



**HAL**  
open science

# Croissance orientée des dépôts électrolytiques de nickel

Nicolas S. Spyrellis

► **To cite this version:**

Nicolas S. Spyrellis. Croissance orientée des dépôts électrolytiques de nickel. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1982. Français. NNT : 1982PA066001 . tel-04548418

**HAL Id: tel-04548418**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04548418>**

Submitted on 16 Apr 2024

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

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



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

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie  
- Paris 6 -

par M. Nicolas S. SPYRELLIS

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

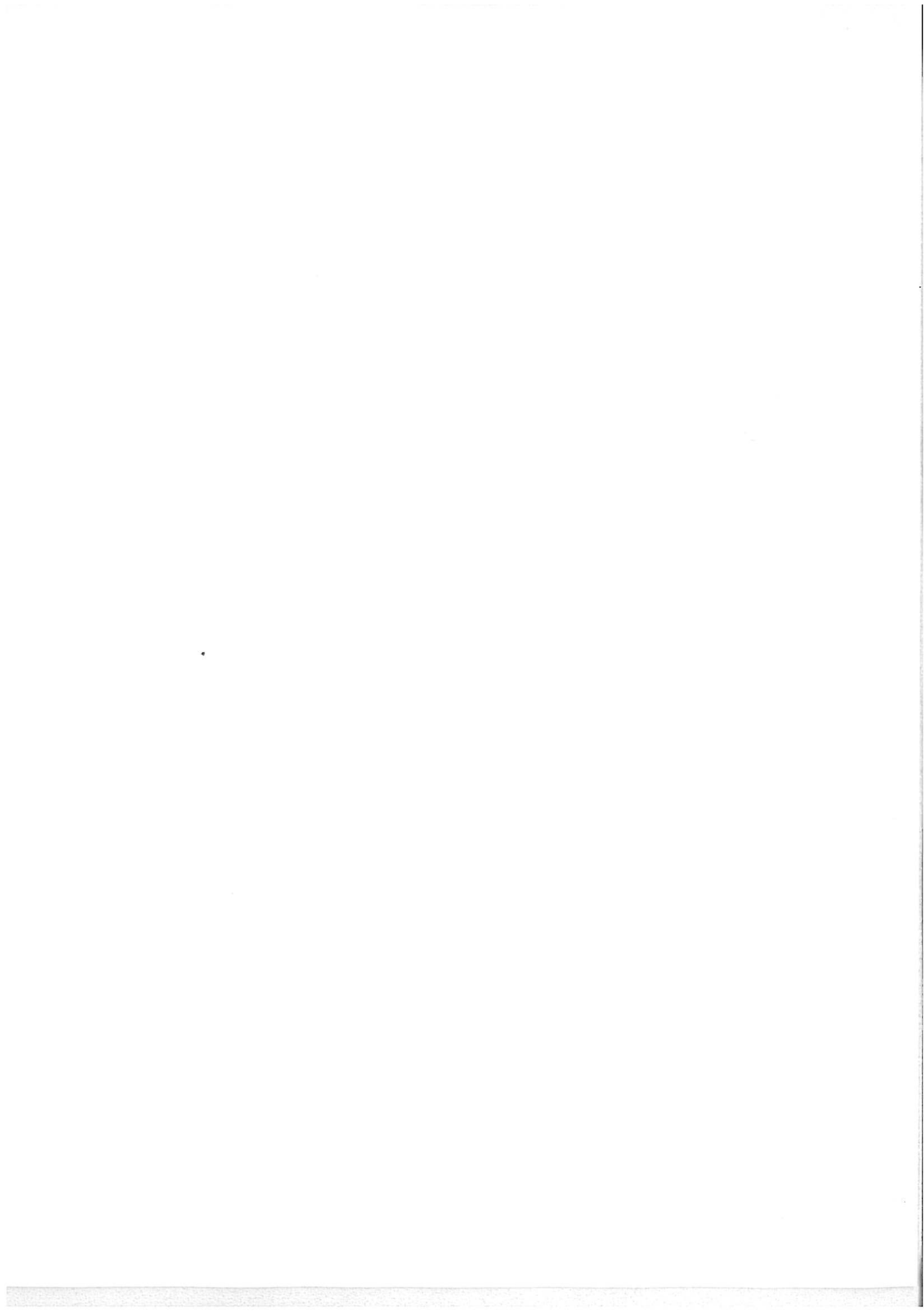
Sujet de la thèse :

"CROISSANCE ORIENTEE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL"

soutenue le 26 octobre 1982

devant le jury composé de :

M. Michel FAYARD,	Président
M. Marius CHEMLA	Examineur
M. Pierre COULOMB	"
M. Pavlos SAKELLARIDIS	"
M. Michel FROMENT	"
M. Georges MAURIN	"



A la mémoire de Monsieur I. EPELBOIN  
Fondateur du Groupe de Recherche  
n° 4 du CNRS "Physique des  
Liquides et Electrochimie"



## R E M E R C I E M E N T S

---

Ce mémoire est la synthèse de travaux, entrepris il y a plus de dix ans à l'occasion d'un 3ème cycle au sein du groupe de recherche n°4 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie", poursuivis au Laboratoire de Chimie générale de l'Université Technique d'Athènes de 1975 à 1980, et parachevés au cours d'un stage de longue durée dans mon premier laboratoire d'accueil.

Ma reconnaissance va d'abord à Monsieur I. EPELBOIN, Fondateur du Groupe de Recherche "Physique des Liquides et Electrochimie", pour l'accueil chaleureux et confiant qu'il m'y a réservé. J'éprouve une profonde gratitude envers Monsieur M. FROMENT, Directeur du Groupe depuis la brutale disparition de son Fondateur, pour m'avoir proposé un thème de recherche, guidé de ses conseils tout au long de ce travail et manifesté toujours beaucoup d'intérêt et de bienveillance. Je ne saurais enfin oublier le rôle déterminant de Monsieur le Professeur P.O. SAKELLARIDIS, Directeur du Laboratoire de Chimie Générale de l'Université Nationale Technique d'Athènes, dans la poursuite et l'achèvement de cette thèse : il n'a jamais ménagé, ni les moyens me permettant de continuer mes recherches, ni ses affectueux encouragements. Je lui sais également gré d'avoir accepté de faire partie du jury chargé de l'examiner.

Je remercie tout particulièrement Messieurs les Professeurs M. FAYARD, M. CHEMLA et P. COULOMB qui, en dépit d'un emploi du temps également très chargé, m'ont fait l'honneur de participer à ce même jury.

Ce travail doit évidemment beaucoup à mes camarades de l'équipe "électrocristallisation". Je suis heureux d'adresser mes très sincères remerciements à Monsieur G. MAURIN, Maître de recherche, qui a suivi tous les développements de cette étude en me faisant profiter de sa vaste expérience et de son dynamisme. J'ai eu la chance de travailler pendant plusieurs années aux côtés de Monsieur J. AMBLARD, Chargé de recherche, sans l'aide précieuse duquel ce travail n'aurait pu être mené à bien. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance fraternelle.

L'importance primordiale de la microscopie électronique dans mes résultats constitue la meilleure illustration de la haute compétence de Monsieur M. LAVERGNE. Qu'il trouve ici l'assurance de ma vive gratitude.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du Groupe, techniciens et chercheurs, dont l'aide souvent sollicitée a grandement facilité ma tâche. Je remercie en particulier Monsieur S. MAURO pour sa promptitude dans la réalisation pratique de ce manuscrit.

Je voudrais enfin remercier tous mes collègues du Laboratoire de Chimie Générale d'Athènes qui ont accepté d'assumer mes charges d'enseignement pendant mon absence.

	Page
PROLOGUE	1
CHAPITRE I : ETAT DU SUJET	3
I,1 PREMIERS DEPOTS	5
I,2 PREMIERES ETUDES STRUCTURALES	7
I,3 APPROCHES THEORIQUES	8
I,3,1 Germination bidimensionnelle	9
I,3,2 Sélection géométrique	10
I,3,3 Inhibition par l'hydrogène: théorie de REDDY	11
I,3,4 Objections	12
I,4 INTERETS D'UNE NOUVELLE ETUDE DES TEXTURES	14
I,4,1 Enjeux théoriques	14
I,4,2 Enjeux pratiques	18
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	21
INTRODUCTION	23
II,1 PREPARATION D'ECHANTILLONS TEXTURES DE NICKEL	26
II,1,1 en vue de l'exploration des domaines de stabilité des textures	26
II,1,2 en vue de l'étude détaillée de chacune des textures	33
II,1,3 en vue de l'étude de la perturbation de l'électrocristallisation par les adjuvants organiques	35
II,1,4 en vue de l'étude de l'influence épitaxique du substrat	37
II,2 METHODES D'INVESTIGATION STRUCTURALE	39
II,2,1 Diffractométrie de Rayons X	39
II,2,2 Etude par MET de lames minces verticales	46
CHAPITRE III : INFLUENCE DES PARAMETRES DE L'ELECTROLYSE SUR LES DOMAINES DE STABILITE DES TEXTURES	57
III,1 TEXTURES EN SOLUTION DE WATTS	59
III,1,1 Diagramme de référence	60
III,1,2 Diagramme avec agitation réduite	61
III,1,3 Limitation en courant des diagrammes	62
III,1,4 Rendement cathodique	64
III,1,5 Influence de la température	67
III,1,6 Etude quantitative des cinq textures	68
III,2 MODIFICATIONS DE COMPOSITION	77
III,2,1 Addition de diols aliphatiques insaturés	77
III,2,2 Addition de benzène sulfonate de sodium	84
III,2,3 Solution de chlorure pur	88



CHAPITRE IV : ETUDE STRUCTURALE DETAILLEE DES CRISTAL- LITES POUR CHACUNE DES TEXTURES	91
INTRODUCTION	93
IV,1 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE [100]	99
IV,1,1 Caractéristiques générales	99
IV,1,2 Incorporations en absence d'adjuvant	105
IV,1,3 Influence de l'épitaxie	105
IV,1,4 Perturbation par les adjuvants	109
IV,2 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE <211>	117
IV,2,1 Caractéristiques morphologiques	121
IV,2,2 Mécanisme de croissance	122
IV,2,3 Croissance en conditions d'épitaxie	123
IV,2,4 Perturbations de croissance par les adjuvants organiques	129
IV,3 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE <110> <sup>A</sup>	137
IV,3,1 Caractéristiques générales	138
IV,3,2 Croissance épitaxique sur un substrat [100]	139
IV,3,3 Cristallogénèse probable des modes de crois- sance <110> <sup>A</sup> et <211>	139
IV,4 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE [110] <sup>B</sup>	143
IV,4,1 Caractéristiques générales	147
IV,4,2 Epitaxie sur substrat [100]	147
IV,5 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE [210]	151
IV,5,1 Caractéristiques générales	151
IV,5,2 Modèles d'organisation structurale	152
IV,5,3 Croissance épitaxique sur [100]	157
IV,5,4 Perturbation par les adjuvants organiques	161
CHAPITRE V : CONCLUSIONS	163
V,1 GENESE DES TEXTURES	165
V,1,1 Compétition de croissance	165
V,1,2 Sélection géométrique	166
V,1,3 Inhibition spécifique	168
V,1,4 Effets des adjuvants organiques	171
V,1,5 Interactions inhibiteurs-éléments structuraux	172
V,2 IMPLICATIONS	175
BIBLIOGRAPHIE	177

## P R O L O G U E

Découverte voici près de soixante ans, l'existence d'une orientation préférentielle des cristallites dans les dépôts de nickel obtenus par électrolyse est restée longtemps une curiosité cristallographique, boudée autant par les théoriciens de l'électrocristallisation que par les galvanoplastes, parce que rebelle aux efforts des premiers pour en comprendre la génèse et à ceux des seconds pour utiliser cette propriété structurale à des fins pratiques.

Il faut convenir que le phénomène se présente au niveau expérimental de façon quelque peu déroutante : les textures trouvées sont nombreuses, extrêmement sensibles aux conditions de préparation des dépôts et donc difficiles à reproduire d'un échantillon à l'autre. Il semble en outre bien malcommode d'expliquer pourquoi une même orientation [110] apparaît dans des conditions d'électrolyse totalement différentes, lorsque la densité de courant est soit très faible soit au contraire très élevée, enfin pourquoi la composition de l'électrolyte est le paramètre de loin le plus déterminant pour gouverner la stabilité des textures.

Aussi complexe puisse-t-il ainsi apparaître, le phénomène d'orientation préférentielle mérite cependant de retenir l'attention en ce qu'il implique d'anisotropie, à la fois dans ses causes et dans ses conséquences. Son analyse sérieuse permet donc d'espérer, d'une part apporter des informations nouvelles sur les mécanismes encore bien mal connus de la cristallogénèse des dépôts électrolytiques, d'autre part fournir une clef pour une meilleure maîtrise des propriétés physicochimiques de ces dépôts, elles aussi rapidement fluctuantes selon les conditions de leur préparation.

Le but de ce travail est de montrer quels progrès décisifs peuvent être accomplis dans ces deux voies par

- le choix délibéré d'électrolytes communément utilisés dans la pratique industrielle,
- une exploration large des conditions de dépôt permettant un recensement exhaustif des diverses textures possibles,
- une identification structurale détaillée de chacune des textures ainsi découvertes. Nous combinerons dans ce but les ressources de deux méthodes complémentaires d'investigation structurale que nous avons spécialement adaptées au cas des dépôts de nickel : la diffractométrie de rayons X pour permettre une description quantitative de la texture comme propriété statistique des cristallites et la microscopie électronique par transmission pour la description microstructurale des cristallites les plus typiques de chaque texture.

CHAPITRE I

ETAT DU SUJET



La littérature consacrée aux dépôts de nickel par électrolyse depuis près d'un siècle et demi est extrêmement abondante. Il n'entre pas dans notre propos d'en donner ici une revue complète. Nous tenterons surtout d'en extraire les points à notre avis significatifs pour le cheminement des idées et d'en faire surgir les insuffisances et les contradictions.

## I,1 PREMIERS DEPOTS

Les premières étapes se caractérisent par l'empirisme des recherches, les progrès consistant souvent dans la découverte de recettes propres à donner des dépôts possédant les propriétés attendues.

Dès le début du XIX<sup>ème</sup> siècle les gavanoplastes ont tenté de réaliser des couches minces de nickel destinées soit à la décoration, soit à protéger de la corrosion des objets métalliques. Les sels employés étaient alors très impurs et l'on obtenait le plus souvent des dépôts cassants ou "brûlés", se détachant spontanément de leur support dès que l'épaisseur devenait correcte pour les applications. Le premier succès revient à R. BÖTTGER qui obtient de bons résultats en partant d'une solution de sulfate ammoniacal (1843).

Les progrès ultérieurs concernent surtout la mise au point d'électrolytes de mieux en mieux adaptés à l'obtention de revêtements épais doués de propriétés mécaniques convenables. En 1878, E. WESTON propose l'addition d'acide borique pour compenser l'appauvrissement en  $H^+$  de la solution, freinant ainsi la précipitation d'hydroxyde que provoque la dérive du pH vers les valeurs alcalines ; vers 1900 on introduit des ions chlorure pour résoudre le problème de la passivation des anodes et pouvoir ainsi diminuer considérablement la polarisation. Enfin le progrès le plus marquant

est effectué par O.P. WATTS en 1916 qui propose une solution permettant le nickelage rapide : outre les ions chlorure et l'acide borique, cette solution contient pour l'essentiel du sulfate  $\text{Ni SO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$  et permet l'emploi sans dommage de densités de courant dix fois plus élevées qu'auparavant avec des rendements cathodiques convenables. C'est pourquoi cette solution reste encore de nos jours la base de la plupart des électrolytes modernes de nickelage.

Les dépôts préparés à partir d'une telle solution présentent toutefois l'inconvénient d'être en général très mats, ce qui les rend impropres à certaines applications. On constate bientôt qu'en ajoutant de faibles quantités de composés particuliers - organiques ou minéraux - il est possible d'obtenir des dépôts brillants. Les produits les plus divers sont alors essayés, mais ceux qui donnent d'excellents résultats sont protégés par des brevets et leur formule chimique exacte est donc parfois difficile à déterminer. On peut cependant considérer 1935 comme une date décisive, avec l'introduction des sulfonates aromatiques par M. SCHLÖTTER qui oriente définitivement l'intérêt des galvanoplastes vers les composés organiques.

Le grand nombre d'additifs employés depuis lors et la diversité de leurs formules impose des classifications. Pour des raisons pratiques on établit des catégories selon les modifications que les adjuvants organiques provoquent dans les propriétés macroscopiques des dépôts. Ainsi E.B. SAUBESTRE (1957) distingue les agents brillanturs des agents nivelants : les premiers produisent des dépôts brillants sur des surfaces lisses, tandis que les seconds permettent d'obtenir des surfaces plus lisses que le substrat de départ. Les brillanturs peuvent se subdiviser encore en brillanturs primaires et secondaires selon qu'ils conduisent à des dépôts ductiles et semi-brillants d'une part, ou tout à fait brillants mais fragiles d'autre part. On n'attachera cependant pas à ces classifications d'abord utilitaires de valeur diacritique, un même adjuvant pouvant selon ses conditions d'emploi appartenir

à une catégorie ou à l'autre voire simultanément à deux classes différentes : ainsi le butyne-diol est-il à la fois brillantueur secondaire et nivelant.

Il est bien difficile d'extraire de la masse profuse de connaissances empiriques depuis lors accumulées une indication sur le mécanisme d'intervention des molécules organiques dans l'électrocristallisation du nickel. C'est d'autant plus difficile que le mécanisme de dépôt, déjà en l'absence d'adjuvant, reste très mal compris. Il faudra en fait attendre les années 60 pour voir paraître les premiers articles fondamentaux concernant les réactions subies à la cathode par les arylsulfonates (R.J. KENDRICK, 1963 ; A. KNÖDLER, 1966 ; H. BROWN, 1968 ; I. DUBSKY, 1970) les alcools acétyléniques (E. RAUB, 1962, 1964, 1967 ; G.T. ROGERS, 1966 ; O. GALDIKIENE, 1970), à peu près dans le même temps que se développent des recherches approfondies pour déterminer le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel en l'absence de tout adjuvant organique (J. MATULIS, 1964 ; R. WIART, 1968).

## I,2 PREMIERES ETUDES STRUCTURALES

Avec un retard considérable sur les progrès acquis de façon empirique par les galvanoplastes, des études structurales commencent à voir le jour à la faveur de l'apparition de nouvelles techniques d'investigation. Douze années après la découverte des rayons X, R. GLOCKER et E. KAUPP (1924) montrent que certains métaux obtenus par électrolyse possèdent une texture rappelant celle d'une fibre : leurs cristallites tendent à s'orienter de manière à ce qu'une direction cristallographique simple, [100] dans le cas du nickel, coïncide avec la direction du champ électrique. A peu près dans le même temps, on démontre que les indices de Miller de cette direction sont susceptibles de varier avec les conditions d'électrolyse : une solution riche en sulfate conduit à des dépôts de texture [100], tandis qu'une solution riche en chlorure stabilise l'orientation préférentielle [211] (R.M. BOZORTH, 1925).



Mais ces premiers résultats ne semblent guère avoir de retentissement, sans doute parce qu'ils n'apportent aucune précision sur la genèse de ces textures ni sur la morphologie des cristallites. Il faudra les progrès de la diffraction et de la microscopie électroniques pour commencer à comprendre comment une texture s'organise dans l'épaisseur d'un dépôt, en particulier comment une texture propre parvient à s'imposer en dépit de l'influence épitaxiale d'un substrat lui-même texturé (G.I. FINCH, 1936, 1947 ; R. WEIL, 1950). L'étude des dépôts de nickel de différentes épaisseurs montre que dans un premier temps, l'orientation du dépôt ne fait que répéter celle du support. Il en va de même pour les dimensions des cristallites, si bien qu'on a pu mettre à profit cette épitaxie pour préparer des répliques d'une surface métallique au moyen de dépôts électrolytiques très minces ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) de nickel.

Puis vient un stade de transition, dans lequel les cristallites plus petits paraissent désorientés, après quoi s'établit progressivement le mode de croissance stable du dépôt. Celui-ci se caractérise à la fois par l'existence d'une texture propre, dépendant uniquement des conditions d'électrolyse et plus du tout de l'orientation du support, et par l'apparition d'un faciès cristallin particulier avec des dimensions de cristallites confortables pour l'observation par microscopie électronique.

C'est la concomitance de ces deux événements, texture très marquée et cristallites de grandes dimensions ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), qui est à l'origine des diverses théories que nous rassemblons ci-après sous le terme générique de sélection géométrique. D'une manière plus ou moins explicite, ces théories forment encore aujourd'hui la base de l'opinion courante que se font nombre d'auteurs quant à la genèse probable des textures.

### I,3 APPROCHES THEORIQUES

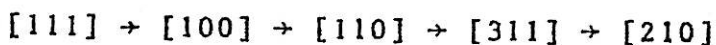
L'importance considérable du nickel électrolytique à l'échelle industrielle justifie assez le très grand nombre d'articles qui lui ont été consacrés - ou en comptait déjà plusieurs

milliers il y a juste vingt ans - mais fait paraître par contraste bien pauvre la littérature scientifique où mention est seulement faite de l'orientation préférentielle des dépôts et presque indigente celle où l'on s'efforce de comprendre l'origine du phénomène de texture.

L'anisotropie que ce phénomène implique peut se produire soit dès l'étape de nucléation, soit au cours de la croissance. De cette alternative sont nées deux conceptions radicalement différentes que nous allons brièvement résumer ci-après.

### I,3,1 Germination bidimensionnelle

On considère qu'en l'absence d'influence épitaxique du substrat, l'orientation préférentielle du dépôt est gouvernée par la formation plus fréquente de germes bidimensionnels d'un type particulier : ceux qui ont la plus grande chance de s'imposer dans des conditions d'électrolyse données correspondent au travail de formation le plus faible. Un calcul, adaptant au cas de l'électro-cristallisation un traitement classique relatif à la croissance en phase vapeur, montre que le travail de formation d'un germe de type (h k l) ne dépend que de la surtension électrochimique  $\eta$  et permet de prévoir la séquence de textures



pour des surtensions cathodiques croissantes (N.A. PANGAROV, 1962, 1964, 1965).

Conçue à l'origine pour rendre compte de toutes les textures observées dans les dépôts électrolytiques des métaux possédant la structure cubique à faces centrées (cfc), cette théorie avait bien sûr l'ambition d'inclure le cas du nickel (N.A. PANGAROV, 1962, 1964). Plus tard cependant son auteur a reconnu des difficultés dans ce cas précis, du fait de l'adsorption d'espèces étrangères susceptibles de modifier le travail de formation des différents germes, et a donc été contraint d'exclure l'exemple du nickel du champ de ses considérations (N.A. PANGAROV, 1965). Discuter plus avant de cette théorie est d'autant moins indispensable que des résultats très récents permettent d'établir avec certitude

que l'étape de nucléation n'est absolument pas déterminante pour l'orientation préférentielle des dépôts de nickel, celle-ci s'organisant postérieurement à la coalescence des cristallites issus des premiers germes par suite d'une compétition de croissance (E. TREVISAN-PIKACZ, 1981).

### I,3,2 Sélection géométrique

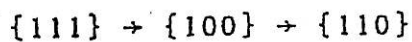
A rebours de cette conception de nucléation anisotrope, c'est en partant de l'hypothèse correcte d'une anisotropie de croissance que d'assez nombreux auteurs ont tenté de rendre compte de l'établissement progressif d'une texture dans les dépôts épais de nickel. L'idée commune consiste à supposer que dans une collection de cristallites disposés de façon aléatoire sur le substrat, certains se trouvent mieux placés que d'autres pour croître dans la direction du champ électrique ; le facteur favorisant la croissance réside dans une disposition particulière de la *géométrie* du cristallite par rapport à celle du substrat : reprenant les idées de Bravais, on considère souvent que le facteur décisif est la position des rangées réticulaires les plus denses ([110] pour les métaux c f c), c'est-à-dire celles dont la vitesse de croissance linéaire est maximum (G.I. FINCH, 1947 ; H. WILMAN, 1955). Deux modes de croissance semblent alors possibles : un mode où ces rangées sont horizontales i.e. parallèles au substrat, un autre où elles sont verticales. Le premier mode prévaut lorsque la diffusion superficielle des ions est rapide devant leur vitesse d'arrivée à la cathode : cette croissance de type *latéral* conduit à une texture [111]. Le second mode l'emporte dans des conditions inverses : cette croissance dite *normale* s'accompagne d'une orientation préférentielle [110].

