une épitaxie de la substance sur ce plan généralement d'indices simples. Aussi nous utiliserons donc cette hypothèse sous la forme suivante : l'adsorption est intense dans la mesure où la configuration des molécules est particulièrement adaptée à la structure de la surface métallique.

Des travaux concernant les émergences des orbitales électroniques sur les différents plans de métaux de transition ont permis à d'autres auteurs de proposer des modes possibles de complexe Π entre le métal et la molécule chimisorbée : si la double liaison de l'éthylène est placée au dessus d'un atome métallique, la probabilité d'adsorption est bonne sur le plan (100), plus faible sur le plan (110) et presque nulle sur le plan (111) ; si la triple liaison de l'acétylène est placée

entre deux atomes métalliques adjacents la probabilité d'adsorption est plus grande sur le plan (110) que sur le plan (100) et très faible sur le plan (111). Toutefois, ces prévisions théoriques ne sont pas en accord avec des travaux expérimentaux sur la catalyse d'hydrogénation. DALMAI-IMELIK et BERTOLINI (1970) ont trouvé, en effet, à l'aide de la spectroscopie de masse que la conversion de l'éthylène en éthane est complète sur le plan (111), alors qu'elle est de moitié sur le plan (110) et presque nulle sur le plan (100). En outre, l'adsorption de l'éthylène sur les plans (111) et (100) donnent des diagrammes de diffraction des électrons lents correspondant à une nouvelle maille de surface double de celle du plan du monocristal ; aussi, les auteurs admettent que la double liaison se trouve placée au-dessus de deux atomes métalliques voisins. Enfin, le plan (110) montre un comportement très différent puisqu'aucune structure orientée n'est observée. Cependant, SAMORJAI, BARON et BLAKEY (1974) ont montré l'importance de la structure de la surface métallique pour faciliter la chimisorption. Ces auteurs ont ainsi observé qu'un plan (111) de platine n'est pas un catalyseur d'hydrogénation du benzène alors qu'une série de plans (111), régulièrement espacés par des plans (100) microscopiques, peut favoriser singulièrement la catalyse. Ainsi, même admettant les hypothèses sur les positions des double ou triple liaisons par rapport aux atomes métalliques, nous devons tenir compte de l'orientation des molécules organiques sur la surface métallique, ainsi que des orbitales électroniques laissées libres du fait de l'espacement entre certaines rangées atomiques.

En admettant certaines des hypothèses déjà avancées dans la littérature à propos de phénomènes analogues d'adsorption préférentielle, nous nous proposons donc d'examiner les positions possibles des molécules organiques utilisées sur les différents substrats cathodiques monocristallins. Sur la figure V-12 nous avons représenté dans le rapport de taille convenable quelques positions simples des molécules acétyléniques, benzéniques et éthyléniques sur les trois plans (111), (100) et (110) du nickel.

- Dans le cas du butyne 2 diol I-4, si la triple liaison est située entre deux atomes métalliques adjacents, nous constatons que les atomes de carbone en bout de la molécule recouvrent chacun un atome de nickel sur le plan (111). Sur le plan (100), ces atomes en bout se trouvent placés entre deux atomes voisins de nickel et sur le plan (110) entre deux rangées d'atomes de nickel. Puisque le butyne 2 diol I-4 est préférentiellement adsorbé sur le plan (111), nous devons supposer que la chimisorption de la triple liaison est considérablement améliorée lorsque les atomes de carbone en bout peuvent établir des interactions avec les atomes de nickel placés juste au-dessous. Dans ces conditions, nous remarquons que les possibilités d'adsorption seront moyennes sur le plan (100) et faibles sur le plan (110) en accord avec nos résultats expérimentaux, puisque les interactions supplémentaires sont plus difficiles.
- Dans le cas du trans-butène 2 diol I-4, si la double liaison est située de part et d'autre de deux atomes métalliques voisins, nous remarquons que les atomes de carbone en bout de la molécule se trouvent placés entre deux rangées d'atomes de nickel sur la plan (110), dans un creux formé par trois atomes métalliques sur le plan (111), et au-dessus de deux atomes de nickel sur le plan (100). Comme le trans-butène 2 diol I-4 est préférentiellement adsorbé sur le plan (110), de façon moindre sur le plan (111) et très faiblement sur le plan (100), nous pouvons admettre que la chimisorption de la double liaison est plus intense dans la mesure où les autres atomes de la molécule n'apportent aucune perturbation.
- Dans le cas du benzène sulfonate de sodium, nous supposons que la liaison entre le radical sulfonate et le noyau benzénique est responsable de l'adsorption et que la liaison carbone-soufre est située entre deux atomes métalliques adjacents. Nous constatons que la molécule se place facilement entre les rangées denses sur le plan (110), alors que sur les plans (100) et (111) la molécule se trouve placée obliquement du fait de l'encombrement stérique du radical sulfonate. Comme le benzène sulfonate