L'inconvénient de ces prévisions est qu'elles ne permettent d'envisager que deux textures, [111] aux faibles densités de courant et [110] aux densités de courant les plus élevées. Or l'expérience montre déjà que, sauf conditions très exceptionnelles (N.A. PANGAROV, 1968), la texture [111] n'a jamais été signalée dans les dépôts épais de nickel. Pour ce qui est de la texture [110], elle existe effectivement aux grandes densités de courant,

mais on en trouve également une aux très faibles surtensions cathodiques (G. MAURIN, 1970). Enfin de nombreux autres axes de texture sont possibles, tels que [100], [210] ou [211] (B.C. BANERJEE, 1959 ; H. SCHLÖTTERER, 1964 ; M. FROMENT, 1967), bien qu'ils échappent totalement aux prévisions théoriques.

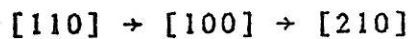
### 1,3,3 Inhibition par l'hydrogène : théorie de Reddy

Partant au contraire des textures expérimentalement observées, A.K.N. REDDY a repris l'hypothèse de base de la sélection géométrique en la sophistiquant juste assez pour rendre compte des résultats disponibles à son époque (1963). Généralisant une idée de G.I. FINCH (1947), il suppose que l'hydrogène atomique codéposé à la cathode est capable d'inhiber les vitesses de croissance normale de certains plans cristallins jusqu'au point de faire jouer à ces plans, baptisés "*facettes de Wilman*", le rôle des plans denses (111) dans la théorie initiale. S'appuyant sur des résultats d'études de catalyse depuis lors contestés, il croit pouvoir affirmer que l'hydrogène s'adsorbe préférentiellement sur les plans réticulaires les moins denses, ce qui lui permet d'obtenir la séquence de facettes de Wilman



pour des recouvrements croissants en hydrogène adsorbé.

Si la croissance était de type latéral, les axes de texture correspondants auraient les mêmes indices. Mais sur la foi des coupes transversales de dépôts de nickel préparés dans des conditions très variées publiées par A. BRENNER (1952), A.K.N. REDDY admet plutôt que la croissance est de type normal. L'axe de texture est alors défini par l'intersection de deux facettes de Wilman perpendiculaires au substrat, ce qui conduit à la séquence



pour une croissance de plus en plus perturbée par l'hydrogène. Bien entendu, toute variation de paramètre tendant à faire régresser le taux de recouvrement en  $H_{ads}$  tendra vers une croissance plus libre et conduira donc à la séquence inverse. Tel serait le cas d'une augmentation de la température, de la densité de courant ou de la concentration en solution d'agents oxydants.

### I,3,4 Objections

Discuter la théorie de Reddy n'est pas une entreprise si facile. On pourrait certes rapidement la mettre de côté en observant qu'elle ne rend pas compte de tous les résultats expérimentaux, notamment de l'existence d'une texture [211] et de celle de deux textures [110] pour des densités de courant situées à deux décades d'intervalle. Mais on risquerait alors de perdre le profit d'une recherche des raisons profondes de son échec et de ne pas comprendre pourquoi elle a pu jusqu'ici paraître malgré tout satisfaisante. Bâtie de façon essentiellement pragmatique, cette astucieuse théorie colle en effet de très près à la réalité expérimentale et par deux points fort importants :

- elle accrédite tout d'abord l'idée de sélection géométrique qui est conforme aux observations par microscopie électronique d'une texture s'établissant progressivement dans l'épaisseur accompagnée d'un accroissement des dimensions des cristallites,
- elle offre de surcroît une chance de développement à cette même théorie dans la direction précise où résidait jusque là l'obstacle : l'adsorption d'hydrogène. Transformant cet obstacle en facteur décisif pour la stabilité des textures du nickel, A.K.N. REDDY emporte l'adhésion des plus exigeants (J. O'M. BOCKRIS, 1967).

C'est aussi pourtant par ces deux points qu'à l'examen minutieux la théorie de Reddy s'avère être fausse. Fausse déjà parce que le point d'appui majeur de sa tentative de généralisation est incorrect : l'hydrogène ne s'adsorbe pas préférentiellement sur des plans peu denses tels que (110), mais au contraire sur les plans les plus denses tels que (100) et (111) (W.M.H. SACHTLER, 1954).

Si la théorie de la sélection géométrique était juste, l'adsorption d'hydrogène aurait donc pour effet de ralentir encore la croissance normale des plans les plus denses et de renforcer la sélection dans le sens prévu par le paragraphe I,3,2. Les deux seules textures prévisibles seraient [111] et [110].

Mais il y a bien plus grave : l'hypothèse implicite de toutes les théories fondées sur la sélection géométrique est que les individus cristallins en compétition sont monocristallins, seule éventualité envisageable dans laquelle les disparités des vitesses de croissance des divers plans réticulaires constituent l'unique cause d'anisotropie. Or, dans le temps où A.K.N. REDDY publie sa théorie, commencent à paraître les résultats d'investigations structurales beaucoup plus fouillées (H. SCHLÖTTERER, 1964 a et b ; G. MAURIN, 1966 a et b) qui toutes s'accordent à signaler l'importance des macles verticales dans l'organisation de certaines textures d'axes [110] et [211]. Ces macles constituent des sites particulièrement actifs, autant pour la croissance (G. MAURIN, 1970) que pour la corrosion (K. HASHIMOTO, 1963).

La présence très fréquente de macles (et de bien d'autres défauts de structure) dans les dépôts de nickel nous amène donc à reconsidérer d'un oeil tout différent le problème de la genèse des textures. S'il s'avère que celle-ci procède effectivement d'une compétition de croissance, il reste à déterminer entre quels types de cristallites celle-ci s'exerce et quels sont les facteurs gouvernant la sélection.

Trois directions de recherche semblent d'ores et déjà indispensables pour parvenir à une meilleure compréhension du phénomène de texture :

- nous devons d'abord recenser toutes les textures possibles pour le nickel électrolytique, de manière à connaître les divers types de cristallites entrant dans la compétition. Ce recensement peut déjà être fait par un examen attentif de la littérature ;

nous verrons qu'il devra être complété par des études systématiques portant sur un espace assez large de paramètres électrochimiques,

- nous devons soumettre ensuite chacune des textures ainsi identifiées à un examen structural approfondi, de manière à déterminer quels éléments structuraux doivent être tenus pour responsables de la propagation de la croissance,
- nous devons enfin nous efforcer de rechercher les causes probables d'inhibition, celle-ci n'ayant aucune raison de se résumer au seul hydrogène atomique adsorbé, et voir comment les inhibiteurs potentiels de l'interface pourraient intervenir dans la croissance et donc dans la sélection des textures.

#### I,4 INTERETS D'UNE NOUVELLE ETUDE DES TEXTURES

L'invalidation de la seule théorie jusqu'ici proposée pour rendre compte de la croissance orientée des dépôts de nickel suffirait à justifier la nécessité d'une étude nouvelle. Avant d'entreprendre celle-ci, essayons toutefois de voir clairement quels en peuvent être les enjeux tant au niveau théorique qu'au niveau pratique.

##### 1,4,1 Enjeux théoriques

L'anisotropie de cristallogenèse que révèle le phénomène de texture signifie qu'une cathode ne fonctionne pas comme un simple donneur d'électrons, auquel cas on pourrait attendre, soit la formation de cristallites orientés de manière absolument aléatoire sur un substrat inerte n'induisant aucune épitaxie, soit au contraire la reproduction fidèle de la structure cristallographique du substrat lorsque celui-ci en possède une. L'étude de la croissance épitaxiale est déjà un préalable précieux par les conclusions

qu'elle apporte :

- l'épitaxie existe, parfois sur de grandes épaisseurs (M. FROMENT, 1966) : c'est bien le signe que l'ordre cristallin du substrat peut se perpétuer dans le dépôt sous certaines conditions.
- Cette épitaxie dépend étroitement de l'ordre cristallin du substrat, ainsi que des conditions de dépôt. Elle se poursuit sur de plus grandes épaisseurs si l'on part d'une face monocristalline de type (100) que d'une face de type (111) (H. LEIDHEISER Jr., 1951 ; K.R. LAWLESS, 1967). Elle est maximum si les conditions de dépôt imposent une texture de même axe que la normale au plan monocristallin du substrat (J. THEVENIN, 1974).
- Cependant, même dans ces conditions optimales, l'épitaxie ne se poursuit jamais au-delà d'une épaisseur de quelques dizaines de microns. On peut voir là l'indice de l'existence, dans le processus de dépôt lui-même, d'une cause empêchant la poursuite de l'ordre cristallin sous-jacent. Par suite des remarques faites au paragraphe précédent, on notera que cette cause semble dépendre aussi bien de l'orientation du support (elle est bien plus contraignante sur une face (111) que sur une face (100)) que des conditions de dépôt (elle conduit à différentes textures si l'on change ces conditions).
- En outre, l'introduction en solution d'inhibiteurs organiques aboutit invariablement à réduire l'épaisseur dans laquelle l'épitaxie s'exerce. Cette réduction est généralement attribuée à l'inhibition superficielle que provoque la présence de molécules étrangères adsorbées sur la cathode.

Cette dernière remarque nous conduit naturellement à nous demander si la cause de la disparition irrémédiable de l'épitaxie n'est pas à chercher aussi du côté de l'inhibition, même en



l'absence de tout adjuvant organique. Si tel est le cas, il nous faut dresser un inventaire de toutes les espèces chimiques susceptibles de s'adsorber à la cathode et tâcher de déterminer quels avatars ultérieurs ces espèces ont des chances d'y subir. Parmi ces espèces, on portera bien sûr l'attention sur tous les constituants de la solution, au premier rang desquels les cations, mais également aux intermédiaires adsorbés impliqués dans les réactions interfaciales.

A ce dernier titre, il devient indispensable de connaître déjà le mécanisme réactionnel par lequel se dépose le nickel, et si possible également celui de la réaction cathodique secondaire la plus probable, à savoir la réduction des protons. Ces mécanismes sont encore discutés et semblent fort complexes, ne serait-ce que parce qu'il dépendent de la composition de la solution : ainsi deux mécanismes assez différents viennent-ils d'être proposés selon que l'électrolyte est du chlorure ou du sulfate de nickel (M. JOUSSELLIN, 1981). Sans entrer ici dans le détail de cette discussion, indiquons que nombre d'auteurs s'accordent à considérer que la décharge des ions  $Ni^{++}$  implique un intermédiaire monovalent adsorbé qui est souvent identifié comme  $NiOH_{ads}$  (J. MATULIS, 1964 ; N. SATO, 1964 ; K.E. HEUSLER, 1968 ; R. WIART, 1968 ; R.C.V. PIATTI, 1969).

Cet intermédiaire adsorbé joue un rôle fondamental en ce qu'il peut être impliqué dans plusieurs réactions cathodiques concurrentes : ainsi il peut être réduit directement en nickel métal, ou simplement catalyser la réduction d'un  $Ni^{++}$  en Ni, agissant alors comme un site de croissance se propageant sur la surface de l'électrode ; mais il peut encore catalyser la décharge et l'adsorption d'hydrogène ou, dans certaines conditions de potentiel, être transformé en hydroxyde adsorbé  $Ni(OH)_{2ads}$  (M. JOUSSELLIN, 1981).

Ces brèves considérations suffisent à nous faire entrevoir la complexité du problème, en même temps qu'à repérer déjà

deux sources potentielles d'inhibition : l'hydrogène sous forme atomique adsorbé, très fortement lié au métal, et l'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dont la désorption n'intervient que pour des potentiels suffisamment cathodiques.

Mais en quoi, se demandera-t-on, ces deux inhibiteurs pour ainsi dire naturels de l'électrocristallisation du nickel, et d'autres que nous serons peut-être amenés à découvrir, peuvent-ils jouer un rôle dans la cristallogénèse ? Des éléments de réponse se trouvent déjà dans les observations, rapportées plus haut, relatives à l'épitaxie :

- dans des conditions d'électrolyse identiques, le comportement de deux faces cristallines différentes est profondément différent : nous l'avons illustré par l'exemple d'une face (100), qui donne une excellente épitaxie, comparée à une face (111) où le dépôt de nickel n'est pas cohérent et correspond à un rendement cathodique nettement plus faible (K.R. LAWLESS, 1967). Cette différence de comportement peut signifier qu'une même espèce inhibitrice ralentit plus sévèrement la croissance d'un plan que d'un autre : ce pourrait être l'hydrogène, dont nous avons dit au § 1,3,4 qu'il s'adsorbait préférentiellement sur les plans les plus denses. La même différence de comportement peut aussi bien vouloir dire que le bilan cathodique n'est pas le même selon la face considérée : la décharge de l'hydrogène pourrait être plus importante sur un plan (111) que sur un plan (100). Mais que l'on souscrive à l'une ou à l'autre explication entraîne la même conclusion : il y a une spécificité d'interaction entre une espèce inhibitrice donnée et un plan réticulaire particulier. C'est là une source indubitable d'anisotropie.
- Partant d'un même type de plan, par exemple (100), des conditions d'électrolyse différentes entraînent la formation de textures différentes. Si l'on accepte l'hypothèse que c'est bien l'inhibition qui provoque la dégénérescence de la croissance épitaxique, on doit se demander si ce n'est pas également elle qui stabilise une texture plutôt qu'une autre. Selon ce point de vue, des conditions différentes de dépôt pourraient conduire

à la formation d'inhibiteurs différents ; ceux-ci à leur tour favoriseraient la croissance d'une texture donnée, par suite d'interactions spécifiques comme celle que nous venons d'invoquer entre les plans (111) et l'hydrogène.

Pour spéculatives qu'elles soient, de telles considérations ont le mérite de focaliser notre intérêt, d'une part sur les inhibiteurs potentiels de l'interface et leur destin probable selon les conditions de l'électrolyse, d'autre part sur les éléments structuraux caractérisant les diverses textures. Si des interactions spécifiques des premiers sur les seconds peuvent être mises en évidence, nul doute qu'en retour cela ne puisse contribuer à mieux éclairer les mécanismes en jeu dans la réduction cathodique du nickel.

#### I,4,2 Enjeux pratiques

Un travail empirique considérable a été effectué, notamment dans la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, pour tenter de trouver des recettes de dépôt conférant aux couches de nickel telle propriété particulière ou pour examiner l'évolution de cette propriété en fonction d'un ou deux paramètres de l'électrolyse, rarement plus.

Les propriétés recherchées sont très diverses (adhésion, surface brillante, dureté, ductibilité, porosité, tenue à la corrosion, propriétés magnétiques, etc.), tout autant que les paramètres retenus (composition, pH, température, densité de courant, agitation, nature et mode de préparation du substrat, épaisseur du dépôt, emploi de courant pulsé, d'ultrasons, ect.). La plupart de ces études donnent des résultats assez décevants parce que les propriétés mesurées varient de manière compliquée, voire incompréhensible, avec les conditions de dépôt.

On pourrait s'attendre à ce que la texture occupe un rang de choix dans les propriétés soumises à l'investigation, mais c'est très rarement le cas. Quelques auteurs se sont cependant risqués à

mesurer cette propriété structurale essentielle, mais pour en tirer des conclusions contradictoires : ainsi par exemple, a-t-on cherché dans les années 50 à relier l'aspect brillant d'un dépôt à sa texture et trouvé tout à tour qu'une surface brillante était caractéristique de dépôts de texture très marquée (W.A. BLUM, 1953), ou bien provenait de l'apparition de nouvelles textures telles que [311] et [111] (F. DENISE, 1953 ; R. WEILL, 1960), ou encore était due à l'absence totale d'orientation préférentielle (T.P. HOAR, 1953). Notons que la "théorie" qui prévaut dans ce dernier cas se fonde explicitement sur la notion de sélection géométrique : les grandes quantités d'inhibiteur employées pour l'obtention de dépôts brillants tendraient à uniformiser la vitesse de croissance des différents plans réticulaires, annulant ainsi tout effet de sélection (F. DENISE, 1953 ; J. O'M. BOCKRIS, 1967 ; A.H. DUROSE, 1968).

Reprendre ce problème paraît d'autant plus nécessaire que la texture des dépôts brillants présente des difficultés particulières de détection, liées aux très faibles dimensions des cristallites et aux dispersions concomitantes des orientations (J. AMBLARD, 1974, 1976, 1977b). Ainsi a-t-on montré grâce à l'emploi d'une méthode de diffractométrie de rayons X, que le changement de texture [211]  $\rightarrow$  [311 + 111] souvent cité dans la littérature comme typique de l'action du butyne-diol (F. DENISE, 1953 ; R. WEIL, 1960 ; G. MAURIN, 1970 ; St. RASHKOV, 1975) n'était en fait qu'un artefact provenant de la dispersion de la texture [211] (J. AMBLARD, 1974). De même peut-on trouver des dépôts de nickel préparés avec de grandes concentrations de butyne-diol et présentant une texture [111] très bien définie (N. SPYRELLIS, 1973).

Une identification correcte de la texture n'est pas seulement un préalable indispensable pour discuter du mode d'intervention des adjuvants organiques dans le processus de sélection qui l'engendre ; c'est aussi une condition sine qua non pour la recherche d'une corrélation sérieuse entre d'une part l'ensemble des propriétés macroscopiques d'un dépôt, d'autre part l'orientation, la forme et les dimensions de ses grains.



CHAPITRE II

MÉTHODES EXPERIMENTALES



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

Ce travail a nécessité la mise en oeuvre de méthodes expérimentales très variées, tant au niveau de la préparation des échantillons texturés de nickel qu'à celui de l'observation structurale des dépôts une fois ceux-ci obtenus.

Concernant la *préparation*, nous savons que les textures dépendent des conditions d'électrolyse et d'elles seules. Nous distinguerons donc une phase d'exploration, au cours de laquelle seront reconnus les domaines de stabilité des différentes textures et les paramètres électrochimiques qui les déterminent, et une phase d'exploitation où nous choisirons les conditions de dépôt conduisant à des textures de haute perfection, de manière à étudier chacune d'elles avec le maximum de précision.

La phase d'*exploration* impose d'arriver aussi vite que possible au régime stable de croissance texturée, ce qui pose d'emblée le problème du choix d'un substrat. En effet les textures qui nous intéressent résultent d'une compétition entre l'influence des conditions d'électrolyse et l'influence épitaxiale du substrat lorsque celui-ci est orienté. L'idéal serait donc de partir d'un substrat inerte du point de vue de l'épitaxie, par exemple la section droite d'un barreau de carbone vitreux. Cependant l'expérience montre que, du fait des tensions internes, les dépôts épais de nickel sur substrat amorphe sont fort peu adhérents et se décolent spontanément de leur support dès que l'épaisseur dépasse quelques microns. Pour éviter cet inconvénient, il semble donc nécessaire d'entretenir un minimum d'épitaxie pour garantir une adhésion convenable, sans toutefois retarder par trop l'établissement du régime stable de croissance.



Un bon compromis consiste à partir d'un barreau métallique polycristallin (cuivre, laiton, nickel...) ayant subi un polissage mécanique : on montre que dans ces conditions l'influence épitaxiale, contrariée par l'érouissage qu'entraîne un tel traitement, ne s'exerce jamais au-delà d'une épaisseur d'environ  $2\mu\text{m}$  (M. FROMENT, 1966), à partir de laquelle pourra se développer la texture propre du dépôt, caractéristique des conditions expérimentales choisies.

Le même choix de substrat sera maintenu au cours de la phase *d'exploitation* lorsqu'il s'agira de décrire, grâce à notre technique de préparation de lames minces verticales, le mode d'organisation des cristallites de nickel dans les différentes textures. La seule contrainte, imposée par ce type de technique, réside dans le choix de la *nature* du substrat : celui-ci devra impérativement être en nickel de manière à réduire l'anisotropie de dissolution au cours des diverses opérations électrochimiques de sciage et d'amincissement.

L'objectif sera par contre tout différent dans la même phase d'exploitation lorsque, une fois bien identifiées les particularités structurales des cristallites de nickel dans les différentes textures, nous chercherons à comprendre les mécanismes de sélection qui y conduisent. Dans ce but la meilleure procédure consiste à choisir des *substrats orientés* de manière à favoriser cette fois l'épitaxie et donc dilater la zone de transition jusqu'à des dimensions confortables pour l'observation en microscopie électronique par transmission. La technique de préparation des lames minces verticales nous imposant toujours un substrat en nickel, celui-ci pouvait être soit monocristallin, soit texturé. Il nous a paru plus intéressant dans le cadre de ce travail de partir de substrats *texturés* ayant subi un polissage électrolytique pour tenter de mettre simultanément en évidence lors d'un deuxième dépôt effectué dans d'autres conditions d'électrolyse, d'une part à partir de quels éléments structuraux du substrat se poursuit la croissance (épitaxie), d'autre part comment s'effectue le passage au nouveau régime de croissance imposé (nouvelle texture).

Concernant maintenant *l'observation structurale* des dépôts, nous avons mis en oeuvre pour l'essentiel deux grandes méthodes d'investigation : la diffractométrie de rayons X et la microscopie électronique en transmission. Nous montrerons dans la deuxième partie de ce chapitre quelles adaptations de ces méthodes classiques nous avons dû faire pour le cas particulier des dépôts électrolytiques. Nous indiquerons également dans la première partie quelles implications l'emploi de ces méthodes d'investigation suppose au niveau de la préparation des échantillons.

## II,1 PREPARATION D'ECHANTILLONS TEXTURES DE NICKEL

### II,1,1 En vue de l'exploration des domaines de stabilité des textures

#### II,1,1,1 Forme des échantillons

Il s'agit d'abord de préparer des dépôts électrolytiques destinés à l'analyse quantitative des textures par diffractométrie de rayons X (voir § II,2,1) et ne différant entre eux que par l'orientation préférentielle de leurs cristallites. Nous avons détaillé dans deux publications antérieures (J. AMBLARD, 1974,1977) les exigences qu'entraînait cette méthode d'analyse quant à la forme des échantillons : ceux-ci doivent se présenter sous l'aspect de plaquettes planes, d'assez grandes dimensions latérales pour intercepter la totalité du faisceau X incident, et d'épaisseur suffisante pour délivrer une réponse pratiquement identique à celle d'un échantillon massif. Ces deux exigences nous ont conduit à nous intéresser aux problèmes de répartition de courant (et donc d'épaisseur de dépôt) le long d'un rayon d'une électrode à disque, ainsi qu'aux problèmes de rendement faradique : en effet, la distribution de courant tend à provoquer une surépaisseur à la périphérie de la cathode et le rendement faradique est toujours inférieur à 100%. Au total, l'épaisseur effective au centre de l'électrode est notablement inférieure à l'épaisseur théorique calculée à partir de la loi de Faraday en supposant une répartition parfaitement homogène du dépôt; d'où la nécessité d'un contrôle systématique des épaisseurs effectivement obtenues, puis d'une adaptation de la durée de l'électrolyse jusqu'à atteindre la valeur désirée. Nous avons calculé qu'avec le rayonnement X utilisé (raie  $K_{\alpha}$  du molybdène) cette épaisseur devait être de 55 $\mu$ m pour obtenir une intensité diffractée égale à celle d'un nickel massif à mieux que 1% près. Par ailleurs l'adoption d'une configuration de cathode à disque-anneau avec l'anneau légèrement émergent par rapport au plan du disque permet de reporter

L'inévitable effet de bord quasi entièrement sur l'anneau, ce qui confère au dépôt effectué sur le disque une répartition d'épaisseur très homogène. Bien entendu le disque seul est conservé pour l'analyse des textures, une fois déterminée l'épaisseur du dépôt au moyen d'un profilographe Perthen type FTK7 (J. AMBLARD, 1974). De la valeur minimum  $e_{\min}$  de l'épaisseur ainsi mesurée on déduit la densité de courant partielle locale minimum  $J_{\text{Ni min}}$  ayant effectivement servi au dépôt métallique (J. AMBLARD, 1977).

### II,1,1,2 Cellule d'électrolyse

La configuration de la cathode étant ainsi imposée par les nécessités de l'analyse radiocristallographique, l'ensemble de la cellule d'électrolyse schématisé sur la figure (II,1) se déduit à son tour de l'exigence d'un contrôle étroit des paramètres de l'électrolyse puisque ce sont eux qui gouvernent les textures que nous nous proposons d'étudier.

La cellule est un récipient en pyrex à double paroi, ce qui nous permet de contrôler la température de l'électrolyte avec une précision de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  au moyen d'un thermostat à circulation d'eau. Une grande partie de nos expériences est effectuée à  $50^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à une valeur très classique d'utilisation des solutions aqueuses de nickel à l'échelle industrielle, mais nous avons également exploré l'effet de la température sur les textures dans un intervalle d'étude de  $30^\circ$  à  $60^\circ\text{C}$  : du fait des différences de variations des surtensions respectives de décharge des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Ni}^{++}$  à la cathode, on doit en effet s'attendre à ce que l'hydrogène perturbe d'autant plus l'électrocristallisation du nickel que la température de l'électrolyte est basse.