de sodium a de fortes possibilités d'adsorption sur le plan (110), moyennes sur le plan (100) et faibles sur le plan (111), nous pouvons admettre que seule la configuration du plan (110) peut permettre une position telle de la molécule que les liaisons de chimisorption soient efficaces. Par ailleurs, ce modèle est susceptible d'expliquer la destruction de la molécule et donc l'incorporation de substances organiques contenant du soufre suivant les directions $\langle 110 \rangle$ dans le réseau des dépôts électrolytiques de nickel. FROMENT, MAURIN et THEVENIN (1969).

		ADJUVANTS ORGANIQUES		
		BUTYNE 2 DIOL 14	BENZENE SULFONATE DE SODIUM	TRANS-BUTÈNE 2 DIOL 14
DÉPÔTS ELECTROLYTIQUES	POLY	[211]	[100]	[110]
		{111}	{110}	{111}
MONOCRYSTALLINS	Axe de texture favorisé			
	Faciès des cristallites			
	Cinétique			
	Stade de nucléation	(111) >> (100) > (110)	(110) >> (100) > (111)	(110) > (111) >> (100)
	Hauteurs de croissance épitaxiale	(111) >> (100) ≥ (110)	(111) > (110) ≥ (100)	(111) >> (110) ≥ (100)
MONOCRYSTALLINS	Faciès des dépôts monocristallins sur les différents plans	(111) + ε {111}	{111}	{111}
		(100) + ε {110}	{110}	{110}
		ε(110) + {311}	(110) + ε {311}	(110) + ε {311}
ADSORPTION PREFERENTIELLE		(111)	(110)	(110) et (111)