Des considérations du même ordre imposent un contrôle strict des conditions hydrodynamiques de la solution d'électrolyse, ce que nous avons réalisé en établissant un régime de con-

potentiostat

REF. = référence

E.T. = électrode de travail

C.E. = contre électrode

I = courant total

U = potentiel imposé

A = thermomètre

B = électrode de référence

C = cathode

D = anode

E = niveau d'électrolyte

F = contacteur à mercure

G = circulation d'eau

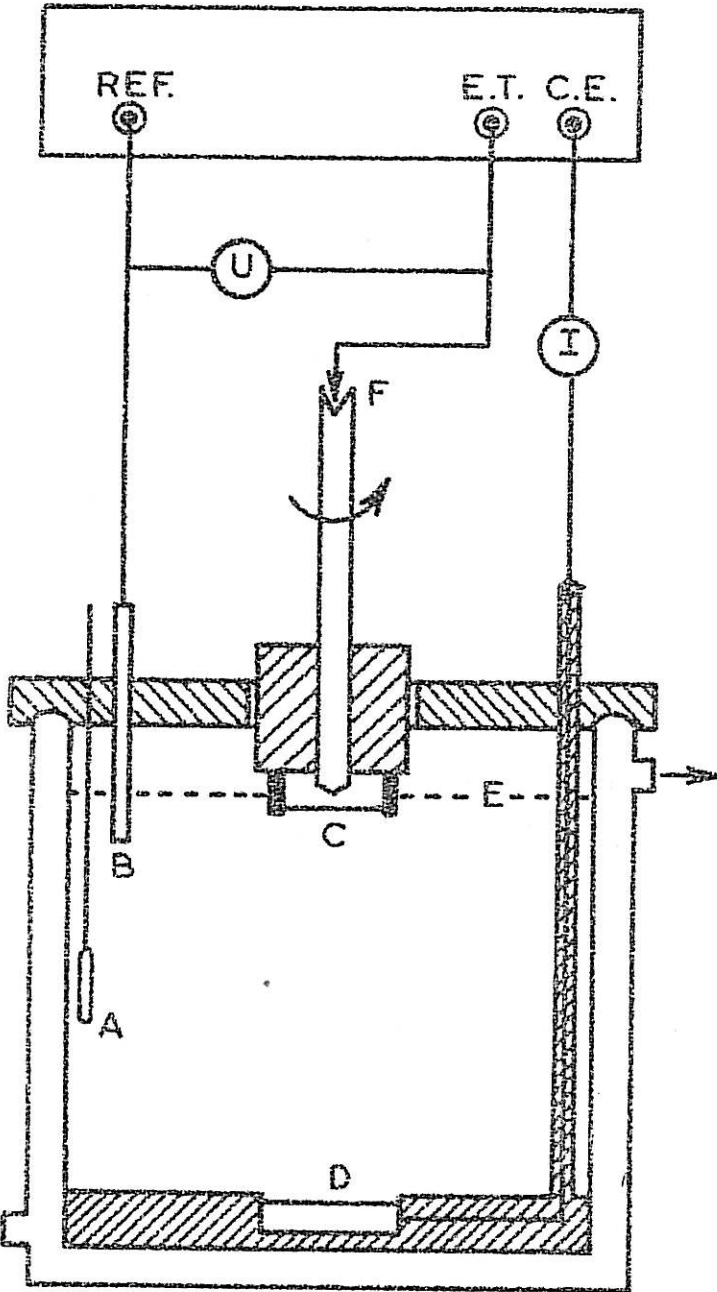


Fig. (II, 1) - Cellule d'électrolyse.

anneau émergent

disque  $\varnothing$  28 mm.

↑ dépôt

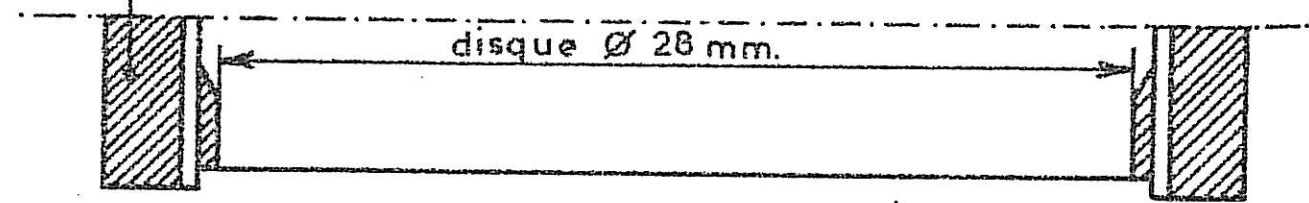


Fig. (II, 2) - Configuration détaillée de la cathode.

vection forcée grâce à l'utilisation d'une cathode rotative. Dans la plupart des cas la vitesse de rotation est fixée à 2000 tours par minute, ce qui permet d'éliminer efficacement l'hydrogène gazeux formé à la cathode et d'assurer un flux d'ions  $Ni^{++}$  suffisant pour être à l'abri des problèmes de diffusion (R.WIART, 1968). Par contre cette vitesse de rotation sera très notablement réduite lorsque nous voudrons stabiliser la texture  $\{110\}^B$ , dont l'existence semble tributaire d'une limitation par la diffusion de l'apport des  $Ni^{++}$  à la cathode.

La température et les conditions de transport étant ainsi fixées, nous nous sommes astreints à maintenir identiques d'une expérience à l'autre les paramètres dont l'effet sur les textures est difficile à prévoir : c'est par exemple le cas de la géométrie de la cellule. Cette géométrie doit tout d'abord être de révolution autour de l'axe de rotation de la cathode et les trois électrodes du montage doivent occuper des positions fixes au cours du temps. Ainsi l'anode est enrobée d'une résine acrylique isolante qui délimite la surface utile pour la dissolution et fixe sa position au fond de la cellule. La distance anode-cathode est maintenue constante, de même que la distance cathode-électrode de référence.

### II,1,1,3 Electrodes

Le montage à trois électrodes permet d'effectuer l'électrolyse en régime potentiostatique. Nous avons détaillé plus haut quelle configuration de cathode était indispensable pour obtenir des échantillons homogènes pour l'analyse des textures. Cette configuration (fig II,2) s'obtient en pratique à partir d'un cylindre de laiton polycristallin muni d'un anneau de garde (également en laiton) porté au même potentiel. Un entrefer isolant de 0,5 mm sépare l'anneau du disque, de manière à pouvoir désolidariser les deux pièces métalliques une fois le dépôt effectué. Disque et anneau subissent d'abord le même polissage mécanique avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante, après quoi un dispositif

d'extraction permet de faire émerger l'anneau de 0,5 mm par rapport au plan du disque. L'entrefer isolant solidaire du disque servira de plan de référence pour la mesure de l'épaisseur du dépôt au profilographe.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (E.C.S.), munie d'un double compartiment, qui plonge à profondeur fixe au sein de l'électrolyte. L'anode, de superficie voisine de celle de la cathode, est constituée d'un cylindre de nickel très pur contenant moins de 150 p.p.m d'impuretés dosables.

#### II,1,1,4 Conditions de polarisation

La cellule est alimentée électriquement par un potentiostat permettant de maintenir constante la tension entre cathode et référence. On sait bien entendu que le potentiel ainsi contrôlé ne représente pas directement la grandeur thermodynamique qui nous intéresse à cause du terme parasite de chute ohmique. Ce terme peut être déterminé par une méthode de coupure, mais qui doit tenir compte de la configuration particulière de notre cathode à disque-anneau : il existe en effet dans ce cas un couplage ohmique entre le disque et l'anneau (C. GABRIELLI, 1972). On trouvera dans un travail antérieur toutes les données permettant d'effectuer cette correction de chute ohmique (N. SPYRELLIS, 1974). Nous retiendrons ici qu'étant donnée l'assez faible précision ( $\sim 5\%$ ) de la détermination par coupure de terme de chute ohmique, le potentiel cathodique n'est déterminé avec certitude que dans le domaine des plus faibles densités de courant. Bien que travaillant toujours en conditions potentiostatiques, il nous semble donc préférable de repérer la densité de courant d'électrolyse comme traduisant avec plus de précision le comportement cinétique de l'électrode. Nous indiquerons selon les cas s'il s'agit de la densité moyenne du courant initial total,  $J_{\text{tot}}$ , ou bien de la valeur  $J_{\text{Ni min}}$  déterminée comme indiqué plus haut à partir des mesures a posteriori de l'épaisseur des dépôts.

### 11,1,1,5 Composition de l'électrolyte

Il s'agit là d'un paramètre d'une importance d'autant plus cruciale que son effet sur les propriétés macroscopiques des dépôts de nickel - parmi lesquelles la texture - reste encore mal compris. Nous nous attacherons donc à contrôler la composition avec le maximum de précision, qu'il s'agisse de la solution de base (nature des anions), des divers additifs introduits pour ajuster son pH ou le stabiliser, ou bien encore des adjuvants organiques couramment utilisés dans la pratique industrielle pour leurs propriétés de brillantage et/ou de nivellement.

La plus grande partie de ce travail concerne une *solution de base* du type de celle mise au point par O.P. WATTS en 1916. Encore très utilisée de nos jours, cette solution contient pour l'essentiel du sulfate de nickel ainsi qu'un peu de chlorure et d'acide borique. Le sulfate est très soluble mais relativement peu dissocié (E. RAUB, 1967); on peut donc l'utiliser à grande concentration sans provoquer la formation précoce d'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  insoluble. Le chlorure apporte les ions  $\text{Cl}^-$  nécessaires à la dépassivation de l'anode en milieu sulfate (M. ZAMIN, 1973). Enfin l'acide borique joue le rôle d'un réservoir potentiel d'ions  $\text{H}^+$ , ce qui a pour effet de limiter l'alcalinisation de l'interface suite à la décharge cathodique de l'hydrogène (A. KNÖDLER, 1970; S.I. BEREZINA, 1974).

Ces trois composés de fabrication MERCK, qualité pro analysi, sont utilisés aux concentrations suivantes :

$\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ .....	300g/l	soit	1,07 M
$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ .....	35g/l	soit	0,15 M
$\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	40g/l	soit	0,65 M

La solution ainsi préparée, à partir d'eau bidistillée et permutée, a un pH voisin de 2,5. Les valeurs de travail plus



acides sont obtenues par addition d'acide sulfurique concentré ( $d = 1,84$ ), ce qui ne modifie guère la concentration en anions sulfate de la solution. Les pH plus alcalins sont obtenus par addition d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ). Une autre façon d'augmenter le pH de la solution de Watts consiste à effectuer une électrolyse prolongée, ce qui entraîne un appauvrissement de l'électrolyte en protons par suite de leur réduction à la cathode; mais nous avons montré que ce deuxième mode d'alcalinisation de la solution n'est pas sans effet sur les domaines d'existence des textures  $\langle 211 \rangle$  et  $[100]$  (J. AMBLARD, 1977), aussi nous en tiendrons-nous ici au premier mode : ainsi toutes les solutions à pH compris entre 2,5 et 5 contiendront, sauf mention contraire, quelques gouttes d'ammoniaque. Il est très probable que les ions  $\text{NH}_4^+$  présents à l'interface cathode/électrolyte contribuent à limiter l'augmentation locale de pH et renforcent donc le rôle tampon de l'acide borique. D'ailleurs les  $\text{pK}_A$  des deux couples  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  sont extrêmement voisins.

A la solution de Watts, de pH ainsi ajusté, se pose maintenant le problème de choisir quel type d'*adjuvants* organiques y introduire parmi les très nombreux composés proposés dans la littérature. Pour être à même de bénéficier des résultats acquis au laboratoire lors d'études antérieures, notre choix s'est porté sur un composé sulfoné aromatique et un diol aliphatique insaturé. Le premier est un représentant typique de la classe des brillanters dits primaires (E.B. SAUBESTRE, 1957), c'est le benzène sulfonate de sodium  $\phi\text{-SO}_3\text{Na}$ ; le second est l'exemple d'un agent à la fois brillantier secondaire et nivelant: il s'agit du butyne - 2 diol - 1,4,  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ . Ce dernier produit comportant une triple liaison est susceptible de subir une hydrogénation catalytique au cours du processus cathodique. Nous avons donc, au cours d'une étude préliminaire, examiné quelle était l'activité propre de ses produits de dégradation, soit essentiellement le *cis*-butène - 2 diol - 1,4 et le butane - diol 1,4. Les résultats montrent que l'effet sur les textures des dérivés acétylénique et éthylénique est de même type à ceci près

que le premier est nettement plus actif; quant au dérivé saturé, il est totalement inactif (N. SPYRELLIS, 1974; J. AMBLARD, 1977 b).

L'un ou l'autre des adjuvants organiques retenus pour cette étude est introduit à des concentrations comprises entre 0 et  $50 \cdot 10^{-3}$  M au cours même de la préparation des dépôts. Il est ainsi possible de mesurer son effet inhibiteur caractérisé, à potentiel constant, par la diminution  $\Delta I$  du courant  $I$  d'électrolyse. Chaque adjuvant étant consommé au cours du processus cathodique par suite des réactions qu'il subit à l'interface, nous avons renouvelé la solution d'électrolyse pour chaque concentration d'inhibiteur étudiée.

Nous avons également cherché comment pouvaient évoluer les domaines de stabilité des textures lors d'une variation importante de la composition même de la *solution de base*. On critique souvent la solution de Watts pour sa complexité, qui interdirait de tirer des conclusions sûres quant à une éventuelle spécificité de comportement des deux anions chlorure et sulfate. C'est pourquoi nous avons étudié une solution ne contenant que du chlorure  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à la même concentration (1,22 M) que se trouvait le nickel dans la solution de Watts. Lorsque fraîchement préparée cette solution a un pH de l'ordre de 3. Les pH plus alcalins sont obtenus par électrolyse prolongée et les pH plus acides par addition de petites quantités de HCl concentré ( $d = 1,19$ ).

## II,1,2 En vue de l'étude détaillée de chacune des textures

La phase d'exploration des divers types de textures rencontrées lorsque l'on fait varier les paramètres qui les déterminent peut se résumer pour l'essentiel au diagramme de la figure (III,1): on y constate que, partant d'une solution de Watts exempte d'adjuvant organique et travaillant à  $50^\circ\text{C}$  avec une cathode tournant à 2000 tours/minute, les deux paramètres gouvernant la

stabilité des textures sont la vitesse de cristallisation (liée à la densité de courant partielle  $J_{Ni}$  et donc au potentiel cathodique) et le pH de la solution. On rencontre, selon les valeurs de ces deux paramètres, quatre textures différentes d'axes  $\langle 110 \rangle^A$ ,  $\langle 211 \rangle$ ,  $[100]$  et  $[210]$ . Une cinquième texture, d'axe  $[110]^B$ , ne se forme que dans des conditions d'agitation plus réduite. La morphologie des cristallites constituant ces cinq textures ayant déjà fait l'objet d'une étude détaillée par les techniques classiques de la microscopie électronique (examen de répliques, de lames minces horizontales et microdiffraction), il s'agit maintenant de préparer des échantillons exactement adaptés à l'étude complémentaire que nous nous proposons de faire au moyen de la technique de préparation de lames minces verticales que nous décrivons plus loin (§ II,2,2). Ce projet implique que chacun des échantillons texturés soit le plus représentatif possible d'une texture donnée, d'où la nécessité d'une étude préalable de l'évolution des paramètres décrivant cette texture de manière quantitative (dispersion, perfection, volume des cristallites participant à l'orientation préférentielle, importance des cristallites en position de macles, dimensions des grains, etc...) dans tout son domaine de stabilité. Nous verrons au (§ II,2,1) que le paramètre résumant le mieux le degré d'orientation préférentielle est le facteur de perfection  $Q_{hkl}$  qui peut se calculer soit à partir de diffractogrammes type Debye-Scherrer classiques, soit à partir de figures de pôles analysées en termes de distributions gaussiennes au voisinage de l'axe de texture. C'est donc ce paramètre qui nous a servi pour déterminer les conditions d'électrolyse conduisant aux textures les mieux définies : ces conditions sont résumées dans le tableau (II,1), d'abord pour les cinq textures rencontrées en solution de Watts, puis pour les deux seules qui subsistent en solution de chlorure pur.

Tableau II,1 Conditions d'électrolyse conduisant aux textures les mieux définies

texture	solution	pH	$J_{tot}$ (A.dm <sup>-2</sup> )	$\Omega$ (tours.min <sup>-1</sup> )	température (°C)	vitesse dépôt ( $\mu\text{m.min}^{-1}$ )
<110> <sup>A</sup>	Watts	1,8	0,67	2000	50	0,137
<211>	"	4,4	1,56	"	"	0,320
[100]	"	"	11,4	"	"	2,34
[210]	"	1,45	23,6	"	"	4,84
[110] <sup>B</sup>	"	1,7	22,8	32	40	4,67
<110> <sup>A</sup>	chlorure	1,4	0,73	1200	50	0,150
<211>	"	1,9	2,2	600	40	0,451

II,1,3 En vue de l'étude de la perturbation de l'électrocristallisation par les adjuvants organiques

L'étude ci-dessus décrite nous ayant permis de déterminer de quel type de cristallites était faite une texture donnée, nous avons voulu caractériser le mode de perturbation qu'apportait au régime stable de croissance l'introduction en solution de faibles quantités d'adjuvants organiques. Partant, comme dans le cas précédent, d'un substrat de nickel poli mécaniquement, nous avons tout d'abord préparé un premier dépôt  $D_1$  dans les conditions d'électrolyse optimales définies par le tableau II,1 pour la solution de Watts. Puis sans interrompre l'électrolyse, nous avons intro-

duit l'adjuvant à très faible concentration (quelques  $10^{-4}M$ ) le temps de déposer une deuxième couche  $D_2$  d'épaisseur équivalente à  $D_1$  (une vingtaine de microns). Enfin nous avons ajouté une deuxième quantité d'inhibiteur organique, cette fois plus importante, et toujours sans interrompre le dépôt. Au terme du processus nous disposons donc d'un dépôt à trois étages correspondant à des quantités croissantes d'adjuvant. Les tableaux (II,2) et (II,3) résument l'ensemble de ces expériences pour ce qui concerne respectivement le butyne-2 diol - 1,4 et le benzène sulfonate de sodium.

Tableau II,2 Préparation d'échantillons texturés de Ni en présence de butyne-2 diol-1,4

Dépôt sans adjuvant $D_1$		Dépôt à faible concentration $D_2$			Dépôt à forte concentration $D_3$		
texture	durée (min)	texture	durée (min)	concentr. ( $10^{-4}M$ )	texture	durée (min)	concentr. ( $10^{-4}M$ )
[100]	10	[100]	10	0,2	[100]	10	1
[100]	10	[100]	10	2	[100]	10	4
[100]	20	[100]	8	5	[110] <sup>B</sup>	8	25
<211>	60	<211>	60	0,2	<211>	60	1
[210]	8	[210]	10	40	[210]	8	60
[110] <sup>B</sup>	5	[110] <sup>B</sup>	5	2	[110] <sup>B</sup>	5	5

Tableau II,3 Préparation d'échantillons texturés de Ni en présence de benzène sulfonate de sodium

D <sub>1</sub> sans adjuvant		D <sub>2</sub> faible concentration			D <sub>3</sub> forte concentration		
texture	durée (min)	texture	durée (min)	concentr. (10 <sup>-4</sup> M)	texture	durée (min)	concentr. (10 <sup>-4</sup> M)
[100]	15	[100]	15	1	[100]	10	5
<211>	125	<211>	60	1	<211>	60	5
[210]	7	[210]	7	20	[210]	7	100

II,1,4 En vue de l'étude de l'influence épitaxiale du substrat

A l'encontre de tous les cas précédents où nous cherchions par un polissage mécanique préalable du substrat à réduire l'épaisseur de dépôt soumise à son influence épitaxiale, il s'agit ici de dilater au maximum dans l'épaisseur du dépôt le domaine de transition où s'exerce la compétition entre l'épitaxie (qui tend à poursuivre la structure cristalline du support) et les conditions d'électrolyse (qui imposent une texture déterminée). Ceci peut s'obtenir en partant d'un *substrat orienté* constitué d'un premier dépôt D<sub>1</sub> présentant une texture de haute perfection, que l'on utilisera comme support pour préparer un deuxième dépôt D<sub>2</sub> dans des conditions différentes. On peut de ce fait espérer tirer à la fois des renseignements précieux concernant la poursuite de la texture de D<sub>1</sub> et des informations quant au mode d'apparition de la texture de D<sub>2</sub> : naît-elle d'une nouvelle nucléation, ou par maclages successifs, quel rôle jouent les défauts structuraux propres à la texture de D<sub>1</sub>, etc...

Les divers cas que nous avons étudiés sont indiqués dans le tableau (II,4) : on constatera que nous avons porté surtout notre attention sur la texture [100], ce qui se justifie dans la mesure où cette texture a été décrite comme le mode de croissance le plus "libre" pour l'électrocristallisation du nickel en solution de Watts (J. AMBLARD, 1977, 1978, 1979) et dans la mesure où, de tous les plans d'indices simples, c'est le plan (100) qui donne lieu à la meilleure épitaxie (H. LEIDHEISER, Jr, 1951; M. FROMENT, 1969; B. RIVOLTA, 1975; H.J. CHOI, 1981).

Tableau II,4 Différents cas étudiés de compétition entre l'influence épitaxiale du substrat orienté ( $D_1$ ) et les conditions d'électrolyse imposées ( $D_2$ )

texture du substrat $D_1$	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]	<211>	<211>	[210]
texture imposée par les conditions d'électrolyse du dépôt $D_2$	<110> <sup>A</sup>	<211>	[100]	[210]	[110] <sup>B</sup>	[100]	[210]	[100]

Chaque expérience se déroule en pratique en trois temps: on effectue d'abord le dépôt  $D_1$  sur un substrat de nickel polycristallin écroui (polissage mécanique), dans les conditions d'électrolyse optimales conduisant à la texture désirée (tableau II,1) et pendant un temps assez long pour obtenir une épaisseur effective > 50µm. La perfection de la texture est contrôlée par diffractométrie X. Puis on fait subir à l'échantillon texturé un léger polissage électrolytique (30 minutes dans un mélange de 10% en volume  $HClO_4$  + 90% d'éthylène-glycol monobutyle-éther, la température de la solution étant maintenue à 3°C et le potentiel anodique à 10,5 volts) qui a pour effet d'araser le microrelief de  $D_1$  sans diminuer notablement son épaisseur. L'échantillon ainsi poli est à son tour utilisé comme substrat pour le dépôt  $D_2$  effectué dans des conditions favorisant une autre texture (cf tableau

II,4). La durée de ce deuxième dépôt est réglée de manière à ce que son diffractogramme X corresponde à la texture attendue, ce qui - compte tenu de l'épitanaxie - nécessite parfois des épaisseurs importantes (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ). L'échantillon composite obtenu  $D_1 + D_2$  est alors prêt à subir le processus de préparation des lames minces verticales (cf § II,2,2).

## II,2 METHODES D'INVESTIGATION STRUCTURALE

### II,2,1 Diffractométrie de rayons X

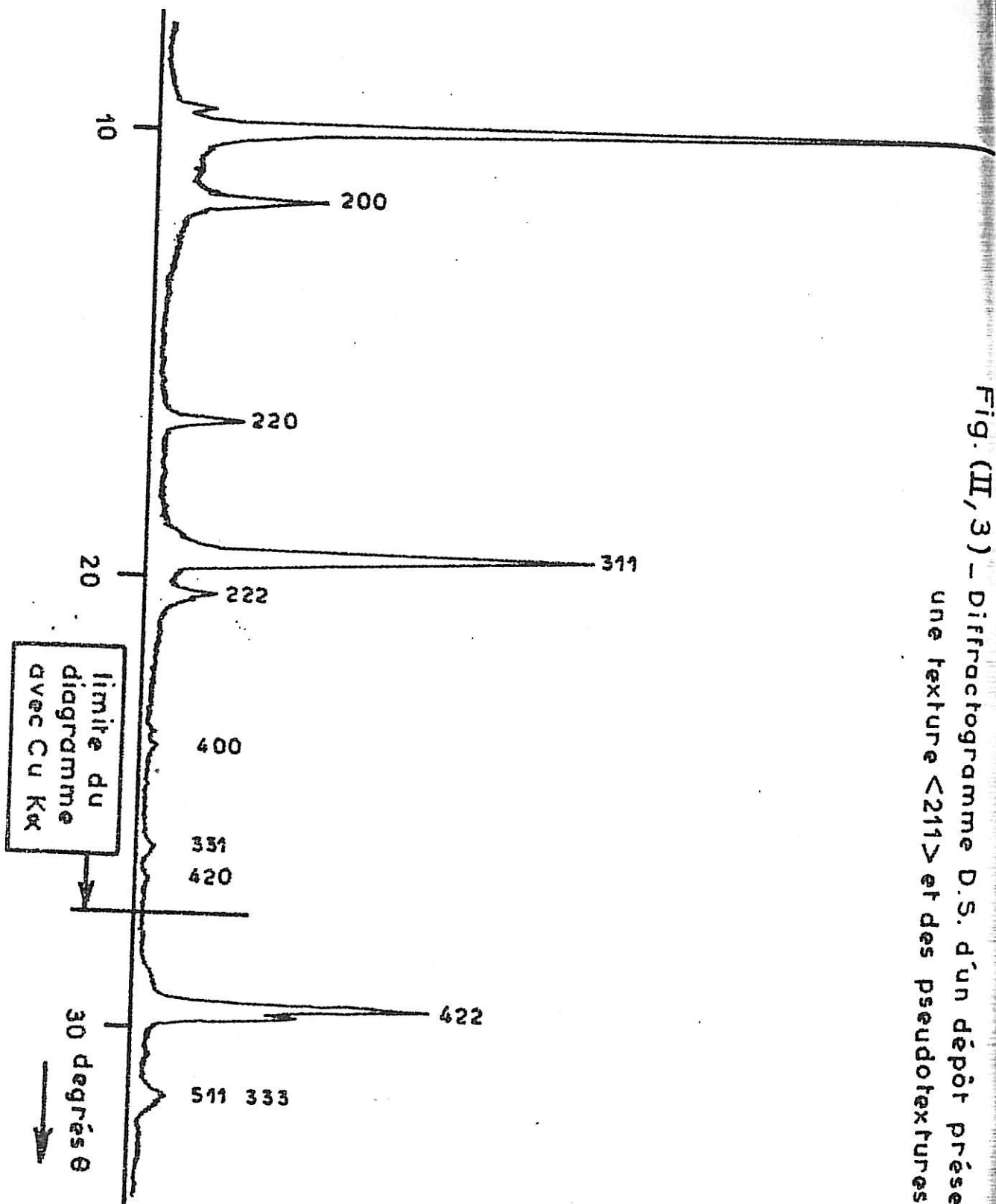
La méthode d'analyse des textures que nous utilisons a été décrite de manière très détaillée dans la thèse de J. AMBLARD (1976), aussi n'en retiendrons-nous que les points essentiels.