(hkl) plan du substrat {uvw} facettes de croissance ε quelques

FIGURE V - 11

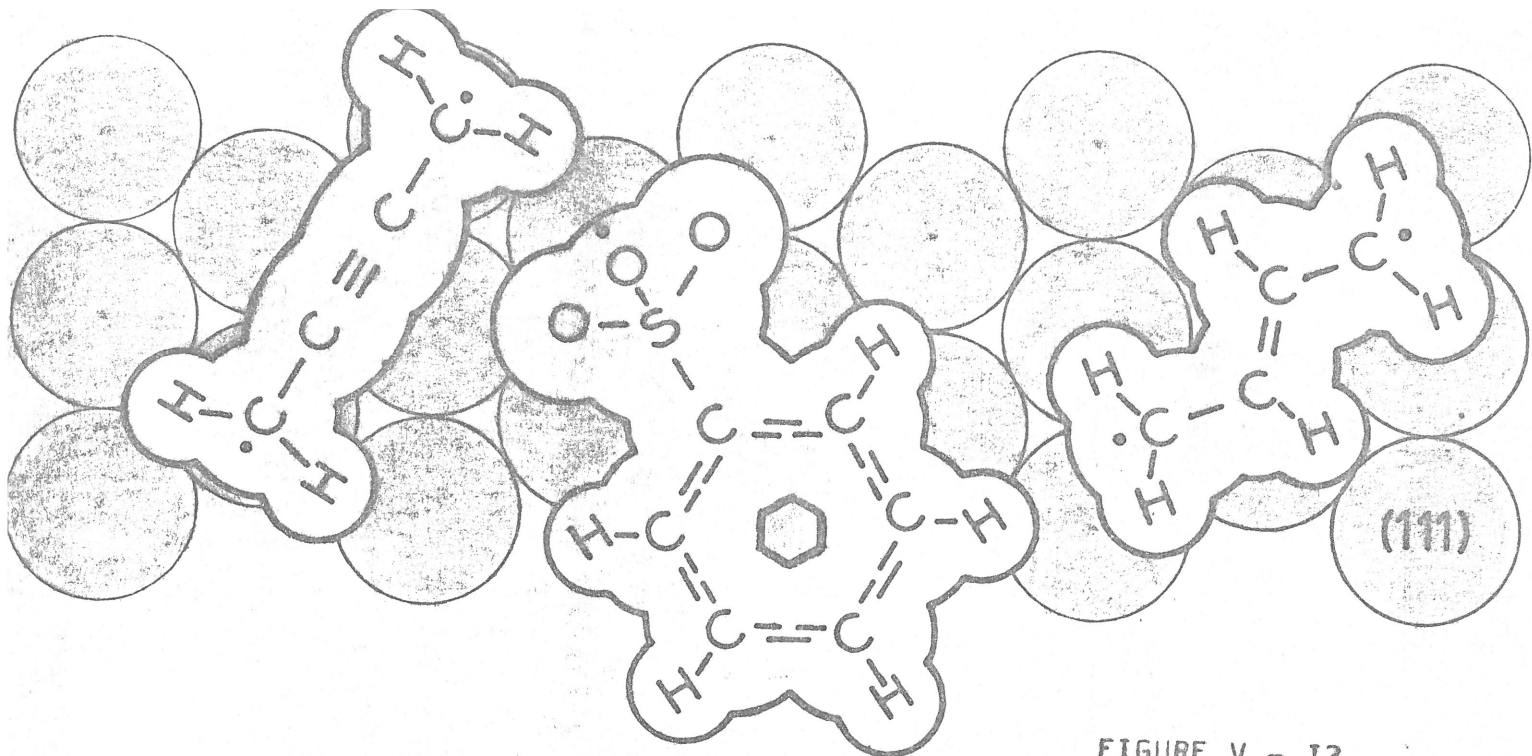