#### II,2,1,1 En géométrie de Bragg symétrique : mouvements $\theta$ de l'échantillon et $2\theta$ du détecteur

Un diagnostic de texture peut déjà être porté au seul vu d'un diffractogramme classique type Debye-Scherrer dès lors que les intensités intégrées des raies successives ne sont pas dans les rapports théoriques prévus par la formule donnant les intensités diffractées par une poudre (B.D. CULLITY, 1967). Si en outre les intensités diffractées ne varient pas lorsqu'on fait tourner l'échantillon dans son plan, c'est que l'échantillon possède une texture de type "fibreuse", avec une symétrie de révolution autour de la normale au plan de l'échantillon. C'est très généralement le cas des dépôts électrolytiques, c'est en particulier celui des dépôts de nickel. La figure (II,3) montre l'allure typique d'un diffractogramme enregistré avec un dépôt présentant une texture  $\langle 211 \rangle$ . Pourtant ce diagramme tel quel n'est pas directement exploitable parce qu'il ne permet que de repérer les raies les plus intenses [ici (111), (311) et à un



Fig. (II, 3) - Diffractogramme D.S. d'un dépôt présentant une texture  $\langle 211 \rangle$  et des pseudotextures  $[311]$  et  $[111]$ .



moindre degré (200), puis (422)] et non pas d'identifier avec certitude l'axe de texture.

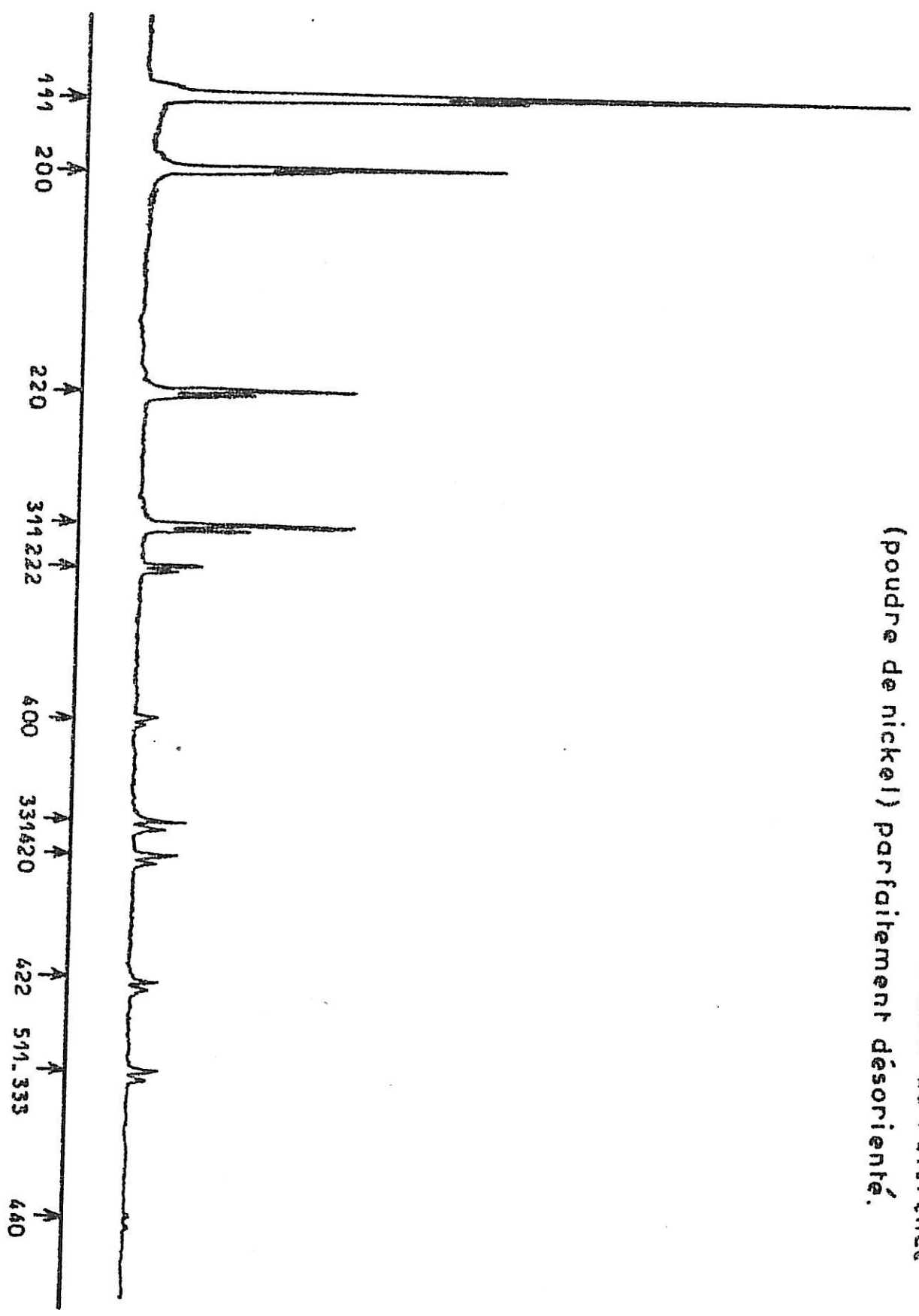
Il est nécessaire pour cela que les diverses intensités  $I_{hkl}$  du diagramme soient réduites, c'est-à-dire comparées aux intensités  $I_{hkl}^0$  diffractées dans les mêmes conditions par un étalon de référence parfaitement désorienté (poudre de nickel). Nous avons montré que pour constituer un étalon de référence valable, cet échantillon désorienté devait être constitué de cristallites de mêmes dimensions que le dépôt texturé à étudier (J. AMBLARD, 1974). La figure (II,4) offre l'exemple du diffractogramme Debye-Scherrer d'un tel étalon.

La liste des intensités réduites  $R_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0}$  obtenues par la comparaison des diagrammes (II,3) et (II,4) permet, dans la majorité des cas, de déterminer la direction  $[u\ v\ w]$  d'orientation préférentielle correspondant à la raie de texture  $(u\ v\ w)$  dont l'intensité réduite  $R_{uvw}$  est maximum. Ce test suppose cependant que la texture n'admet qu'une seule composante, que des effets de *pseudotexture* ne sont pas à redouter (J. AMBLARD, 1974, 1976 et 1977), enfin que le diagramme comporte un nombre suffisamment grand de raies. Cette dernière exigence justifie notre préférence d'une anticathode de molybdène dont le rayonnement  $X$  a une longueur d'onde suffisamment petite ( $\lambda_{Mo\ K_{\alpha}} \sim 0,71\ \text{\AA}$ ) pour explorer le spectre du nickel jusqu'à la raie (844), alors qu'avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{Cu\ K_{\alpha}} \sim 1,54\ \text{\AA}$ ), plus communément employée, l'exploration n'est possible que jusqu'à la raie (420), interdisant de ce fait l'identification correcte de la texture  $\langle 211 \rangle$ .

Dans les cas favorables, c'est-à-dire lorsque l'on a affaire à une texture de fibre à une seule composante peu dispersée, l'examen de la liste des intensités réduites permet, non seulement de repérer l'axe de texture correspondant à l'intensité  $R_{uvw}$  maximum, mais encore d'obtenir une estimation de la fraction en volume des cristallites du dépôt ne participant pas à l'orientation préférentielle; cette fraction  $t_{désor}$  est au plus égale à la valeur minimum des  $R_{hkl}$ .

Fig. (II,3) - Diffractogramme

Fig. (III, 4) - Diffractogramme D.S. d'un étalon de référence  
(poudre de nickel) parfaitement désorienté.



Une dernière information importante qu'il est possible de tirer des diagrammes Debye-Scherrer est l'estimation de la dimension de cohérence des cristallites dans le sens vertical (celui du champ électrique), ou "longueur de fibre", par l'étude de la largeur intégrale de la raie de texture après une correction instrumentale appropriée (T.R. ANANTHARAMAN; 1956).

### II,2,1,2 Figures de pôles partielles : mouvement $\Psi$ de l'échantillon

Au lieu d'utiliser le diffractomètre de façon conventionnelle, comme dans le cas précédent, on peut ne conserver que le mouvement  $\theta$  de l'échantillon une fois le détecteur fixé sur une raie de texture. Nous appelons ce mode de fonctionnement "mouvement  $\Psi$ " pour préciser qu'il s'agit d'un mode d'utilisation particulier du diffractomètre, où l'on perd en particulier les propriétés de focalisation du montage de Bragg-Brentano (J.AMBLARD, 1974). On peut dans ces conditions construire une figure de pôles partielle [parce que limitée au domaine d'exploration angulaire  $(-\theta, +\theta)$ ] indiquant comment les pôles  $(uvw)$  sont distribués au voisinage de l'axe de fibre. Cependant une correction instrumentale est nécessaire pour tenir compte de la variation de volume diffractant et de la défocalisation au cours du mouvement  $\Psi$  (J. AMBLARD, 1974, 1976).

On l'effectue expérimentalement en analysant, dans les mêmes conditions que l'échantillon texturé, un étalon de référence convenable, c'est-à-dire de même granulométrie que le dépôt orienté. Sous réserve de pouvoir décrire les distributions ainsi corrigées par une combinaison linéaire de modes gaussiens, il est possible de caractériser quantitativement la dispersion de l'orientation préférentielle  $[uvw]$  autour de l'axe de fibre par l'écart-type moyen pondéré

$$\langle \sigma \rangle = \left( \sum_i a_i \sigma_i^2 \right)^{1/2}$$

$\sigma_i$  représentant l'écart-type du mode simple  $i$ , de poids  $a_i$ . Notons que, dans la majorité des cas, l'expérience montre qu'il suffit d'une superposition de deux modes simples pour représenter les distributions de pôles avec une excellente précision.

Cette décomposition en modes gaussiens des distributions polaires simplifie considérablement la représentation des textures de fibre. Outre la dispersion  $\langle\sigma\rangle$ , elle permet de définir deux autres paramètres achevant la description quantitative de la composante  $[uvw]$ . Il s'agit d'abord du volume relatif  $t_{uvw}$  des cristallites du dépôt engagés dans l'orientation préférentielle  $[uvw]$ , qui se calcule par

$$t_{uvw} = p R_{uvw} \langle\sigma\rangle^2$$

formule dans laquelle  $\langle\sigma\rangle$  est exprimé en radians, et  $p$  désigne la multiplicité des plans  $\{uvw\}$ . On calcule enfin le degré d'orientation préférentielle, ou perfection de la texture  $[uvw]$ , par le quotient

$$Q_{uvw} = \frac{t_{uvw}}{\langle\sigma\rangle^2}$$

qui résume à lui seul les qualités d'une orientation. En effet, ce quotient augmente de façon monotone quand la texture  $[uvw]$  s'améliore, soit parce que sa dispersion diminue, soit parce qu'elle concerne un volume plus important des cristallites du dépôt.

Compte tenu de l'expression de  $t_{uvw}$ , il s'écrit également

$$Q_{uvw} = p R_{uvw}$$

Il apparaît ainsi possible de calculer la perfection d'une composante  $[uvw]$  de texture à partir de la seule mesure de l'intensité réduite  $R_{uvw}$ . Rappelons toutefois que la mesure ainsi obtenue ne sera significative qu'à la condition expresse de disposer d'un étalon de référence convenable, de granulométrie comparable à l'échantillon texturé étudié (J. AMBLARD, 1976).

Moyennant cette réserve, on constate qu'il n'est pas indispensable dans les cas simples de construire des figures de pôles pour avoir une idée complète et précise de la texture de fibre d'un dépôt de nickel: de la liste des intensités réduites on peut déjà tirer les paramètres  $t_{\text{désor}}$ ,  $R_{\text{uvw}}$  puis  $Q_{\text{uvw}}$ . Si la texture ne comporte qu'une seule composante [uvw], celle-ci intéressera un volume de cristallites

$$t_{\text{uvw}} = 1 - t_{\text{désor}}$$

Enfin la dispersion sera donnée par l'expression

$$\langle \sigma \rangle^2 = \frac{1 - t_{\text{désor}}}{pK_{\text{uvw}}}$$

### 11,2,1,3 Installation de diffractométrie

Les considérations précédentes supposent que, pendant tout le temps des mesures d'intensités concernant une classe de dépôts texturés et l'étalon désorienté correspondant, la source de rayons X fonctionne de manière suffisamment stable et reproductible pour assurer la constance de la puissance du faisceau incident. Nous disposons dans ce but d'une installation conventionnelle de diffractométrie PHILIPS comprenant :

- un générateur type PW 1130 soigneusement stabilisé en courant et en tension;
- un tube à anticathode de molybdène d'une puissance nominale de 2 KW travaillant normalement sous 40 kV et 20 mA. La composante  $K_{\beta}$  du rayonnement X est éliminée par un filtre de Zr.
- un diffractomètre horizontal type PW 1380 permettant à la fois un fonctionnement classique en géométrie de Bragg symétrique (par les mouvements couplés  $2\theta$  du détecteur et  $\theta$  de l'échantillon) et le fonctionnement en mouvement  $\Psi$  (mouvement  $\theta$  du seul échantillon). Les conditions d'emploi du diffractomètre sont maintenues identiques au cours du temps, notamment

en ce qui concerne le choix des fentes d'entrée et de diffusion ( $1^\circ$ ), ainsi que la largeur de la fente d'analyse (0,1 mm).

- Un détecteur à scintillation, à cristal NaI activé par Tl, qui transforme les photons X en photons lumineux, suivi d'un photomultiplicateur.
- Enfin un équipement de traitement des signaux comportant pour l'essentiel un intégrateur, deux horloges et une imprimante. Les mesures de routine sont effectuées en continu avec l'enregistreur recevant les données transmises par l'intégrateur. Les mesures plus précises (étalons de référence) nécessitent la commande en pas-à-pas des mouvements du diffractomètre et des temps de comptage suffisamment longs à chaque pas pour réduire à un niveau acceptable l'imprécision statistique des résultats.

II,2,2 Étude par microscopie électronique en transmission de lames minces verticales

Le grand intérêt de la diffractométrie des rayons X est de fournir des informations globales, concernant un nombre très grand de cristallites du dépôt. Pourtant l'information structurale resterait bien limitée à ne s'en tenir qu'à ces données statistiques. Seules en effet les techniques de la microscopie électronique permettent d'accéder à des informations structurales précises concernant la morphologie superficielle des dépôts, grâce à l'observation de répliques du microrelief (M. FROMENT, 1964, 1966, 1968; H. SCHLÖTTERER, 1964a; K. HASHIMOTO, 1966; G. MAURIN, 1966), ou encore à la description fine de la structure des cristallites par l'examen de lames minces découpées parallèlement au plan du dépôt (K. HASHIMOTO, 1963; H. SCHLÖTTERER, 1964b; M. FROMENT, 1964, 1966, 1968). C'est l'étude détaillée de ces lames minces *horizontales* qui a permis d'évaluer selon les conditions d'électrolyse la densité des dislocations (M. FROMENT, 1964), de démontrer

la présence systématique de groupements particuliers de plans de macles verticaux dans l'organisation des cristallites typiques des orientations  $\langle 110 \rangle^A$  et  $\langle 211 \rangle$  (H. SCHLÖTTERER, 1964b; G. MAURIN, 1966, 1970; M. FROMENT, 1968; I. EPELBOIN, 1969), enfin de mettre en évidence la présence d'incorporations suivant des rangées denses dans les dépôts de Ni préparés en présence d'additifs organiques (M. FROMENT, 1969).

De l'ensemble de ces études se dégage une évidence assez frappante : les cristallites dont sont constitués les dépôts polycristallins texturés de nickel diffèrent profondément d'une texture à l'autre, ne serait-ce que par la présence (ou l'absence) de défauts structuraux essentiels tels que les macles verticales des dépôts  $\langle 211 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle^A$  qui confèrent au dépôt une remarquable *anisotropie* aussi bien en croissance qu'en dissolution (K. HASHIMOTO, 1963, 1966; G. MAURIN, 1966; M. FROMENT, 1968). Il s'ensuit une modification du concept même de texture qui ne traduit plus seulement une probabilité accrue de trouver des plans (h k l) parallèles au plan de l'échantillon, mais plutôt l'existence d'un seul type particulier de cristallites croissant suivant un mode qui leur est spécifique (I. EPELBOIN, 1969; G. MAURIN, 1970). Que ce type particulier de cristallites - et celui-là seul - s'impose dans des conditions d'électrolyse données indique que la texture résulte d'une *sélection* dont nous devons déterminer si elle intervient dès l'étape de nucléation ou postérieurement, c'est-à-dire au cours de la croissance. D'où l'intérêt d'acquies de nouvelles données structurales dans le sens *vertical*, c'est-à-dire parallèlement à la direction moyenne de croissance (D.M.C.) des cristallites, autrement dit l'axe de fibre.

En dépit de son évident intérêt, l'idée de préparer des lames minces verticales a été jusqu'ici très peu exploitée. Cela tient sans doute au fait que pour être à même d'apporter des informations réellement originales, ces lames doivent être amincies au voisinage immédiat de la jonction substrat/dépôt, ce qui



pose de très délicats problèmes d'anisotropie de dissolution au cours des opérations de découpe et d'amincissement lorsqu'il s'agit d'étapes électrochimiques (S.HOGMARK, 1975). Ces problèmes expliquent que la littérature comporte très peu de travaux dans lesquels l'ensemble du processus de préparation des lames verticales soit purement électrochimique : fut-ce au prix d'un écrouissage parfois assez profond, certains auteurs préfèrent effectuer la découpe des sections verticales à l'ultramicrotome (B.BETHUNE, 1977), d'autres plus nombreux préconisent l'amincissement par érosion ionique (C.D.S. TUCK, 1977; H.J. CHOI, 1981; F. FÜLL, 1981). S'il s'agit cependant d'avoir accès à la structure propre du dépôt, on doit bien entendu conduire toutes les opérations par voie électrolytique chaque fois que cela est possible. Le principe de la méthode que nous avons spécialement mise au point pour ce travail consiste à préparer un échantillon composite épais de nickel, où le dépôt à étudier D (souvent d'une épaisseur de quelques dizaines de microns) se trouve pris en sandwich entre un substrat S de nickel pur et un second dépôt de nickel E d'épaisseur suffisante ( $\geq 2$  mm) pour pouvoir y découper ultérieurement des disques de diamètre 3 mm dans lesquels la zone interfaciale occupe une position diamétrale. Toute la difficulté réside en ce que ces trois plages différentes S, D, E et leurs deux interfaces S/D et D/E se comportent de manière homogène au cours des opérations de sciage et d'amincissement.

#### II,2,2,1 Préparation de l'échantillon composite

. Le substrat S est la section droite d'un cylindre de Ni pur ( $\emptyset$  28 mm) contenant moins de 200 ppm d'impuretés dosables. On lui fait subir, juste avant d'effectuer le dépôt D, un polissage mécanique au papier abrasif 600 comme chaque fois que l'on désire réduire l'épitaxie entre substrat et dépôt.

. Le dépôt D est préparé dans des conditions d'électrolyse bien déterminées (cf Tableau II,1) qui conduisent à la texture que l'on veut étudier. Ce dépôt comportera un, trois ou deux étages selon que l'on cherchera à caractériser une texture particulière (cf § II,1,2), à mettre en relief l'effet perturbateur des adjuvants organiques (cf §II,1,3), ou encore à décrire les aléas de l'épitaxie (cf §II,1,4). Il subira dans tous les cas un ou plusieurs contrôles de texture par diffractométrie de rayons X avant d'être recouvert par le dépôt d'épaississement E.

. Le dépôt d'épaississement E constitue sans doute la phase la plus délicate de la préparation puisqu'il s'agit d'obtenir un dépôt de Ni très épais (2 à 3 mm) sans interruption du processus cathodique ni dérive trop grande des conditions d'électrolyse : de nombreux essais infructueux nous ont en effet montré que toute interruption du dépôt, par exemple pour réajuster le pH de la solution, se traduisait invariablement par une dissolution préférentielle à l'endroit de l'interruption au cours de la préparation ultérieure des lames minces verticales. L'alcalinisation permanente de la solution n'est cependant pas la seule source de problèmes. Il faut choisir une densité de courant modérée de manière à éviter des effets de bord trop prononcés (formation de dendrites) et entretenir une agitation suffisante (cathode tournante à 500-600 tours par minute) pour éviter la formation de pores dus au dégagement simultané de l'hydrogène. Ces diverses considérations nous ont conduit à choisir d'opérer avec une solution de Watts à 50°C additionnée de 30 à 50.10<sup>-3</sup>M de benzène sulfonate de sodium : on sait que cet additif réduit l'importance de la réaction d'hydrogène au profit du dépôt métallique (J. AMBLARD, 1979) et donne des dépôts semi-brillants de Ni présentant de faibles tensions internes. On peut de ce fait limiter la dérive du pH depuis 3,0 (valeur initiale) jusqu'à environ 4,8 en fin d'opération, après les 130 heures de dépôt nécessaires pour obtenir, avec une densité initiale de courant  $J_{\text{tot}} = 1,6 \text{ A.dm}^{-2}$ , un dépôt E d'une épaisseur minimale effective de 2mm. Une fois son pH réajusté à 3, la solution est prête à nouveau pour un autre dépôt d'épaississement.

## II,2,2,2 Découpe et amincissement électrolytiques

La figure (II,5) résume la suite des opérations à effectuer dès que l'échantillon composite est obtenu : une première section dans le plan horizontal permet d'isoler côté substrat une épaisseur de 2 à 3 mm de manière à ce que le dépôt à étudier D soit à peu près à mi-épaisseur du disque plat où il se trouve pris en sandwich. Cette opération peut être conduite avec des moyens mécaniques si l'on veille à limiter l'échauffement du disque, ou mieux, à la scie électrolytique (C. GOUX, 1961). L'utilisation de celle-ci est de toute manière indispensable pour la deuxième opération où il s'agit de découper des tranches verticales parallèlement à la D.M.C. du dépôt D. L'échantillon composite est alors placé sous potentiel anodique tandis qu'un fil d'inox J sert de cathode. Une pompe assure la circulation de l'électrolyte le long du fil J grâce à une buse B. L'électrolyse est une solution saturée de  $\text{NaNO}_3$  à pH maintenu vers 10 par des additions renouvelées d'ammoniaque. On opère avec un volume total de solution de l'ordre de 10 l sous une tension d'alimentation globale de 60V.

L'épaisseur des tranches ainsi préparées pourrait être directement ajustée à  $\approx 150\mu\text{m}$ , soit l'épaisseur minimale nécessaire pour poursuivre notre opération, si la découpe s'effectuait sans aucun problème. On observe souvent cependant une légère anisotropie de dissolution au niveau des interfaces S/D et D/E, si bien qu'il est prudent de préparer des tranches plus épaisses, quitte à les amincir ensuite par un léger polissage mécanique. La micrographie (II,6) met bien en évidence cette dissolution préférentielle au niveau de l'interface substrat/dépôt, ainsi que les trois étages d'un dépôt D préparé avec des concentrations croissantes ( $0$ ,  $10^{-4}$  puis  $5 \times 10^{-4}$  M) de benzène sulfonate de sodium. On y repèrera également une anisotropie entre le dernier étage du dépôt et le dépôt d'épaississement E.