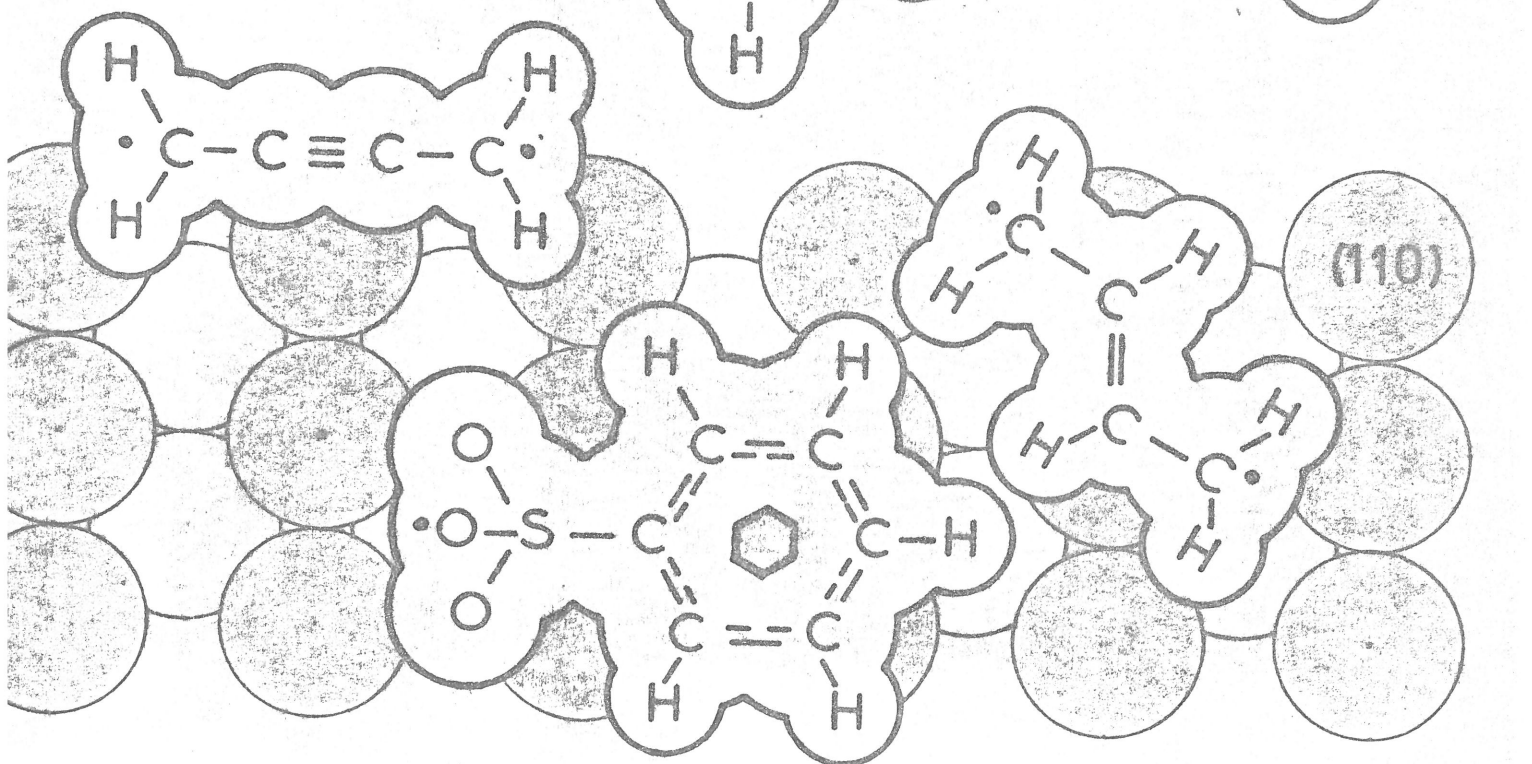
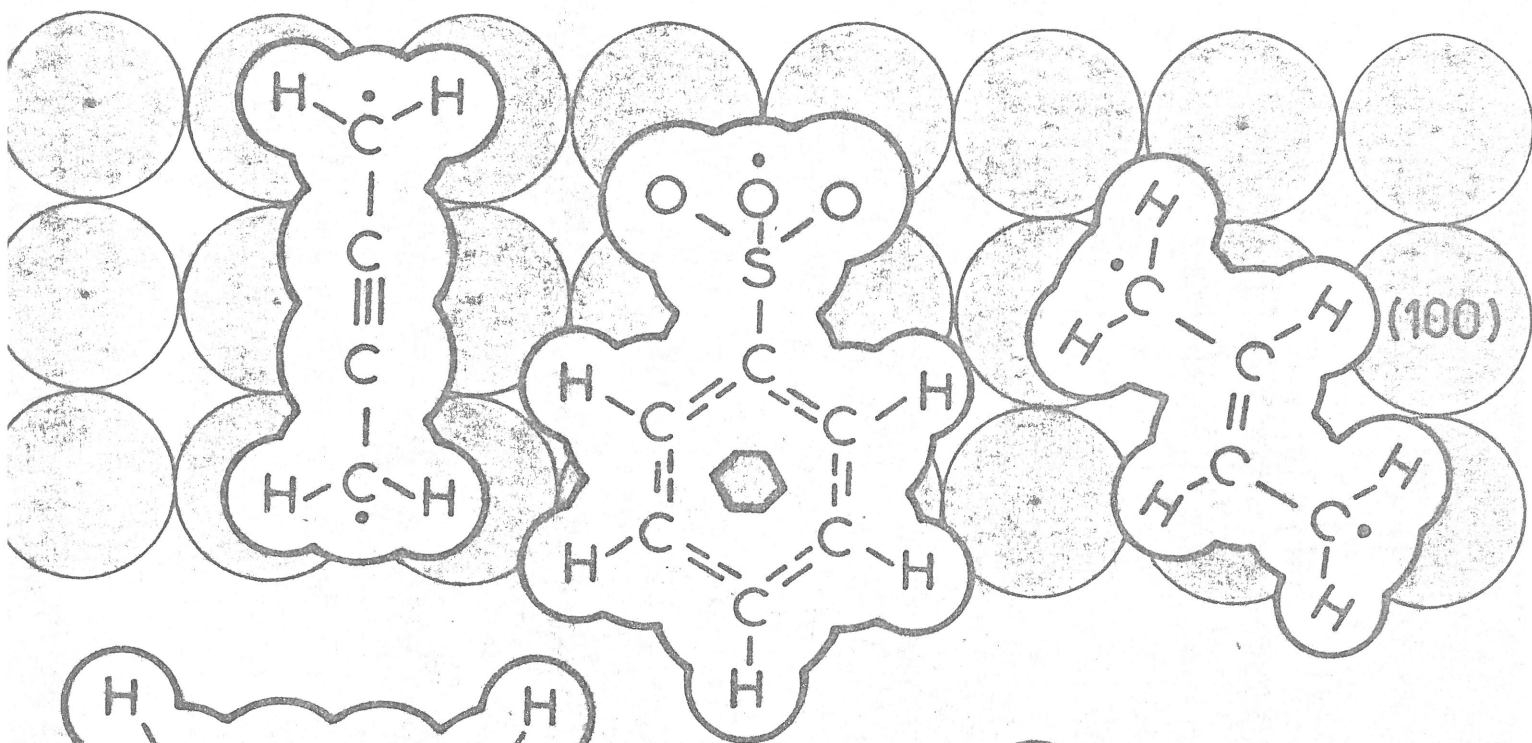


FIGURE V - 12



C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous avons étudié le phénomène d'adsorption préférentielle des molécules organiques pendant l'électrocristallisation du nickel. Toutefois, une meilleure compréhension du phénomène n'a été obtenue qu'après une étude approfondie de la morphogénèse des dépôts homoépitaxiaux de nickel. Pour mener à bien une telle étude, nous avons mis au point une méthode d'observation de la structure des dépôts électrolytiques de même métal que les substrats monocristallins. Cette méthode, qui fait appel à des techniques de sciage et d'amincissement électrolytiques utilisables pour de nombreux métaux, nous a permis d'examiner les différents stades de la croissance homoépitaxiale du nickel.

Nous avons ainsi montré que la formation des cristallites tridimensionnels peut être attribuée à un blocage de la surface métallique par des espèces adsorbées. Les cristallites formés possèdent une orientation aussi bien définie par le substrat monocristallin qu'imposée par les conditions d'électrolyse. La coalescence des cristallites entraîne l'élimination de ceux non épitaxiaux pour aboutir à la construction de couches planes parfaitement monocristallines.

Nous avons observé que les reliefs pyramidaux sur les dépôts monocristallins de grande épaisseur sont initiés par un mécanisme de superposition de couches ou encore sont engendrés sur des micromacles de croissance. La dégénérescence de ces dépôts électrolytiques peut être due à une multiplication du nombre des micromacles ou bien à la nucléation de cristallites non épitaxiaux. Ces derniers cristallites à symétrie binaire ou quinaire que nous avons remarqués également pendant les premiers stades de croissance dérivent probablement de germes paracrystallins.