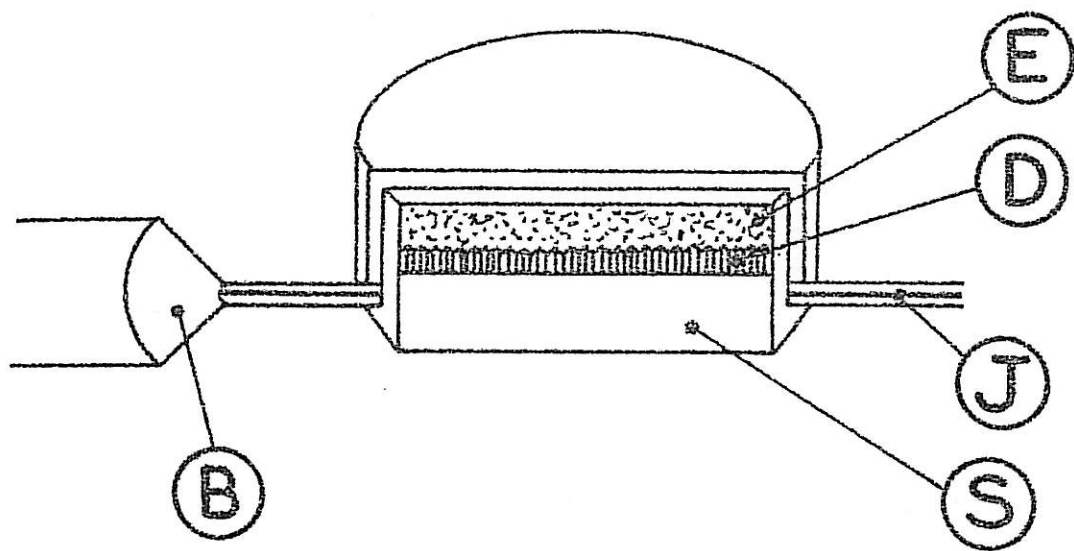


Fig. (II, 5) - Principe de la préparation des tranches verticales :  
 S = substrat ; D = dépôt à étudier ; E = dépôt d'épais-  
 -sissement ; J = fil de la scie électrolytique ; B = buse  
 d'éjection de l'électrolyte autour de J.

Fig (II,6) Coupe verticale d'un dépôt préparé en présence de concentrations croissantes de benzène sulfonate de sodium examinée au microscope électronique à balayage.

D<sub>1</sub> : sans adjuvant

D<sub>2</sub> :  $1 \times 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>

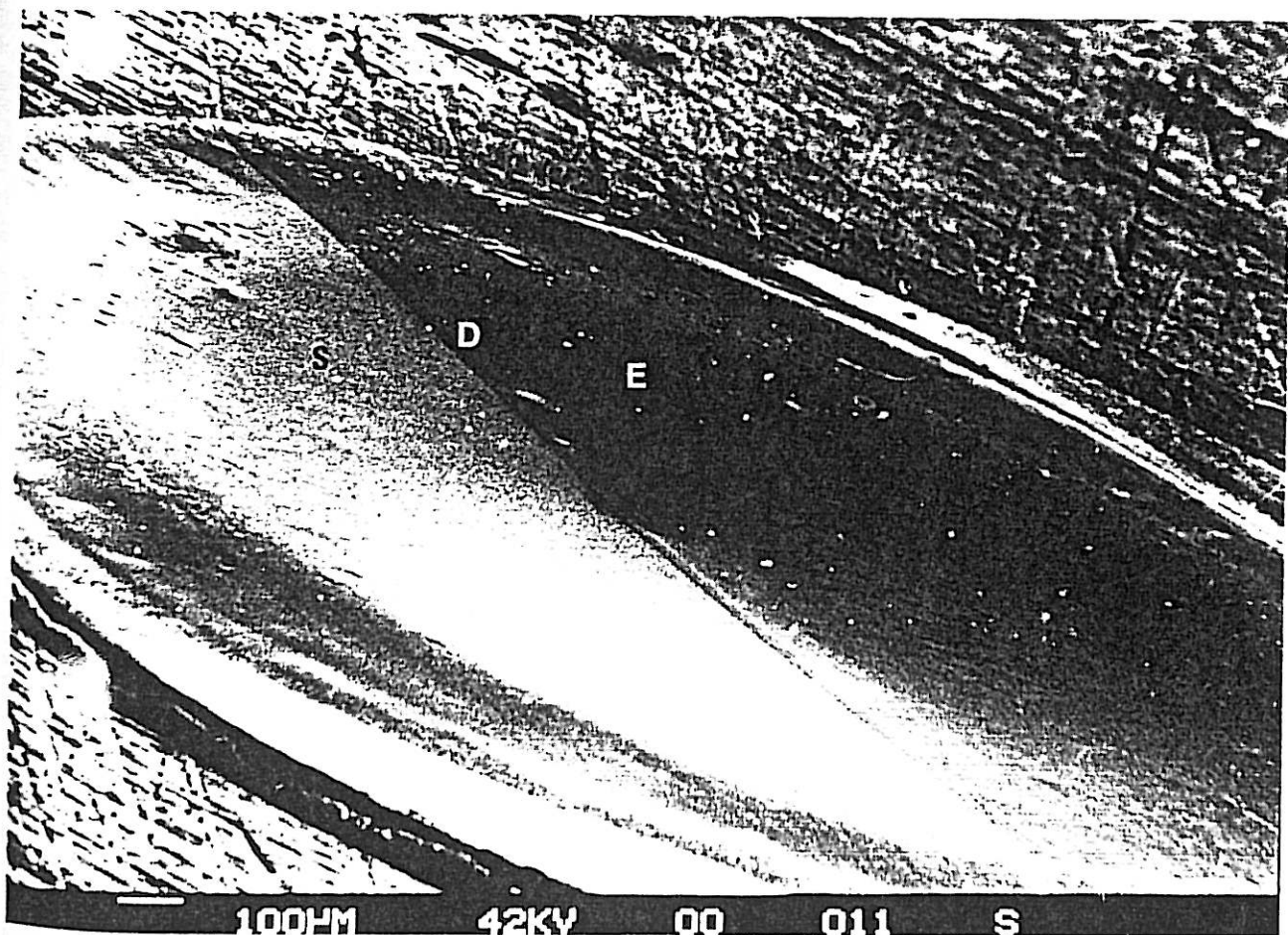
D<sub>3</sub> :  $5 \times 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>

Fig (II,7) Micrographie d'une pastille amincie autour du dépôt D.



fig. II,6

20  $\mu$ m



100  $\mu$ m  
fig. II,7

42KV

00

011

S



La troisième opération consiste à préparer des pastilles de  $\varnothing$  3 mm à partir des tranches ainsi obtenues. Cette opération peut se faire à l'emporte-pièce ou mieux par dissolution électrochimique annulaire grâce à un masquage de la zone circulaire à préserver. Un dernier polissage mécanique très doux amène l'épaisseur des pastilles à  $\approx 120\mu\text{m}$ , après quoi celles-ci sont prêtes à être amincies dans un dispositif de polissage électrolytique à double jet STRUERS (type Tenupol). La composition de l'électrolyte est ici la même que celle décrite au paragraphe (II,1,4).

La phase délicate de cette quatrième et dernière opération tient à ce qu'il faut réussir à localiser le trou et la zone transparente aux électrons qui l'entoure dans le dépôt D et non dans le substrat ni le dépôt d'épaississement. On augmentera les chances d'y parvenir en s'assurant que D occupe une position diamétrale dans le porte-échantillon du dispositif d'amincissement. La micrographie (II,7) montre une pastille ainsi amincie dans des conditions favorables.

### II,2,2,3 Microscopie électronique

Pour observer les lames minces verticales ainsi préparées, nous disposons d'un microscope à transmission JEOL 100B dont la tension d'accélération est de 100 kV et le pouvoir de résolution de  $5 \text{ \AA}$ . Son grandissement maximum est de  $5 \times 10^5$ . En outre la possibilité d'associer une image et la microdiffraction localisée est une source précieuse d'informations structurales, soit pour déterminer l'orientation des cristallites, soit pour mettre en relief les défauts qu'ils comportent.

Notons enfin que le laboratoire dispose depuis peu d'un microscope électronique à balayage CAMBRIDGE S 250 possédant une résolution de  $50 \text{ \AA}$  et une gamme de grandissements de 20 à  $3 \times 10^5$ . Celui-ci permet l'observation directe et non-destructive de la morphologie superficielle des dépôts de nickel à gros grains, ce qui offre une méthode rapide d'identification d'une texture par son microrelief caractéristique.





CHAPITRE III

INFLUENCE DES PARAMETRES DE L'ELECTROLYSE SUR LES

DOMAINES DE STABILITE DES TEXTURES



Une fois reconnu le phénomène de texture, il s'agit de comprendre les raisons qui permettent au dépôt de développer une orientation préférentielle totalement indépendante de l'orientation cristalline du substrat, ensuite de rendre compte du fait que cette orientation préférentielle indépendante diffère suivant les conditions d'électrolyse. L'expérience montre que les paramètres électrochimiques susceptibles d'influencer la texture sont nombreux; l'examen de la littérature laisse prévoir également une large gamme de textures possibles. Le succès de cette phase d'exploration exige donc une approche à la fois large et très systématique du problème, seul moyen pour nous permettre de dégager clairement les relations de cause à effet entre l'ensemble des paramètres électrochimiques et les textures qu'ils déterminent.

Nous nous apercevrons chemin faisant que l'influence la plus décisive semble être exercée par la composition de l'électrolyte. Nous commencerons donc par fixer celle-ci, de manière à mettre en relief l'effet de paramètres moins influents, après quoi nous étudierons les modifications de textures induites par des variations de composition.

### III,1 TEXTURES EN SOLUTION DE WATTS

Une étude antérieure a montré que partant d'une solution de Watts de la même composition que celle définie au §(II,1,1,5), les deux paramètres gouvernant la stabilité des textures sont le potentiel cathodique et le pH de la solution (M. FROMENT, 1967; G. MAURIN, 1970). Ce sont ces mêmes paramètres que nous avons choisi de faire d'abord varier pour définir un état de référence à partir duquel nous analyserons l'effet d'autres paramètres tels que l'agitation de l'électrolyte et sa température. Pour cette première étude nous fixerons la température à 50°C et la rotation de la cathode à 2000 tours par minute.

III,1,1 Diagramme de référence

L'examen par diffractométrie de rayons X d'une centaine de dépôts épais de nickel préparés dans les conditions les plus variées de potentiel cathodique (ou densité de courant) et de pH de la solution a permis d'établir le diagramme de textures représenté sur la figure (III,1). Ce diagramme comprend quatre zones où la texture des dépôts se résume à une composante unique et une zone où coexistent les deux composantes  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 211 \rangle$  au sein d'un même dépôt. Ainsi les cristallites qui constituent les dépôts polycristallins de nickel ne peuvent croître que suivant quatre orientations simples ( $[100]$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $[210]$  ou  $\langle 211 \rangle$ ), à l'exclusion de toute autre. Il importe de remarquer l'absence dans cette liste de l'orientation  $[111]$ , alors que celle-ci représente la direction de croissance la plus probable a priori : il faut en conclure que le nickel ne peut donc croître par simple extension latérale des plans réticulaires les plus denses parallèlement au plan du substrat.

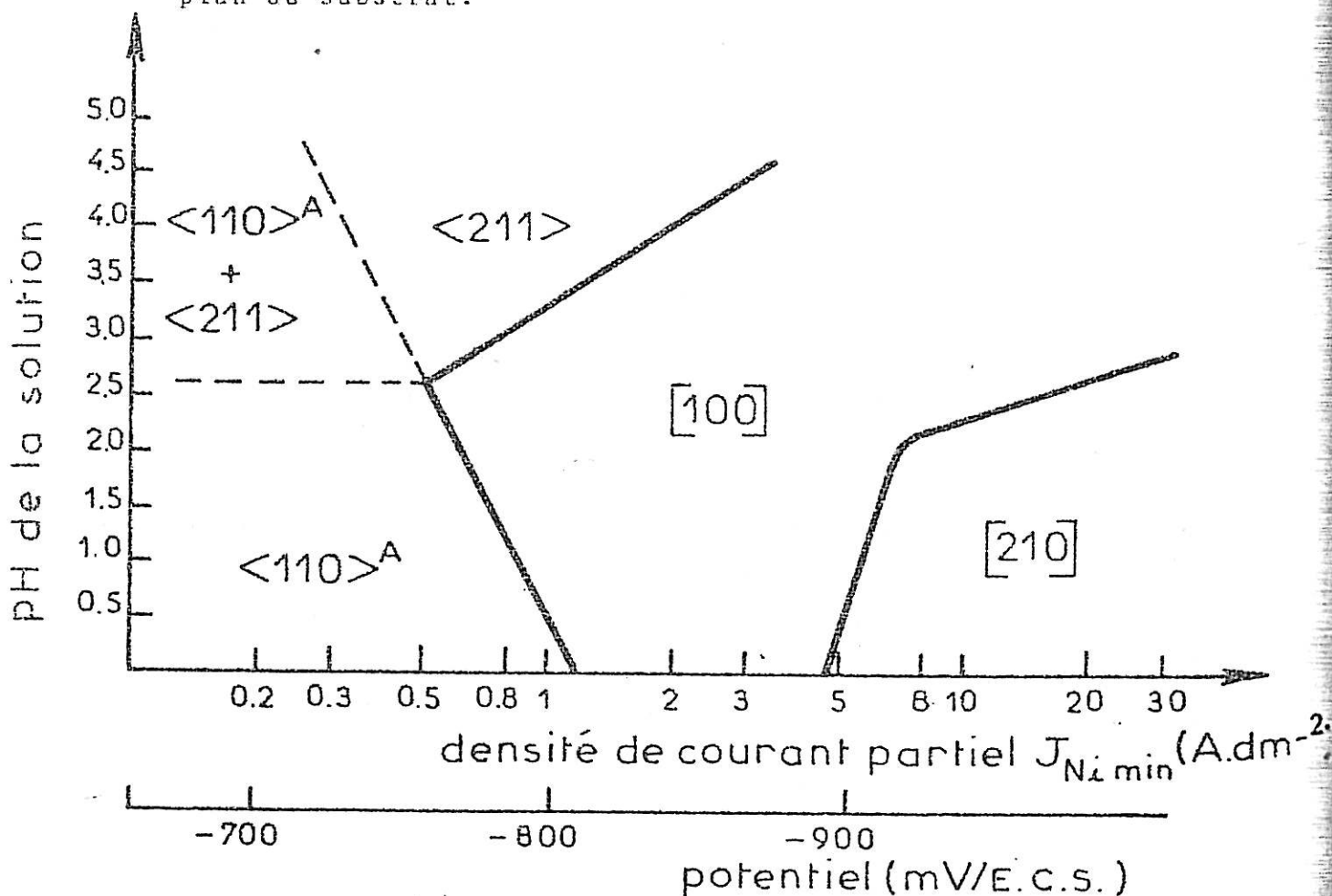


Fig. (III, 1) Diagramme de textures dans une solution de Watts à 50°C, sur une cathode tournant à 2000 t.mn<sup>-1</sup>.

Cette première conclusion fait apparaître que l'électrocristallisation du nickel est un phénomène sensiblement plus complexe que ne le laissent prévoir les théories qui s'efforcent d'en rendre compte. Cette complexité apparaît également dans la double dépendance de la stabilité des textures envers le potentiel cathodique et le pH de l'électrolyte : ainsi n'est-il pas possible de justifier un changement de texture par l'effet d'un seul de ces paramètres comme cela a été tenté parfois. La même complexité se manifeste enfin dans la valeur très élevée des surtensions cathodiques nécessaires pour initier le dépôt de nickel, environ 190mV dans nos conditions expérimentales. Ces surtensions élevées (que l'on retrouve d'ailleurs aussi bien dans son comportement anodique) expliquent que l'on ait pu présenter le nickel comme un métal électrochimiquement *inerte* (R. PIONTELLI, 1966), sans doute par suite d'une *inhibition* des réactions interfaciales que nous allons maintenant nous efforcer de préciser.

### III,1,2 Diagramme\_avec\_agitation\_réduite

Une simple modification des conditions hydrodynamiques, toutes autres conditions identiques par ailleurs, se traduit déjà par des modifications sensibles du diagramme de référence ainsi que le montre la comparaison des figures (III,1) et (III,2). On notera sur cette dernière un rétrécissement du domaine d'existence de la texture [100], et surtout l'apparition d'une texture [110] aux plus fortes densités de courant. La diffractométrie des rayons X ne permet guère de distinguer cette nouvelle texture de l'orientation <110> que l'on retrouve sur les deux diagrammes aux plus faibles densités de courant; par contre la microscopie électronique a pu établir des différences structurales essentielles, ainsi que nous le verrons dans le chapitre suivant, ce qui justifie les 2 notations <110><sup>A</sup> et [110]<sup>B</sup> que nous utiliserons dorénavant pour les désigner.

La texture [110]<sup>B</sup> semble n'être stable que dans des conditions où le courant d'électrolyse tend à être limité par le transport des ions Ni<sup>++</sup> à l'interface (ce qui n'était pas le cas

dans le diagramme de référence). On peut le vérifier en diminuant beaucoup la vitesse de rotation de la cathode. On constate alors que le contrôle diffusionnel qui tend à s'instaurer exerce également un effet sur la perfection de la texture  $[110]^B$  : les plus hautes perfections concernent des dépôts préparés sur une électrode fixe.

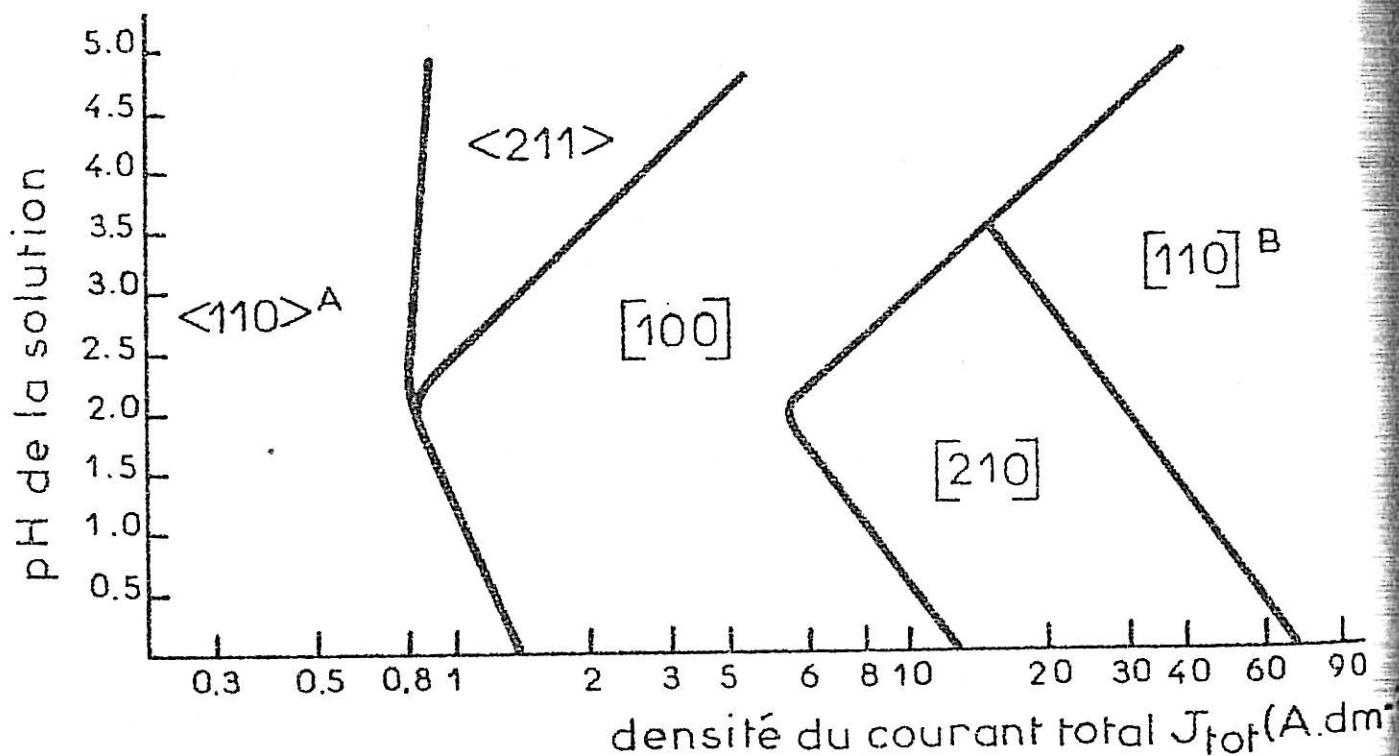


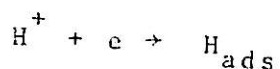
Fig. (III, 2) Diagramme de textures dans une solution de Watts à 50° sur une cathode tournant à 1200 t.mn<sup>-1</sup>.

III,1,3 Limitation en courant des diagrammes

Restant dans les conditions d'agitation du diagramme précédent, puisque c'est celui qui comporte la plus grande variété de textures, nous devons nous demander qu'est ce qui limite le domaine de stabilité de la texture  $[110]^B$  du côté des grandes densités de courant : pourrait-il par exemple exister une autre orientation préférentielle au-delà du domaine  $[110]^B$  ?

On peut se poser le même genre de question s'agissant de la limite inférieure de courant, en deça de laquelle on n'observe aucun dépôt à vitesse notable : à quelle réaction correspond le courant cathodique très faible alors mesuré ?

Travaillant dans des conditions voisines des nôtres, R.K. DORSCH a démontré en 1969 qu'il s'agissait essentiellement de la réduction cathodique des protons suivant la réaction



Le dépôt métallique s'amorce dès que la concentration en  $\text{H}^+$  à l'interface diminue (du fait de leur décharge immédiate) et que le courant hydrogène tend à être contrôlé par la diffusion. Notons que cet appauvrissement en protons de la couche liquide interfaciale (catholyte) explique que le pH local y soit plus élevé qu'au sein de la solution, jusqu'à pouvoir atteindre la valeur où précipite l'hydroxyde de nickel. On aurait ainsi une explication de l'inertie cathodique du nickel aux faibles surtensions, par suite de la double inhibition de l'électrode par l'hydrogène atomique adsorbé et de l'interface par l'espèce  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sous forme d'une suspension colloïdale (R.D. SRIVASTAVA, 1964).

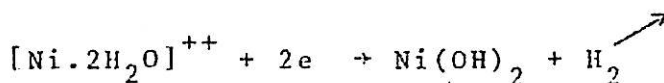
Nous avons reporté sur la figure (III,3) les limites de courant entre lesquelles il était possible d'obtenir un dépôt métallique cohérent. Que ces deux limites dépendent du pH de la solution se comprend aisément : pour la première, il y a beaucoup plus d'ions  $\text{H}^+$  à décharger dans les solutions très acides, ce qui retarde d'autant le passage en contrôle diffusionnel du courant hydrogène et donc l'amorçage du dépôt de Ni; pour la seconde, s'il se forme de l'hydroxyde à l'interface, il est beaucoup plus lentement redissout à pH 4 ou 5 que dans un électrolyte très acide.

### III,1,4 Rendement cathodique

Examinons maintenant dans quelle mesure ces réactions secondaires d'électrode, qui limitent le domaine (densité de courant, pH) où peut se déposer le nickel, perdurent en concurrence



L'expérience démontre que non. Au-delà d'une densité de courant d'autant plus élevée que le pH de la solution est faible, le dépôt de nickel cesse d'être cohérent et la surface cathodique se couvre de croûtes verdâtres d'hydroxyde  $\text{Ni(OH)}_2$  sous forme probablement hydratée (R.S. Mc EWEN, 1971). On observe simultanément un abondant dégagement d'hydrogène. La réaction cathodique globale peut alors s'écrire sous la forme



qui traduit la réduction électrochimique de deux hydrogènes dans le complexe partiellement déshydraté formé par les ions  $\text{Ni}^{++}$  et deux molécules d'eau (E.H. LYONS Jr, 1954).