L'examen des caractéristiques des dépôts homoépitaux de nickel préparés en présence d'adjuvants organiques dans l'électrolyte apporte de fortes présomptions sur un phénomène d'adsorption préférentielle des molécules organiques sur certains plans de grande densité atomique. En effet, chacun des adjuvants organiques perturbe la nucléation des cristallites tridimensionnels et la formation des reliefs pyramidaux seulement sur quelques plans déterminés. Ces études en accord avec des travaux antérieurs sur les dépôts polycristallins texturés du nickel montrent que le butyne 2 diol I-4 s'adsorbe préférentiellement sur les plans {III}, le benzène sulfonate de sodium sur les plans {II0} et le trans-butène 2 diol I-4 à la fois sur les plans {III} et {II0} du nickel. Enfin en utilisant des modèles d'interaction élaborés pour des systèmes simples, nous avons tenté d'expliquer l'anisotropie de l'adsorption des molécules sur chacun des plans d'indices simples et l'incorporation de substances organiques suivant certaines directions cristallographiques.

Nous nous sommes donc efforcés dans ce travail de mieux comprendre l'aspect fondamental du phénomène d'adsorption des adjuvants organiques mis en oeuvre de façon empirique depuis très longtemps pour la préparation des dépôts électrolytiques brillants. Nos résultats peuvent également être extrapolés afin d'interpréter l'influence de plusieurs adjuvants organiques employés en synergie. Leurs effets respectifs se complètent probablement et doivent faciliter une égalisation des vitesses de croissance des différents plans, ce qui conduit à la formation de dépôts très brillants.

La méthodologie que nous avons utilisée, c'est à dire l'observation continue des divers stades de la croissance des dépôts électrolytiques sur des substrats monocristallins de même métal est d'un intérêt général puisqu'elle seule permet un examen rationnel des différents facteurs contrôlant l'électrocristallisation. Une telle méthodologie pourrait certainement être adaptée à l'étude des dépôts électrolytiques de la plupart des métaux.

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

- S. AMELINCKS
"The direct observation of dislocations"
Academic Press (New-York)
- J. AMBLARD, M. FROMENT et G. MAURIN (1974)
Electrodeposition Surf. Treat. 2, 205
- S.C. BARNES (1964)
J. Electrochem. Soc. 119, 296
- S.C. BARNES, G.G. STOREY et M.J. PICK (1960)
Electrochimica Acta 2, 195
- K. BARON, D.W. BLAKELY et G.A. SOMORJAI (1974)
Surface Science 41, 45
- M. BERTOCCHI (1968)
Surface Science 9, 18
- J.O'M. BOCKRIS et G.A. RAZUMNEY (1967)
"Fundamental Aspects of Electrocrystallization"
Plenum Press (New-York)
- J.O'M. BOCKRIS et G. RAZUMNEY (1973)
Electroanalytical Chemistry 41, 1
- G.C. BOND (1966)
Disc. of Faraday Soc. 41, 200
- P.W. BRIDGMAN (1925)
Proc. Am. Acad. Arts Sc. 60, 305
- H. BROWN (1968)
Plating 55, 1047
- H. BROWN (1969)
Trans. of Institute of Metal Finishing 47, 63
- E. DUBEWSKI et W. BOSTANOFF (1964)
Electrochimica Acta 9, 477
- C. CHAUPART (1968)
Diplôme d'Etudes Supérieures (Paris)
- A. CLARK (1974)
"The chemisorptive Bond"
Academic Press (New-York)

- D.R. CLIFFE et J.P.G. FARR (1964)
J. Electrochem. Soc. 111, 299
- J. CZOCHRALSKI (1917)
Z. Phys. Chem. 92, 219
- A. DAMJANOVIC, M. PAUNOVIC, J.O'M. BOCKRIS (1965)
J. Electroanal. Chem. 9, 93
- M.A.P. DEWEY et T.G. LEWIS (1963)
J. Sci. Instrum. 40, 385
- F. DENISE et H. LEIDHEISER (1954)
J. Electrochem. Soc. 100, 490
- E.W. DICKSON, M.H. JACOBS et D.W. PASHLEY (1965)
Phil. Mag. 11, 575
- C. DIGARD, G. MAURIN et J. ROBERT (1973)
C.R. Acad. Sci. Paris 277C, 283
- A. DZIUVE, J. MATULIS et F. ALEINIKOVAS (1968)
Lietuvos TSR Mokslu Akad Darbai B354, 13
- N.A. ECONOMOU, H. FISCHER et D. TRIVICH (1960)
Electrochimica Acta 2, 207
- I. EPELBOIN, M. FROMENT et G. MAURIN (1969)
Plating 56, 1357
- I. EPELBOIN et R. WIART (1971)
J. of Electrochem. Soc. 118, 1577
- H. FISCHER (1973)
Electrodeposition Surf. Treat. 1, 239
- P. FRAISE, M. FROMENT, J.M. LAUPRETRE et G. MAURIN (1973)
J. Microscopie 17, 1
- M. FROMENT, C. GEORGOULIS et R. WIART (1963)
Bull. Soc. Franç. des Electriciens 4, 713
- M. FROMENT, C. GEORGOULIS, T. COSTAVARAS et A. HUGOT-LE GOFF
J. Electrochem. Soc. 120, 867
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1967)
C.R. Acad. Sci. Paris 264C, 1520
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1968)
C.R. Acad. Sci. Paris 266C, 1125
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1968)
Communication au Colloque AVIRES de Dijon (France)

- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1969)
C.R. Acad. Sci. Paris 269C, 1367
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1969)
J. Microscopie 8, 521
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1969)
Communication à la Société Française de Microscopie Electronique, Lausanne (Suisse)
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1970)
Communication au VIIème Congrès International de Microscopie Electronique, Grenoble (France)
- M. FROMENT, G. MAURIN, R. SCHWARCZ et J. THEVENIN (1971)
Corrosion, Anticorrosion 19, 225
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1971)
Communication au Congrès d'Electrocristallisation de Cleveland (Etats-Unis)
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1971)
Communication au IIIème Congrès International de Croissance Cristalline, Marseille (France)
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN (1973)
Communication Invitée au 8ème Congrès Interfinish de Bâle (Suisse)
Oberfläche Surface (1973) 15, 123
- M. FROMENT et J. THEVENIN (1974)
Electrodeposition Surf. Treat. 2, 205
- M. FROMENT et J. THEVENIN (1974)
Métaux (à paraître)
- H.L. GAICHER et G.N. VAN WYCK (1973)
Electrochimica Acta 18, 849
- E. GILLET et M. GILLET (1969)
Thin Solid Films 4, 171
- E. GILLET et M. GILLET (1973)
Thin Solid Films 15, 249
- A. GUINIER (1956)
"Théorie et technique de la radiocristallographie"
Ed. Dunod (Paris)
- S. HARTMAN (1965)
"Adsorption et croissance cristalline"
Colloque International C.N.R.S. 152, 477
- P.B. HIRCH et A. HOWIE (1965)
"Electron Microscopy of Thin Crystals Films"
Butterworths (London)

- V.R. HOWES (1959)
Proc. Phys. Soc. 74, 616
- J.J. HOEKSTRA et D. TRIVICH (1964)
J. Electrochem. Soc. 111, 162
- A. HUGOT-LE GOFF (1967)
Galvanotech. Oberflächenschutz 8, 97, 121, 143
Thèse de Docteur-Ingénieur (Paris) (1966)
- A.G. IVES, J.W. EDINGTON et G.P. ROTHWELL (1970)
Electrochimica Acta 15, 1797
- M.H. JONES et M.G. KENEZ (1966)
Plating 53, 995
- M.H. JONES et M.G. KENEZ (1969)
Plating 56, 537
- R. KAISHEW et E. BUDEWSKI (1967)
Contemp. Phys. 8, 489
- B. KE, J.J. HOEKSTRA, B.C. SISON et D. TRIVICH (1959)
J. Electrochem. Soc. 106, 392
- R. KERN (1968)
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 91, 247
- K.R. LAWLESS (1965)
J. Vacuum Soc. and Technol. 2, 24
- K.R. LAWLESS (1967)
Physics of Thin Films 4, 191
- M. LAZZARI et B. RIVOLTA (1966)
Electrochem. Metal. Italian 3, 309
- H. LEIDHEISER et A.T. GWATHMEY (1951)
J. Electrochem. Soc. 98, 225
- M.J. LEVETT, A.F. CUDD et J.L. COX (1968)
J. Inst. Metal. 96, 125
- J. LEVY et C. GOUX (1967)
Mém. Sci. Rev. Mét. 69, 663
- J. LLOPIS, J.M. GAMBOA et L. ARIZMENQ (1960)
Electrochimica Acta 3, 75
- A. MASSON, J.J. METOIS et R. KERN (1968)
J. of Crystal Growth 3, 196
- J.W. MATTHEWS (1967)
Physics of Thin Films 4, 137