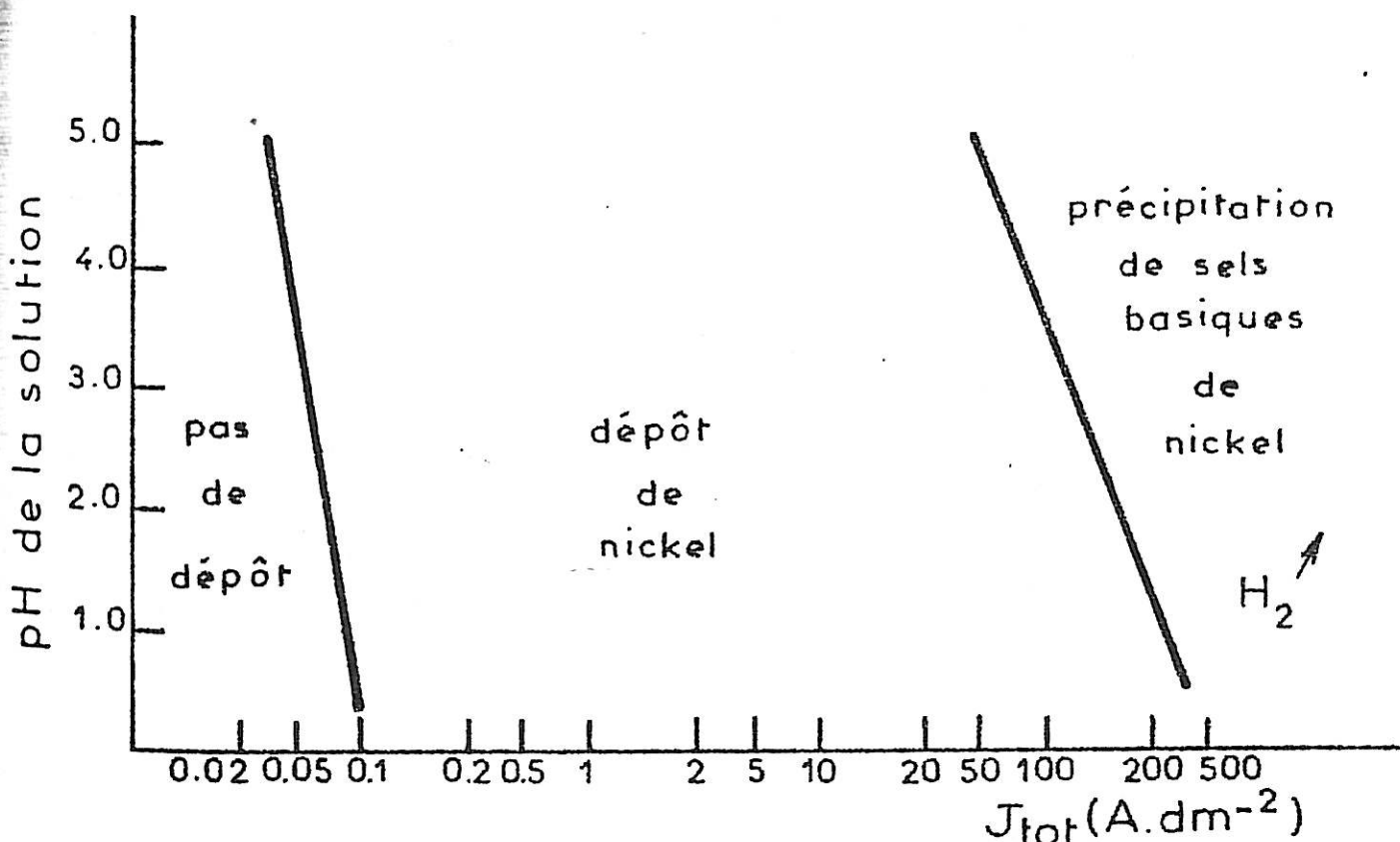


Fig. (III, 3) Variation des densités minimale et maximale de dépôt en fonction du pH.  
(solution de Watts à  $50^\circ\text{C}$ , cathode tournant à  $1200 \text{ t} \cdot \text{mn}^{-1}$ ).

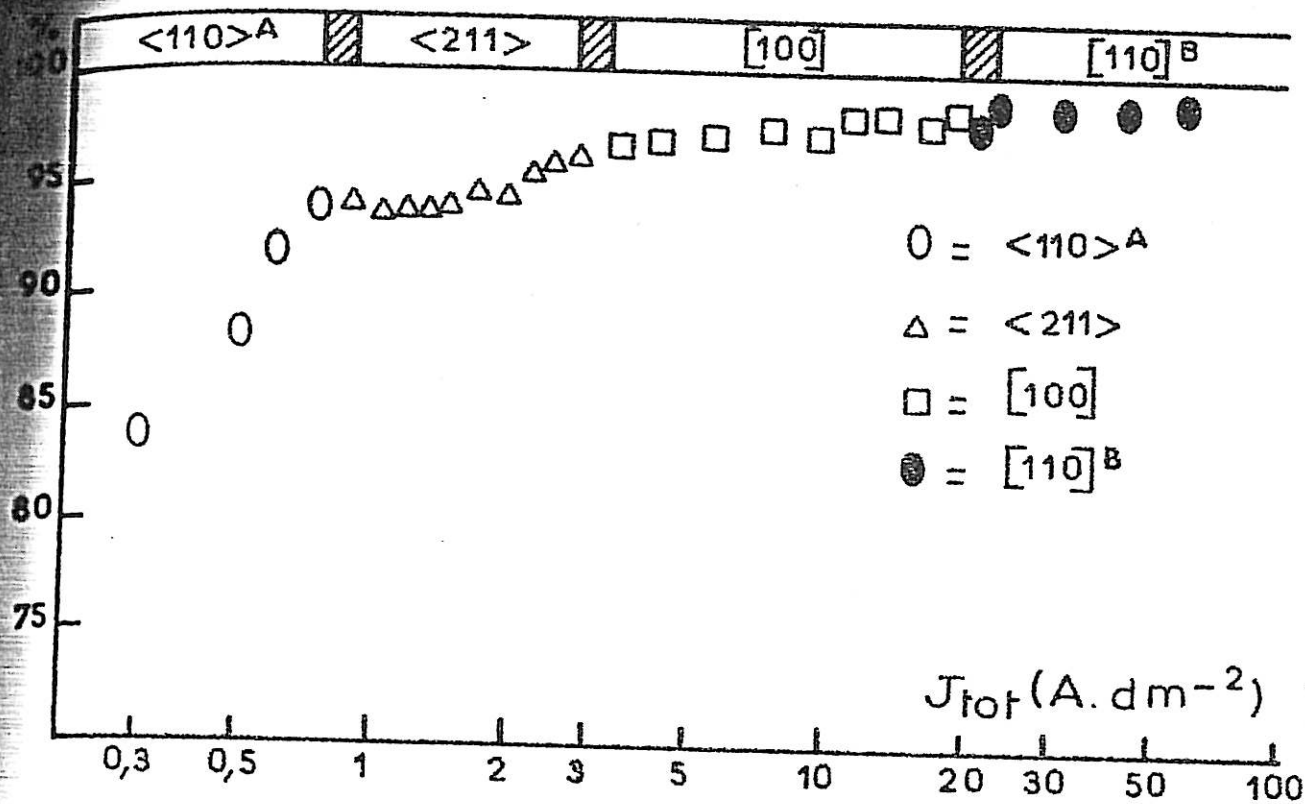


Fig. (III, 4) Rendement cathodique en nickel dans le cas des dépôts préparés à pH = 4.0.

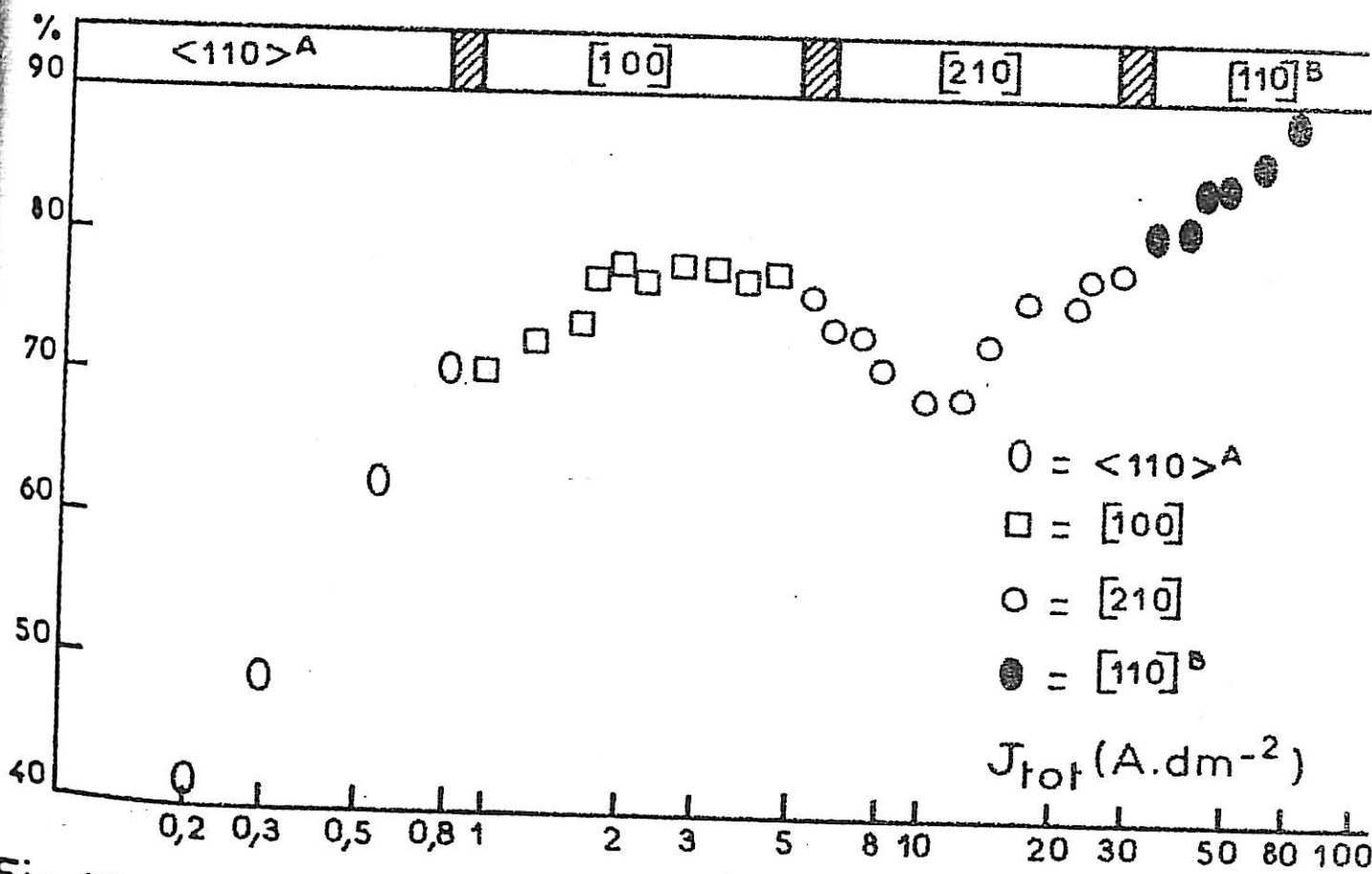


Fig. (III, 5) Rendement cathodique en nickel dans le cas des dépôts préparés à pH = 2.0.



avec la réaction principale de dépôt à l'intérieur même de ce domaine. Si tel est le cas, le rendement faradique exprimé en pourcentage du poids de nickel effectivement déposé par rapport à la quantité totale d'électricité ayant traversé la cellule doit être sensiblement inférieur à 100%. C'est effectivement ce que l'on constate sur les figures (III,4) et (III,5), où nous avons consigné les résultats de déterminations gravimétriques de rendement (S. POLYMERIS, 1980) effectuées respectivement à pH 4 et pH 2 dans les mêmes conditions expérimentales que les deux diagrammes précédents. La comparaison des deux groupes de mesures montre une nette dégradation lorsque le pH de la solution de Watts passe de 4 à 2, ce qui s'explique par l'importance accrue prise par la réduction cathodique de l'hydrogène dans les solutions acides. On notera également la prépondérance de cette même réaction aux plus faibles densités de courant (J. SALAUZE, 1956), soit dans le domaine de stabilité de la texture  $\langle 110 \rangle^A$  : dans une solution de Watts à pH 2 et avec un courant d'électrolyse de  $0,3 \text{ A/dm}^2$ , la moitié seulement de ce courant sert à décharger des ions  $\text{Ni}^{++}$  et à entretenir l'édification du réseau cristallin (à raison de  $5 \text{ \AA}$  par seconde d'épaisseur déposée), l'autre moitié correspond à la décharge de deux ions  $\text{H}^+$  pour un ion  $\text{Ni}^{++}$ . La surtension cathodique étant encore trop faible pour favoriser la recombinaison de tous les atomes H adsorbés suivie de la désorption de  $\text{H}_2$ , le destin de  $\text{H}_{\text{ads}}$  semble consister à inhiber largement la surface cathodique, ou à se combiner au nickel avec formation d'un hydrure (S. NAKAHARA, 1982), en attendant de pouvoir diffuser au sein du métal et/ou s'accumuler dans les joints de grains.

Lorsque la densité de courant croît, et avec elle la vitesse d'électrocristallisation du nickel, cet effet d'inhibition régresse par défaut d'ions  $\text{H}^+$  à l'interface et renouvellement plus rapide de la surface métallique : c'est la raison de l'augmentation rapide du rendement cathodique dans le domaine  $\langle 110 \rangle^A$  et, plus généralement, lorsque la densité de courant augmente. Cette tendance ne souffre qu'une seule exception, entre  $5$  et  $30 \text{ A.dm}^{-2}$  dans les solutions à pH 2, soit dans le domaine de stabilité de la texture

[210] qui correspond à un minimum nettement marqué du rendement. Il est vrai qu'alors on observe un important dégagement d'hydrogène gazeux, celui-ci se formant probablement par réduction directe de l'eau (L.B. HARRIS, 1973).

Sur le diagramme de la figure (III,4) on remarquera enfin un assez net tassement de rendement dans le domaine de la texture  $\langle 211 \rangle$  pour des densités de courant voisines de  $1,5 \text{ A.dm}^{-2}$ . Comme nous le verrons plus loin, il y a tout lieu de penser qu'à l'inhibition générale de la surface métallique par  $\text{H}_{\text{ads}}$  s'ajoute alors l'inhibition interfaciale due à la formation colloïdale d'hydroxyde  $\text{Ni(OH)}_2$ , particulièrement difficile à redissoudre du fait de la valeur élevée du pH du catholyte.

Cette brève discussion nous permet donc de conclure que l'électrocristallisation du nickel ne s'effectue jamais de manière libre vis-à-vis de la réaction concurrentielle de décharge cathodique de l'hydrogène. Diverses entités chimiques issues de cette réaction sont présentes à l'interface en permanence et susceptibles d'inhiber à divers titres les étapes de la réduction cathodique et/ou celles d'édification du réseau métallique.

L'examen des diagrammes de rendement permet à la fois de se faire une idée de l'importance des diverses formes que peut prendre la réaction d'hydrogène suivant les conditions de dépôt (pH de la solution, densité de courant) et d'établir un premier classement des textures suivant le degré d'inhibition de l'interface caractérisant ces mêmes conditions. On retiendra déjà que les textures [100] et [110]<sup>B</sup> correspondent aux rendements les plus élevés, tandis que la stabilisation des trois textures  $\langle 211 \rangle$ , [210] et surtout  $\langle 110 \rangle^A$  semble intervenir avec des rendements nettement plus médiocres. Par ailleurs nous montrerons au § (III, 1,6,5) que les très hauts rendements mesurés dans le domaine [110]<sup>B</sup> appellent quelques réserves par suite de l'éventualité d'importantes incorporations. C'est donc dans le domaine [100] que l'on trouve, avec un degré raisonnable de certitude, les rendements en nickel les plus forts.

### III,1,5 Influence de la température

En raison de l'effet qu'elle exerce sur de très nombreux paramètres de l'électrocristallisation (conductivité de l'électrolyte, viscosité cinématique, surtensions de décharge des ions  $\text{Ni}^{++}$  et  $\text{H}^+$ , diffusion superficielle des adions, etc.), il nous a paru indispensable d'étudier l'influence que pouvait avoir la température sur les domaines de stabilité des textures. Notre exploration s'est limitée à un intervalle assez restreint (30 à 60°C) pour éviter d'une part de faire précipiter l'acide borique, peu soluble à basse température, d'autre part une évaporation trop importante de la solution au-delà de 60°C.

Les résultats de cette étude (N. SPYRELLIS, 1979), conduite dans une solution de Watts à pH 1,5 constant, sont rassemblés sur le diagramme de la figure (III,6) en fonction de la densité de courant. Il en ressort que la température ne modifie pas la séquence d'apparition des textures à densité de courant croissante, par contre elle augmente notablement (dans un rapport de l'ordre de 7 sur tout l'intervalle) les valeurs de  $J_{\text{tot}}$  de transition d'une texture à l'autre, de même que la densité limite de courant au-delà de laquelle les dépôts cessent d'être cohérents. Pas de bouleversements donc dans ce diagramme, ni création de texture nouvelle, ni disparition, seul un effet général d'activation à peu près uniforme. On notera que cet effet se répercute également sur les extrêmes relatifs de rendement cathodique  $\rho_{\text{max}}$  et  $\rho_{\text{min}}$ , respectivement associés aux textures [100] et [210]. Les valeurs de ces extrêmes augmentent avec la température (de 57 à 83% pour  $\rho_{\text{max}}$ , de 53 à 75% pour  $\rho_{\text{min}}$ ) ce qui traduit une évolution du bilan des réactions cathodiques en faveur du dépôt de métal, donc au détriment des réactions d'hydrogène.

Le même effet d'activation a été signalé dans une étude de l'influence de la température sur les textures dans une solution de Watts à pH 4,5 (M. FROMENT, 1967; G. MAURIN, 1970).

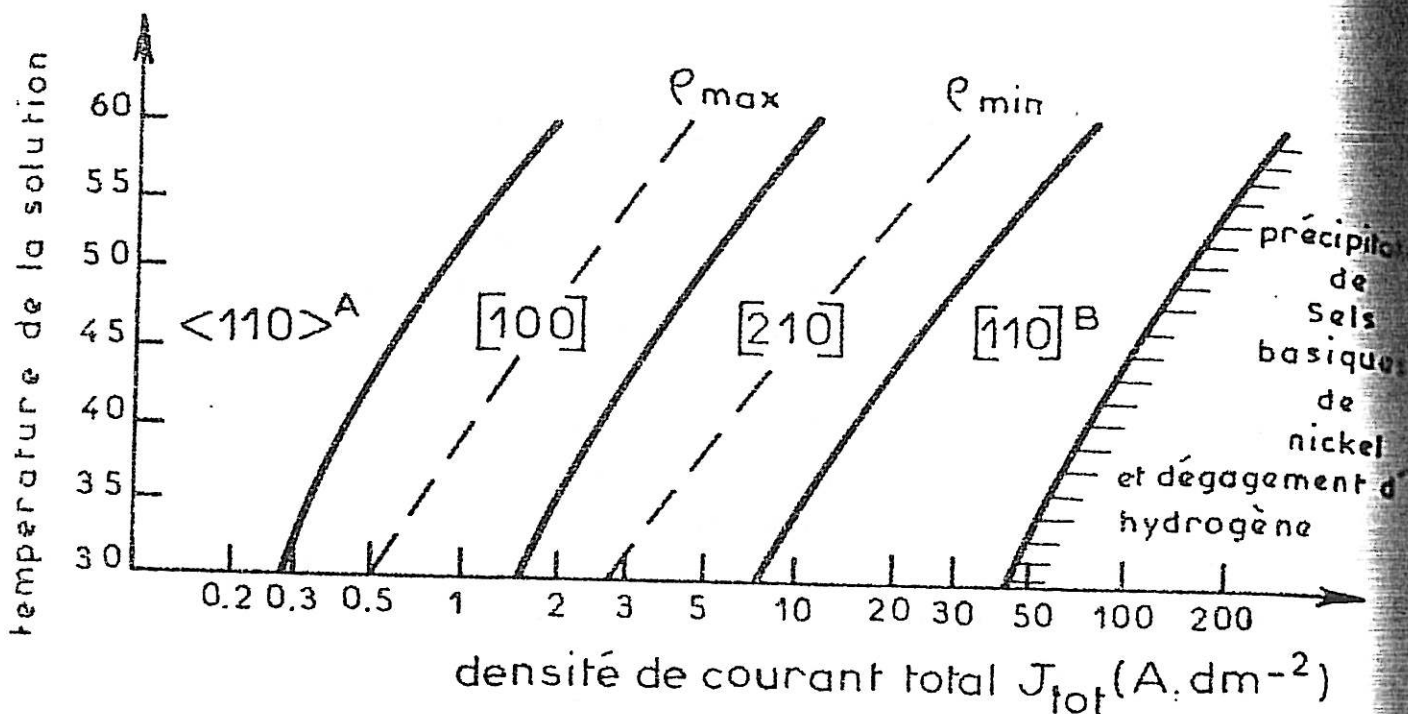


Fig.(III, 6) Evolution des textures en fonction de la température et de la densité de courant sur une cathode fixe en solution de Watts à pH 1,5. Les courbes  $\rho_{max}$  et  $\rho_{min}$  correspondent à des extrêmums relatifs du rendement cathodique.

Il a été démontré à cette occasion que si les transitions d'une texture à l'autre s'effectuent comme ici à des densités de courant d'autant plus grandes que la température est élevée, ces mêmes transitions interviennent pour des potentiels cathodiques constants, pourvu que l'on ait pris soin de les corriger du terme parasite de chute ohmique. A tous égards, il apparait donc que la température est un paramètre de peu d'influence sur les textures en regard de paramètres plus essentiels comme le potentiel cathodique, le pH et la composition de la solution, ou son agitation.

### III,1,6 Etude quantitative des cinq textures

Maintenant que nous avons dégagé les traits principaux dessinant l'influence des paramètres de l'électrolyse sur l'existence des différentes textures, voyons comment ces mêmes paramètres

jouent pour modifier les caractères structuraux de ces textures à l'intérieur de leur domaine d'existence. Pour cette étude, nous décrirons l'évolution des structures au moyen des données quantitatives tirées de la diffractométrie des rayons X telles que nous les avons définies plus haut (cf. II,2,1).

### III,1,6,1 Texture $\langle 110 \rangle^A$

Cette texture existe indépendamment du pH au plus faibles densités de courant (ou surtensions cathodiques) et correspond à un mode de cristallisation très lent (3 à 30 Å par seconde) dans des conditions d'inhibition sévère par l'hydrogène atomique adsorbé. Dans des solutions très acides (pH < 2) où l'interface est a priori moins encombrée d'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , la perfection est de l'ordre de 20 à 130, ce qui implique une orientation préférentielle moyennement dispersée ( $\sigma$  de 13° à 5° environ) autour de la direction moyenne de croissance. Les cristallites ont des dimensions de cohérence ("longueurs de fibre") plutôt faibles le long de cette direction, de 300 à 700 Å environ.

Aux pH moins acides s'ajoute l'inhibition interfaciale due à  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , d'où une perturbation plus importante des cristallites  $\langle 110 \rangle^A$  et l'apparition d'une composante additionnelle  $\langle 211 \rangle$  très dispersée. La perfection de  $\langle 110 \rangle^A$  diminue considérablement ( $Q_{110} < 10$ ), tandis que la dispersion s'accroît ( $\sigma > 18^\circ$ ). Pour ce qui est de la composante  $\langle 211 \rangle$ , on ne peut donner avec certitude des valeurs de dispersion du fait de difficultés particulières à cette orientation - dans l'exploitation quantitative des diagrammes de rayons X (J. AMBLARD, 1976). On retiendra que dans tous les dépôts de nickel présentant une composante double  $\langle 110 \rangle^A + \langle 211 \rangle$ , la perfection de la composante majoritaire  $\langle 110 \rangle^A$  est systématiquement plus grande que celle de la composante minoritaire  $\langle 211 \rangle$ .

### III,1,6,2 Texture $\langle 211 \rangle$

A l'inverse de l'orientation  $\langle 110 \rangle^A$  qui existe dans tout le domaine exploré de pH, la texture  $\langle 211 \rangle$  voit son existence



confinée aux pH les plus élevés et aux densités de courant encore faibles. Ce double caractère implique une inhibition moins importante par  $H_{ads}$ , du fait d'un renouvellement plus rapide de la surface cathodique (35 à 100 Å par seconde à pH 4,5 par exemple) et, en revanche, une inhibition interfaciale nettement marquée par la présence dans le catholyte d'hydroxyde colloïdal. Mais cette inhibition semble à tous égards moins sévère que la première puisque le rendement cathodique est nettement plus élevé (~92 à 95%), les fibres beaucoup plus longues (500 à  $10^4$  Å), les textures plus parfaites ( $Q_{211}$  varie de 50 à 300) et donc moins dispersées ( $\sigma_{211}$  varie de 8 à 3°) que dans le cas précédent.

Compte tenu de l'exiguïté du domaine  $\langle 211 \rangle$ , et surtout de ce que cette texture coexiste avec ses voisines (dans un domaine large avec  $\langle 110 \rangle^A$ , beaucoup plus étroit avec  $[100]$  au voisinage de la frontière  $\langle 211 \rangle / [100]$ ), il n'est guère possible de trouver une évolution significative de la perfection  $Q_{211}$  en fonction de la densité de courant. Par contre nous avons pu mettre en évidence une influence considérable du pH, et montrer de surcroît que la manière dont on fixe le pH de la solution est déterminante, non seulement pour la perfection de la texture  $\langle 211 \rangle$ , mais encore pour la définition même de son domaine d'existence (J. AMBLARD, 1977, 1978) : opérant à un potentiel cathodique constant (-810mv/ECS) correspondant à une densité de courant total  $J_{tot} = 1,8 \text{ A.dm}^{-2}$ , nous avons établi qu'en l'absence d'ions  $NH_4^+$ , une augmentation de pH de 2,5 à 4,2 (par électrolyse prolongée) entraîne une dégradation de la perfection  $Q_{211}$  de 310 à 205; par ailleurs si l'on opère à pH 4,5 constant, l'introduction d'ions  $NH_4^+$  exerce un effet analogue à une diminution de pH et entraîne donc une amélioration de  $Q_{211}$ , depuis 205 en l'absence de  $NH_4^+$  jusqu'à près de 370 lorsque les ions ammonium sont à saturation. En outre, l'absence d'ions  $NH_4^+$  dans les solutions à pH >2,5 se traduit par un élargissement très important du domaine d'existence de la texture  $\langle 211 \rangle$  au détriment de l'orientation  $[100]$ .

Nous avons pu interpréter ces résultats en comparant la position du domaine de stabilité de la texture  $\langle 211 \rangle$  dans notre

diagramme de référence (Fig.III,1) au domaine de stabilité thermodynamique de  $\text{Ni(OH)}_2$  sur le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système nickel-eau (M. POURBAIX, 1963) : à une double translation près, que nous expliquons par les conséquences cinétiques de la réduction cathodique des protons, il existe une remarquable coïncidence de ces deux domaines, ce qui nous permet d'attribuer la stabilité de la texture <211> à la présence permanente dans le catholyte de  $\text{Ni(OH)}_2$  (J. AMBLARD, 1978). Le rôle des ions  $\text{NH}_4^+$  consiste dès lors à faciliter la redissolution de cet hydroxyde, sans doute par formation de complexes amminés. Cependant si  $\text{Ni(OH)}_2$  semble ainsi nécessaire pour stabiliser le <211>, son rôle inhibiteur de la cristallisation explique qu'un excès d'hydroxyde altère la perfection de la texture, tandis qu'un excès d'ions  $\text{NH}_4^+$  l'améliore considérablement. Nous verrons ci-après qu'un excès d'hydroxyde peut même entraîner la disparition de la texture <211> au profit d'un mode de croissance beaucoup plus inhibé, lorsque les conditions d'électrolyse imposent un régime cathodique où prédominent les réactions de décharge de l'hydrogène.

### III,1,6,3 Texture [100]

Associée à des rendements faradiques nettement plus élevés que pour les textures voisines, la stabilisation de l'orientation préférentielle [100] témoigne d'un mode de cristallisation relativement moins perturbé par différentes espèces inhibitrices. Déjà le renouvellement accéléré de la surface cathodique du fait de vitesses de dépôt plus rapides (de 100 à 700 Å par seconde à pH 4,5 et 50°C par exemple) garantit une influence moindre de  $\text{H}_{\text{ads}}$  dont la formation est encore limitée par la diffusion des  $\text{H}^+$ . Ensuite, si d'aventure il se forme de l'hydroxyde au voisinage de l'interface, il sera redissous d'autant plus rapidement que le pH est acide et le potentiel très cathodique. Enfin nous nous proposons de montrer maintenant l'incompatibilité de la texture [100] avec l'hydrogène gazeux formé en abondance à la cathode dès que les conditions d'électrolyse permettent la réduction directe de l'eau, c'est-à-dire encore dans les solutions très acides et pour les surtensions cathodiques les plus élevées.

La grande étendue du domaine de stabilité de la texture [100] (voir le diagramme de référence de la Fig. III,1) nous a permis d'étudier l'évolution de la perfection et de la dispersion angulaire de cette orientation préférentielle dans tout son domaine d'existence. Pour des raisons de technique radiocristallographique, liées à l'importante fraction en volume de cristallites en position de macle, c'est ici l'écart-type  $\sigma_{100}$  qui représente au mieux la qualité de la texture. C'est donc ce paramètre dont nous suivrons les variations en fonction de la densité de courant et du pH.

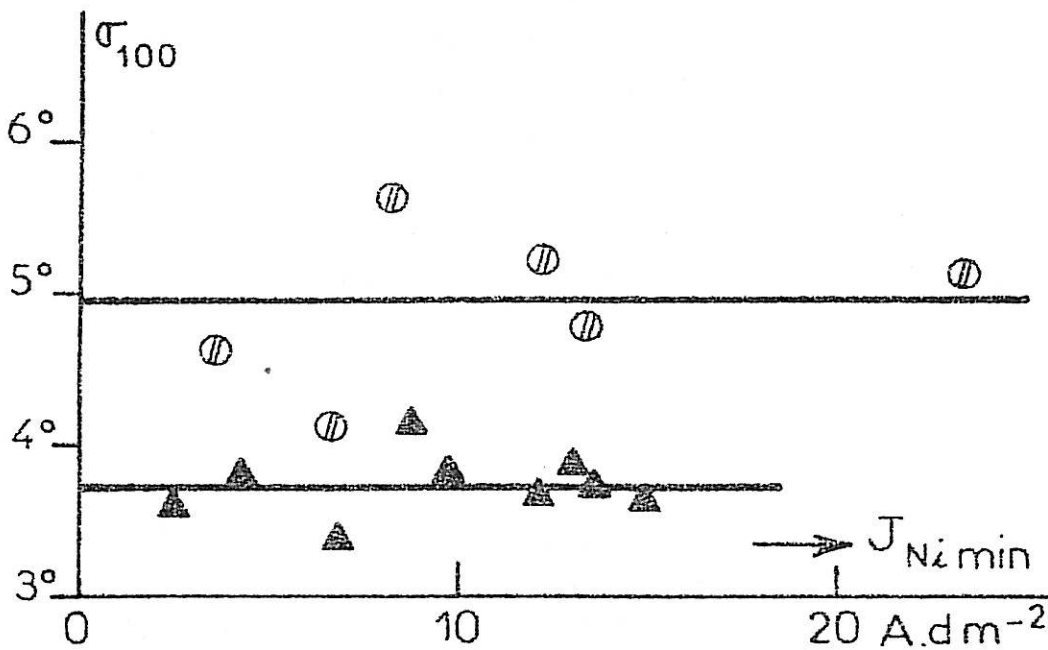


Fig. (III, 7) Evolution de la dispersion de la texture [100] en fonction de la densité de courant, à pH 4,5 (▲) et pH 3 (⊙).

Le diagramme de la Fig (III,7) démontre que la densité de courant (ou le potentiel cathodique) exerce très peu d'influence sur la finesse de la texture à pH 4,5 : les valeurs trouvées fluctuent d'environ 10% autour d'une moyenne de 3,7°. Par ailleurs,

l'étude de la fraction désorientée de ces dépôts donne des valeurs de  $t_{désor}$  faibles ( $< 10\%$ ), avec une tendance à l'augmentation vers les plus grandes vitesses de cristallisation. Ce résultat peut s'expliquer par une incorporation plus importante de produits basiques dans le dépôt au voisinage de la limite en courant du diagramme. Enfin tous ces dépôts contiennent un important volume de macles [221], avec un "degré d'orientation de macle" de l'ordre de 40 (J. AMBLARD, 1976, 1977). Par contre, le même diagramme montre une nette influence du pH, dans le sens d'une dégradation de la texture [100] si l'on compare les résultats à pH 4,5 et pH 3 : dans ce dernier cas les valeurs de  $\sigma_{100}$  fluctuent de 15% autour d'une moyenne de  $4,9^\circ$ . Quant aux valeurs de  $t_{désor}$ , elles atteignent 20% aux plus forts courants. La dégradation se répercute également sur la perfection  $Q_{100}$ , qui d'une moyenne de 185 à pH 4,5 passe à 100 à pH 3.

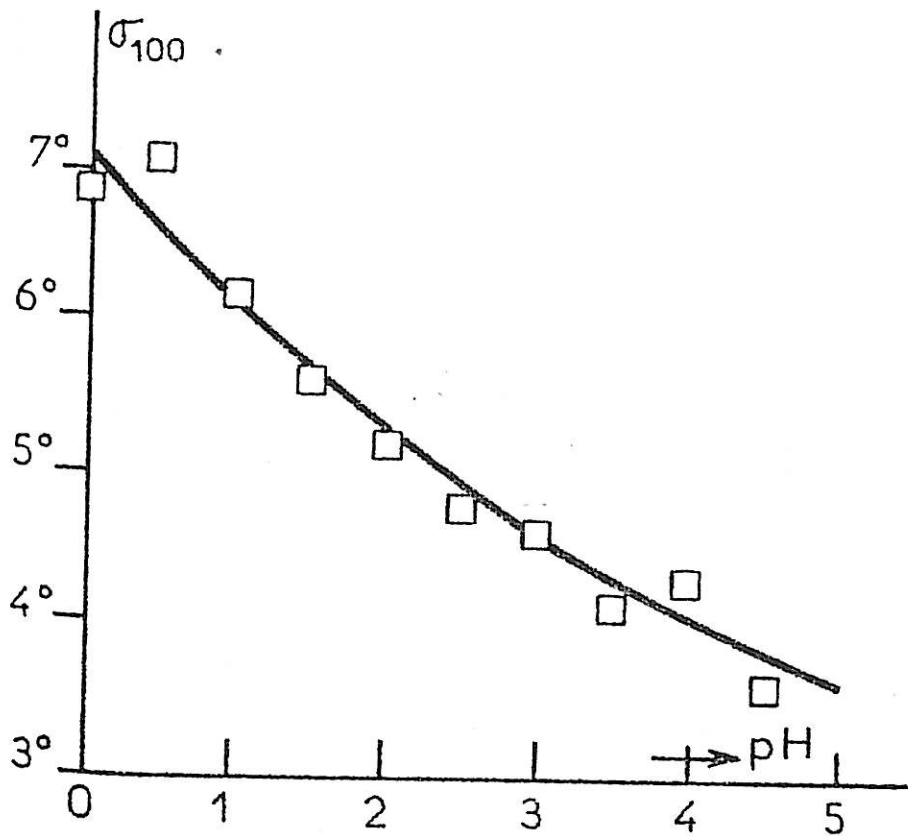


Fig.(III, 8) Evolution de la dispersion de la texture [100] en fonction du pH à potentiel cathodique constant = -900mV/E.C.S.

Nous avons mis en évidence cet effet néfaste du pH de manière encore plus nette en étudiant une série complète de dépôts préparés à potentiel cathodique constant ( $\approx -900$  mV/ECS), à tous les pH compris entre 4,5 et 0. Les résultats consignés sur la Fig. (III,8) prouvent qu'une acidification de l'électrolyte s'accompagne d'une dispersion de la texture (de  $3,5^\circ$  à  $7^\circ$  environ), tandis que la perfection  $Q_{100}$  varie de 200 à 50. Dans le même temps l'étude de l'élargissement de la raie (400) montre que les fibres ont des longueurs de cohérence de plus en plus réduites : de plus de  $10^4 \text{ \AA}$  à pH 4,5 on passe à des valeurs voisines de  $500 \text{ \AA}$  à pH 0.

Au total, c'est donc bien le pH de la solution qui paraît être le facteur décisif pour définir la perfection de la texture [100], et c'est bien l'hydrogène gazeux formé de plus en plus abondamment à la cathode (c'est la réaction d'électrode majoritaire dans les solutions à  $\text{pH} \leq 1,5$ ) qui représente l'espèce inhibitrice responsable de la dégradation de cette texture dans les électrolytes très acides. L'incompatibilité de l'hydrogène avec la texture [100] se vérifie encore en modifiant les conditions hydrodynamiques : la rotation rapide de la cathode élimine efficacement l'hydrogène gazeux qui s'y trouve formé; au contraire sur une cathode fixe la texture [100] disparaît au profit de [210] à n'importe quel pH inférieur à 2 (M. FROMENT, 1967; G. MAURIN, 1970).

#### III,1,6,4 Texture [210]

Cette orientation préférentielle s'oppose par plus d'un trait à la précédente. Elle existe tout d'abord dans un domaine restreint confiné aux pH les plus faibles ( $\leq 2,5$ ), aux potentiels très cathodiques ( $\leq -900$  mV/ECS) et donc aux densités de courant les plus élevées. Le très net minimum de rendement faradique que nous avons montré devoir lui être associé (Figs. III,5 et 6) témoigne de ce qu'une réaction secondaire d'électrode, ailleurs plus discrète, prend dans ces conditions d'électrolyse une importance prépondérante. Du fait de l'intense dégagement d'hydrogène alors observé, les premiers auteurs ayant signalé cette texture (B.C. BANERJEE, 1959; A.K.N. REDDY, 1963) ont rattaché son existence à une inhibition importante de l'électrocristallisation du nickel.

par l'hydrogène adsorbé sous forme atomique  $H_{ads}$ . Cependant les considérations cinétiques développées plus haut inclinent plutôt à penser qu'il s'agit d'une forme moléculaire : pour un pH constant, le flux de diffusion des protons à l'interface est constant, tandis que le recouvrement superficiel par l'hydrogène sitôt déchargé diminue au fur et à mesure que la densité de courant - et donc la vitesse de croissance du réseau métallique - augmentent. Or les textures de type [210] se forment rapidement (170 à 600 Å par seconde dans tout le domaine de stabilité à 50°C), avec des vitesses du même ordre de grandeur que pour la texture [100]. Par suite l'inhibition due à l'espèce  $H_{ads}$  est sensiblement la même pour [100] et [210] et peut-être même moindre (à pH constant) pour cette dernière texture. La chute de rendement cathodique ne peut donc s'expliquer que par un dégagement plus intense d'hydrogène gazeux, celui-ci ne résultant pas de la recombinaison (lente) de deux  $H_{ads}$ , mais d'un mécanisme différent, tel que celui proposé au § (III,1,3).

L'hydrogène sous forme moléculaire semble non seulement un facteur nécessaire à l'existence de la texture [210], mais encore un facteur favorable pour la perfection de cette texture : nous avons vérifié que toutes les conditions conduisant à un dégagement d'hydrogène plus intense (et aussi par voie de conséquence à un rendement faradique plus médiocre) tendent à augmenter  $Q_{210}$ . C'est le cas d'une acidification de l'électrolyte, de l'introduction en solution d'ions  $NH_4^+$ , d'une augmentation de  $J_{tot}$  (J. AMBLARD, 1977), d'un abaissement de la température, enfin d'une réduction de la vitesse  $\Omega$  de rotation de la cathode (J. AMBLARD, 1977a).

L'étude quantitative fournit des valeurs de  $Q_{210}$  comprises entre 30 et 200, bien que la dispersion  $\sigma_{210}$  soit beaucoup plus faible (2 à 5°) que dans les autres cas. Ceci provient de ce qu'un important volume des cristallites, souvent de l'ordre de 50%, apparaît comme statistiquement désorienté. Les fibres ont des longueurs de cohérence très réduites, de 350 à 650 Å en moyenne. On notera enfin une importante composante [542],

décelable sur les figures de pôles (420), et correspondant aux nombreuses macles de croissance. Nous verrons au chapitre suivant comment la microscopie électronique permet de rendre compte de l'ensemble de ces résultats.

### III, 1, 6,5 Texture [110]<sup>B</sup>

Le caractère très marginal de cette dernière orientation préférentielle rend son étude particulièrement délicate. Sa proximité de la limite en courant au-delà de laquelle on n'obtient plus de dépôt métallique explique que les dépôts [110]<sup>B</sup> sont le plus souvent inhomogènes, écaillés ou porteurs d'excroissances dendritiques. La présence de ces dernières renforce l'hypothèse déjà avancée que la stabilité de cette texture exige un contrôle diffusionnel de l'électrocristallisation par le flux à l'interface des ions  $Ni^{++}$ . Par ailleurs, ces dendrites constituent une source de turbulences pour le régime hydrodynamique qui devient dès lors difficile à contrôler. La température de l'électrolyte est elle aussi mal définie par suite de l'important effet Joule qui s'y produit aux grandes densités de courant. Enfin l'intense dégagement d'hydrogène que l'on observe dans tout le domaine contribue pour bonne part à l'irréproductibilité générale des résultats.

Il est illusoire dans ces conditions de tenter une étude quantitative précise de l'évolution de la perfection de la texture; aussi nous bornerons-nous à indiquer des tendances. L'étude en fonction de la température ne permet pas de conclure à une influence décisive, non plus qu'en fonction de la densité de courant ou du pH. Il semble cependant que la texture soit plutôt meilleure pour des électrolytes assez acides et des densités de courant intermédiaires entre la limite inférieure correspondant à la frontière avec la texture voisine-[100] ou [210] - et la limite supérieure correspondant à la formation de sels basiques. Au voisinage de celle-ci les textures sont très mal définies, les dépôts paraissant le plus souvent quasiment désorientés. Cet effet

doit être attribué à l'incorporation de sels basiques dans le dépôt (A. BRENNER, 1952) par suite de la trop grande vitesse de cristallisation (quelques  $10^3 \text{ \AA}$  par seconde). On devra donc se garder de conclure, après examen des courbes de rendement des Figs (III,4) et (III,5), que les très hautes valeurs mesurées dans le domaine  $[110]^B$  traduisent une quelconque évolution du processus cathodique favorable au nickel métallique, puisqu'aussi bien ces valeurs (déterminées par gravimétrie) peuvent inclure de semblables incorporations.

Le seul paramètre véritablement déterminant pour la perfection est aussi celui qui commande l'existence de la texture  $[110]^B$ , à savoir l'agitation de l'électrolyte. Avec une cathode tournant à 1200 tours par minute les valeurs de  $Q_{110}$  sont typiquement de l'ordre de 35 à 200. Elles s'améliorent nettement lorsque la vitesse de rotation diminue et peuvent atteindre jusqu'à 800 (soit une dispersion de  $2^\circ$ ) pour une électrode fixe (J. AMBLARD, 1971).

### III,2 MODIFICATIONS DE COMPOSITION

#### III,2,1 Addition de diols aliphatiques insaturés

Nous ne ferons que rappeler brièvement les principales conclusions d'une étude systématique des modifications de textures induites par addition à la solution de Watts à  $50^\circ\text{C}$  de quantités contrôlées d'inhibiteurs organiques connus pour leurs effets brillanteur et nivelant : il s'agit du butyne-2 diol-1,4 qui comporte une triple liaison  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , et de son homologue éthylénique le butène - 2diol-1,4 (isomère *cis*). On trouvera plus de détails concernant l'action de ces composés dans nos publications antérieures (N. SPYRELLIS, 1974; J. AMBLARD, 1976; J. AMBLARD, 1977b).



III,2,1,1 Butyne-diol

Partant de l'état de référence résumé par la Fig(III,8) et introduisant un paramètre supplémentaire (la concentration de l'inhibiteur), nous avons fixé le pH de travail à une valeur moyenne de 4,3 et examiné les conséquences sur les textures de la perturbation apportée par l'introduction de butyne-diol à des concentrations croissantes. Les résultats sont consignés sur le diagramme de texture de la Fig(III,9) en fonction de la densité de courant partiel  $J_{Ni\ min}$  et de la concentration initiale de l'adjuvant.

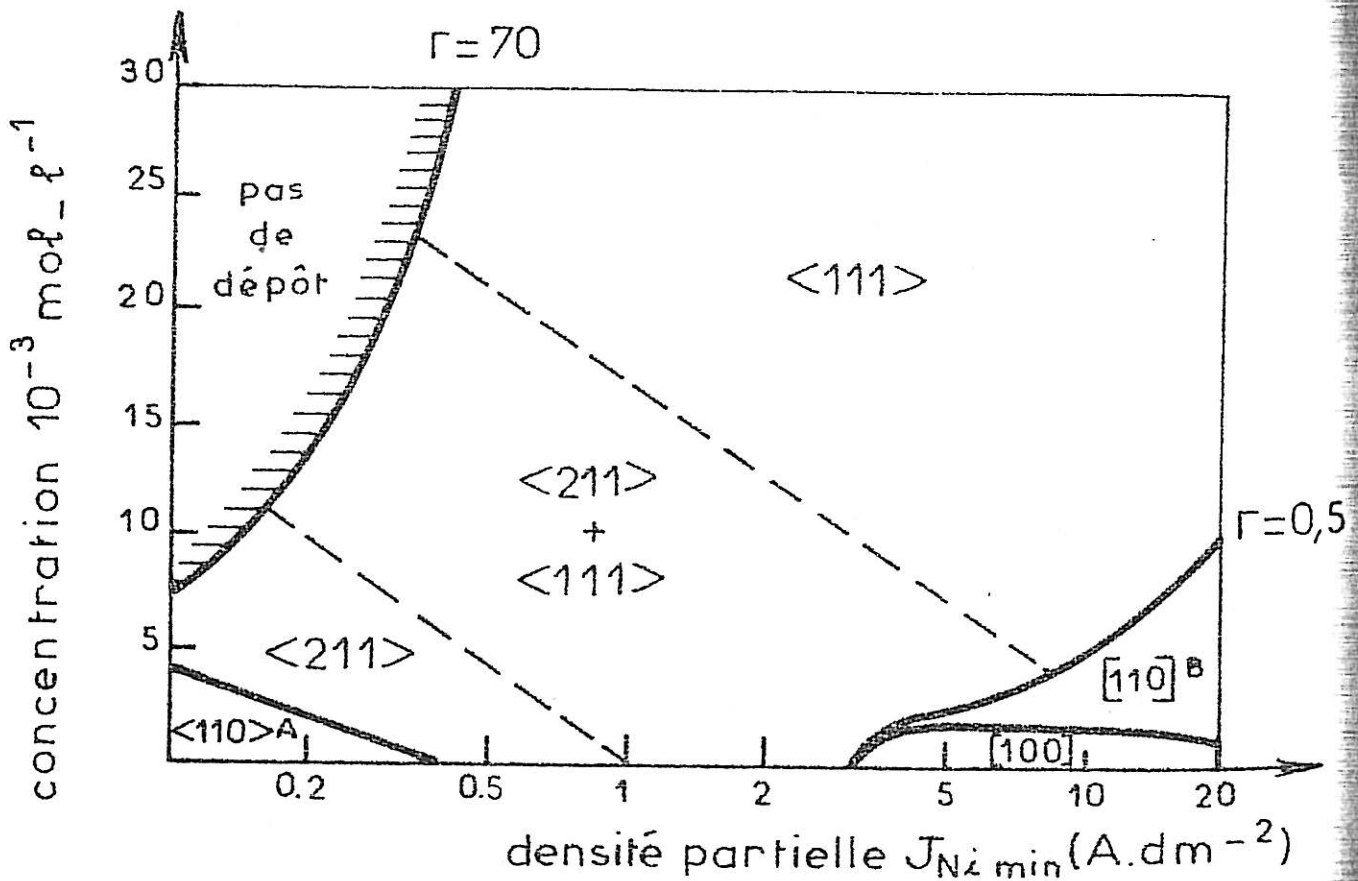


Fig.(III,9) Diagramme de textures en présence de butyne-2 diol-1,4 à pH=4,3.

On retiendra de ce diagramme assez complexe que le butyne-diol exerce un effet considérable sur les textures dès les plus faibles concentrations. On notera la disparition très rapide des textures  $\langle 110 \rangle^A$  et  $[100]$ , l'apparition éphémère vers les hautes densités de courant de la texture  $[110]^B$ , la stabilité exceptionnelle de la texture  $\langle 211 \rangle$  dans une grande partie du diagramme, enfin l'apparition d'une nouvelle texture d'axe  $\langle 111 \rangle$ , d'abord comme composante minoritaire dans une texture complexe  $\langle 211 + 111 \rangle$ , puis comme composante unique aux concentrations les plus élevées et aux potentiels les plus cathodiques ( $\leq -1100\text{mV/ECS}$ ).