- G. MAURIN (1971)
Oberfläche Surface II, 297
Thèse de Doctorat ès Sciences (Paris) (1970)
- S. NAKAHARA et R. WEIL (1973)
J. Electrochem. Soc. 120, 1462
- S. OGAWA, J. MIZUNO, D. WATANABE et E. FUJITA (1957)
J. of the Phys. Soc. of Japan 12, 999
- D.W. PASHLEY (1956)
Phil. Mag. 5, 173
- D.W. PASHLEY (1965)
Phil. Mag. 14, 327
- L. PERALDO-BICELLI et G. SERRAVALLE (1963)
La Metallurgia Italiana 4, 165
- M.J. PICK, G.G. STOREY et J.B. VAUGHAN (1960)
Electrochimica Acta 2, 165
- G. POLI, L. PERALDO-BICELLI et C. ROMAGNANI (1966)
Electrochimica Metallorum 1, 75
- L. REIMER, J. FICKER et T. PIEPER (1961)
Z. Metallkunde 52, 753
- G.T. ROGERS et K.J. TAYLOR (1965)
Electrochimica Acta 11, 1685
- R. SARD et R. WEIL (1970)
Electrochimica Acta 15, 1977
- L.D. SCHMIDT (1974)
Cat. Rev. Sci. Eng. 9(1), 115
- R. SCHWARCZ (1971)
Thèse de Doctorat 3ème Cycle Chimie Physique
- B.S. SHESHADRI et T.H.V. SETTY (1970)
Indian Journal of Chemistry 8, 162
- P. SIBLEY et P.A. BROOK (1974)
Electrodeposition Surf. Treat. 1, 177
- G.G. STOREY et S.C. BARNES (1962)
J. Inst. Metals 90, 336
- N. TAKAHASHI et T. SHIMIZU (1969)
J. Microscopie 8, 815
- J. THEVENIN (1967)
Diplôme d'Etudes Supérieures (Paris)

- J. THEVENIN (1968)
Diplôme d'Etudes Approfondies Cristallographie (Paris)
- J. THEVENIN (1969)
Thèse de Doctorat 3ème cycle Cristallographie (Paris)
- E.R. THOMPSON et K.R. LAWLESS (1969)
Electrochimica Acta 14, 269
- D.R. TURNER et G.R. JOHNSON (1962)
J. Electrochem. Soc. 109, 798
- Y. UENO, N. KIDOKORO et M. TSUIKI (1974)
J. Electrochem. Soc. 121, 202
- T.B. VAUGHAN (1961)
Electrochimica Acta 4, 72
- T.B. VAUGHAN et M.J. PICK (1960)
Electrochimica Acta 2, 179
- S.K. VERMA et H. WILMAN (1971)
J. Phys. Appl. Phys. 4, 1167
- E. VICARIO, M. PITAVALL et G. FONTAINE (1971)
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 94, 195
- O.P. WATTS (1916)
Trans. Amer. Electrochem. Soc. 29, 395
- R. WEIL, W.N. JACOBUS (1966)
Plating 53, 102
- R. WEIL et R. PAQUIN (1960)
J. Electrochem. Soc. 101, 87
- R. WEIL et H.J. READ (1950)
J. Appl. Phys. 21, 1068
- R. WEIL et J.B.C. WU (1973)
Plating 60, 662
- W.H. WEINBERG et R.P. MERRILL (1972)
Surface Science 33, 493
- R. WIART (1969)
Oberfläche Surface 9, 213
Thèse de Doctorat ès Sciences (Paris) (1968)