Nous avons complété cette étude par un examen systématique des variations du pH de la solution occasionnées par chaque dépôt en présence de butyne-diol. Tout comme en absence de cet adjuvant, on observe régulièrement une tendance à l'alcalinisation de la solution, mais qui prend cette fois des proportions dramatiques puisqu'il n'est pas rare de devoir réajuster (par additions de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré) plusieurs fois le pH en cours de dépôt pour le maintenir dans des limites acceptables. La tendance est d'autant plus marquée que le dépôt est long (basses valeurs de  $J_{\text{Nimin}}$ ) et la concentration de butyne-diol élevée : nous l'avons caractérisée par la vitesse d'évolution, exprimée en  $10^{-4}$  unité pH par minute de dépôt. Cette vitesse reste typiquement de l'ordre de quelques  $10^{-4} \text{ upH.mn}^{-1}$  en solution de Watts à pH 4,5 et concentration nulle d'adjuvant; elle peut atteindre des valeurs cent fois plus élevées avec 30 millimoles par litre d'additif organique.

Sachant par ailleurs que le rendement diminue considérablement en présence de butyne-diol (E. RAUB, 1964), que ce diol est consommé au cours du processus cathodique sans toutefois s'incorporer au dépôt métallique (J. MATULIS, 1972) et qu'il subit à l'interface une saturation de sa triple liaison (G.T. ROGERS, 1966) il ne reste qu'à conclure que cette saturation résulte d'une réaction rapide d'hydrogénation dans laquelle le nickel joue le rôle d'un catalyseur. Les propriétés nivelantes du butyne-diol impliquent que sa concentration à l'interface soit très réduite devant

sa concentration en solution; il ne saurait donc être tenu pour responsable direct de l'inhibition considérable que sa présence en solution provoque. Tout laisse au contraire penser que cette inhibition est de type *secondaire* au sens de H. FISCHER (1972) : déplaçant le bilan des réactions cathodiques en faveur de la décharge des  $H^+$  au détriment de celle des  $Ni^{++}$  (E. RAUB, 1964; O. GALDIKIENE, 1970), le butyne-diol entraîne la formation accélérée d'hydroxyde à l'interface par alcalinisation accrue du catholyte et c'est cet hydroxyde, lent à redissoudre, qui va gouverner les caractéristiques structurales du dépôt de nickel.

La stabilisation de la texture  $\langle 211 \rangle$  par le butyne-diol est compatible avec l'hypothèse avancée au §(III,1,6,2) d'une inhibition spécifique de l'interface par  $Ni(OH)_2$ . Disposant cette fois d'un domaine d'existence plus large, nous avons pu étudier l'évolution de la perfection  $Q_{211}$  en fonction de  $J_{Ni\ min}$  et de la concentration de butyne-diol, et montrer que le facteur ici déterminant est le rapport  $\Gamma = \frac{C}{J_{Ni\ min}}$  ou "concentration dynamique" de l'adjuvant. Ce résultat ne fait que traduire l'aspect cinétique de l'inhibition, d'autant plus sévère que la surface cathodique se renouvelle moins rapidement. Le même facteur  $\Gamma$  est responsable de la dégradation progressive des textures  $[100]$  et  $[110]^B$  (dispersion des textures, longueurs de fibres de plus en plus réduites), puis de leur remplacement par les modes de croissance  $\langle 211 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ , enfin de l'existence d'une limite (pour  $\Gamma = 70 \cdot 10^{-3} M \cdot A^{-1} dm^{-1}$ ) au-delà de laquelle le dépôt de nickel cesse d'être cohérent.

La seule exception à cette dégradation générale est représentée par la texture  $\langle 111 \rangle$  qui est d'autant plus parfaite que la valeur de  $\Gamma$  est grande. Cette nouvelle texture n'existe que dans des conditions extrêmement sévères d'inhibition, ainsi qu'en témoignent les rendements très faibles ( $\leq 20\%$ ) et les très grandes vitesses de variation du pH (quelques  $10^{-2}$  unités pH par minute) mesurés dans tout le domaine. Les cristallites  $\langle 111 \rangle$  ont des dimensions de cohérence très réduites ( $= 160 \text{ \AA}$ ) et contiennent de nombreuses macles obliques introduisant une composante additionnelle  $[511]$ . L'orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$  n'a été signalée qu'une seule fois dans les dépôts de nickel très minces obtenus à

partir d'un électrolyte au sulfamate (S.K. VERMA, 1971) alors que les dépôts plus épais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales développent une orientation [100]. Il est donc très probable que le mode de croissance  $\langle 111 \rangle$  soit particulièrement lent et d'ordinaire rapidement supplanté par d'autres modes plus rapides. Inversement, si les conditions d'électrolyse entraînent un ralentissement, voire un blocage, de ces modes plus rapides, seul pourra subsister le mode de croissance  $\langle 111 \rangle$ .

Examinons maintenant comment agit le butyne-diol dans des solutions plus acides. Le diagramme de la Fig(III,10) résume l'étude d'une quarantaine de dépôts préparés avec des concentrations croissantes d'inhibiteur à partir d'une solution de Watts à pH 1,5. Ce diagramme présente beaucoup d'analogie avec le précédent en ce que les modes de croissance rapides, ici [100] et [210], sont très vite remplacés par la texture  $\langle 110 \rangle^A$  dès que la concentration dynamique dépasse une valeur de  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ . Notons que cette valeur est environ deux fois plus élevée que

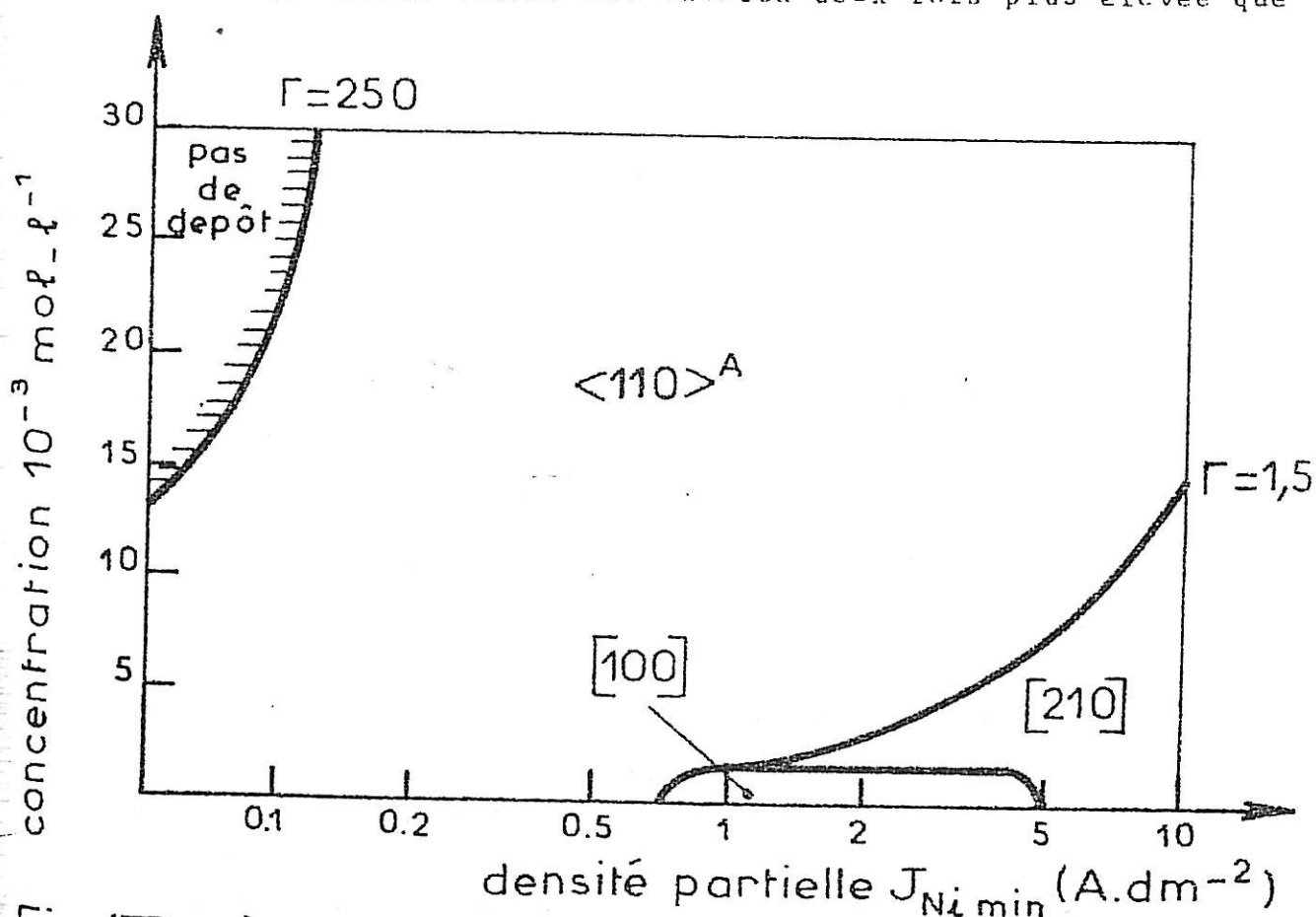


Fig.(III,10) Diagramme de textures en présence de butyne-2 diol-1,4 à pH = 1,5.

modes rapides [100] et [110]<sup>B</sup>, ce qui implique une perturbation moindre en solution plus acide. Mais on doit rattacher ce résultat au fait que le butyne-diol est instable en milieu acide et subit alors une réduction des deux fonctions alcools (G.T. ROGERS, 1966), ce qui équivaut à une diminution apparente de sa concentration en solution. La même remarque vaut pour la limite de cohérence des dépôts qui exige ici 3 à 4 fois plus d'inhibiteur qu'à pH 4,3.

On notera l'absence sur ce diagramme des orientations <211> et <111> stabilisées par le butyne-diol dans la solution de Watts à pH 4,3. Ceci nous confirme dans l'idée que ces deux textures n'existent qu'en présence d'une inhibition de l'interface par l'hydroxyde, trop rapidement redissous dans la solution à pH 1,5. Si toutefois on laisse le pH évoluer spontanément jusqu'à une valeur de 2, on retrouve la texture <111> (N. SPYRELLIS, 1974).

Remarquons enfin le caractère extrêmement perturbé du mode de croissance <110><sup>A</sup> qui s'impose dans la plus grande partie du diagramme de la Fig(III,10) : les dépôts correspondants sont obtenus avec des rendements cathodiques extrêmement faibles (<20% dans tous les cas) et des vitesses de cristallisation très réduites.

### III,2,1,2 cis-butène-diol

Nous avons déjà souligné l'intérêt d'étudier l'activité propre à ce diol éthylénique, compte tenu de sa formation probable lors de l'hydrogénation catalytique du butyne diol.

Le diagramme de la figure(III,11) résulte de l'analyse détaillée d'une cinquantaine de dépôts préparés, en présence de butène-diol, à partir d'une solution de Watts à pH 4,5. Ce diagramme montre que la texture [100] est, comme dans les deux cas précédents, rapidement remplacée par des modes de croissance plus inhibée, ici <110><sup>A</sup> et <211>. Des problèmes déjà signalés de détection, particulier à la texture <211>, font qu'il n'est pas possi-

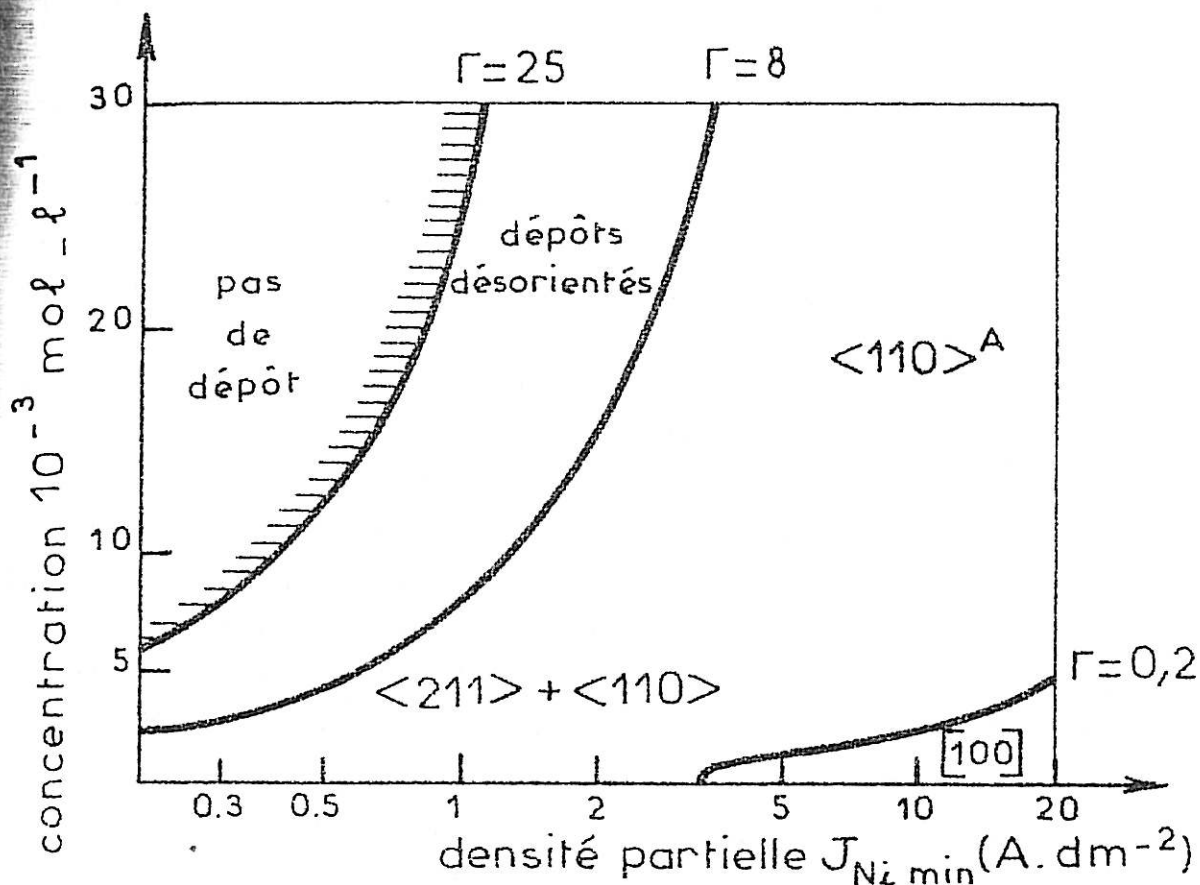


Fig.(III,11) Diagramme de textures en présence de *cis* butène - 2 diol - 1,4 à pH=4.5.

ble de dire si cette composante de texture existe dans tout le diagramme lorsqu'elle est trop dispersée : à perfection égale, il est treize fois plus facile d'identifier une texture  $\langle 110 \rangle$  qu'une texture  $\langle 211 \rangle$  (J. AMBLARD, 1976, 1977b). C'est pourquoi nous n'avons pas voulu tracer de frontière entre le domaine où existe sûrement une texture double  $\langle 211 \rangle + \langle 110 \rangle^A$  et celui où seule la composante  $\langle 110 \rangle^A$  est détectable.

Comme dans le cas du butyne-diol, c'est le paramètre  $p$  qui règle la transition des textures  $[100] \rightarrow \langle 211 \rangle + \langle 110 \rangle^A$ , la perfection de la composante  $\langle 110 \rangle^A$  dans tout son domaine d'existence, enfin la limite de cohérence des dépôts. Ce fait n'est guère étonnant dans la mesure où, à l'instar de son homologue acétylénique, le butène-diol se comporte comme un agent nivelant (H. BROWN, 1972). Ce qui est plus remarquable est qu'il suffit d'environ trois fois moins de butène-diol qu'il ne fallait de butyne-diol pour provoquer le même type de transition. Ce pouvoir perturbateur accru du butène-diol se répercute également sur les caractéristiques structurales de toute une frange de dépôts obtenus à des valeurs de  $F$  comprises entre 8 et  $25 \cdot 10^{-3} \text{ M.A}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  : ces dépôts formés de cristallites de dimensions très réduites ( $\approx 50 \text{ \AA}$ ) ont corrélativement des textures très dispersées (en pratique indécélables) mais que nous pouvons par continuité supposer être des textures  $\langle 110 \rangle^A$  avec des écarts-types  $\sigma_{110}$  plus grands que  $20^\circ$ .

L'étude des variations du pH et du rendement cathodique montre que le butène-diol se comporte d'une manière identique au butyne-diol, à cela près qu'il est à cet égard nettement moins actif : ainsi s'explique-t-on que l'alcalinisation du catholyte n'entraîne pas ici la formation de suffisamment d'hydroxyde pour stabiliser l'orientation  $\langle 111 \rangle$ . Au total, c'est avec le diagramme de la Fig(III,10) que se compare le mieux celui de la Fig(III, 11) : lorsque l'hydrogénation des deux diols est facile et rapide (parce que réclamant peu d'hydrogène, ou parce que le pH est suffisamment acide) tous deux stabilisent la texture  $\langle 110 \rangle^A$ .

### III,2,2 Addition de benzène sulfonate de sodium

Pour la résumer de manière brutale, l'action des diols insaturés revient donc à une exaltation des réactions secondaires d'électrode liées à la décharge de l'hydrogène, accompagnée d'une disparition rapide de la texture  $[100]$  et des modes de croissance rapide  $[110]^B$  et  $[210]$ . La perturbation est d'autant plus sensible que l'électrocristallisation est lente. L'étude comparative

du benzène sulfonate de sodium va maintenant nous conduire à de conclusions strictement opposées : stabilisation de la texture [100] , augmentation du rendement en nickel, pas d'évolution du pH en cours d'électrolyse, enfin perturbation d'autant plus marquée que l'électrocristallisation est rapide.

Le diagramme de textures de la Fig(III,12) montre qu'introduit dans une solution de Watts à pH 4,5, il suffit de millimoles par litre de benzène sulfonate de sodium pour faire disparaître toute autre texture que [100] . On notera l'existence

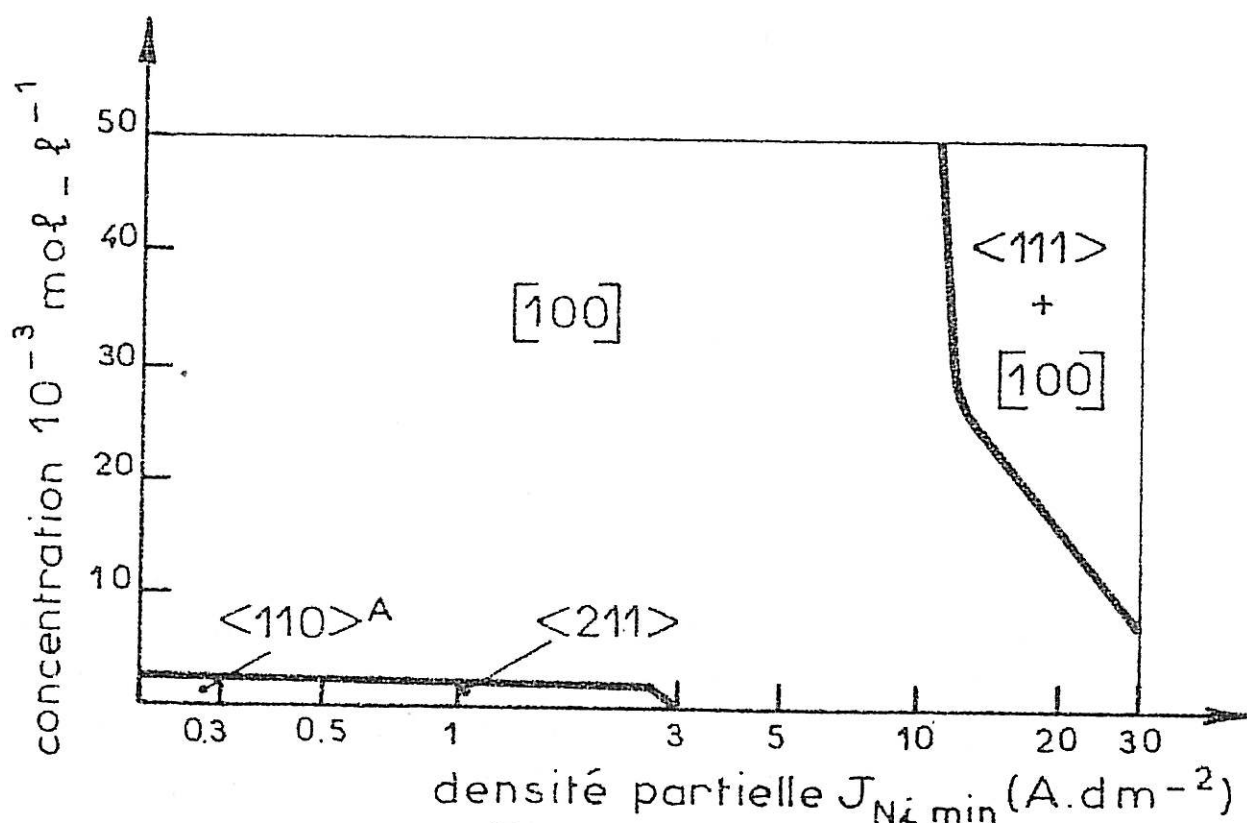


Fig.(III,12) Diagramme de textures en présence de benzène sulfonate de sodium à pH=4.5.

d'un domaine marginal (concentrations très élevées, potentiels très cathodiques) où la composante [100] subsiste en concurrence avec une composante <111> majoritaire. L'expérience montre que c'est aussi le seul domaine où l'on observe une variation importante du pH pendant le dépôt, très probablement par suite d'une



hydrogénation du cycle benzénique. On mesure alors des vitesses de variation dix fois plus élevées qu'en l'absence d'adjuvant (J. AMBLARD, 1976). Mis à part ce domaine, on observe des vitesses de variation du pH quasi nulles, en tout cas bien inférieures à ce qu'elles étaient sans benzène sulfonate. On constate en outre que le rendement cathodique loin de chuter comme c'était le cas avec le butène-diol et surtout le butyne-diol, est plutôt meilleur qu'en solution de Watts pure. Tout semble donc indiquer que le blocage partiel de l'électrode dont est responsable le composé sulfoné aromatique (R. WIART, 1968) intervient dans la compétition de décharge cathodique des ions  $Ni^{++}$  et  $H^+$  plutôt au détriment de ces derniers. On ne manquera pas de relier cette conclusion au fait que les composés arylsulfonés n'augmentent pas la densité des dislocations dans les dépôts de nickel (M. FROMENT, 1964) et que leur présence s'accompagne même d'une réduction des tensions internes (R.J. KENDRICK, 1963; I. DUBSKY, 1970).

La remarquable stabilité de la texture [100] dans de telles conditions permet l'étude quantitative de l'évolution de sa perfection en fonction des deux paramètres  $J_{Ni\ min}$  et concentration C de l'adjuvant. L'utilisation du paramètre  $\Gamma$  défini à propos des diols insaturés est ici de peu de secours puisque l'expérience montre que, dès que  $\Gamma$  dépasse une valeur minimale assurant un recouvrement suffisant ( $\Gamma = 10^{-3} M.A^{-1}.dm^{-1}$ ), les résultats ne dépendent plus du recouvrement dynamique, pas plus d'ailleurs que de la concentration du benzène sulfonate en solution : une corrélation empirique, fondée sur l'étude de dépôts préparés dans des conditions extrêmement disparates, montre que le produit  $Q_{100}\sqrt{J_{Ni\ min}}$  reste sensiblement constant tandis que C varie d'un facteur 50 et  $\Gamma$  de plus de 200. Ce résultat prouve que la perturbation apportée par le benzène sulfonate à l'électrocristallisation du nickel dépend uniquement de la densité de courant partiel  $J_{Ni\ min}$ , c'est-à-dire en dernier ressort de la vitesse d'édification du réseau métallique. C'est effectivement aux densités de courant les plus élevées que l'on trouve les textures [100] les plus dispersées ( $\sigma_{100} \sim 15^\circ$ ), donc les moins parfaites ( $Q_{100} < 7$ ), et les longueurs de fibres cohérentes les plus réduites ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ).

Ces résultats concordent avec l'image que l'on peut se faire du comportement cathodique des arylsulfonates d'après la littérature : l'action inhibitrice du benzène sulfonate n'est pas contrôlée par l'étape de transport (R. WIART, 1968); il ne s'agit donc pas d'un nivelant. Cela implique que les réactions subies par ce composé postérieurement à l'étape de transport sont des processus lents. Le benzène sulfonate s'adsorbe grâce à l'interaction des électrons  $\pi$  du cycle aromatique avec la surface de nickel puis subit une hydrogénéolyse de la liaison C-S (H. BROWN, 1968; I. DUBSKY, 1970), suivie d'une désorption du cycle aromatique (stabilisé par résonance) tandis que le reste sulfoné est réduit cathodiquement jusqu'à la formation de sulfures (H. BROWN, 1972). Au cours de cette réaction le soufre passe donc du degré d'oxydation +6 à -2. C'est la lenteur de cette réduction, combinée avec la grande affinité du nickel pour le soufre qui explique les importantes incorporations mesurées alors dans les dépôts (R. J. KENDRICK, 1963). On a pu mettre en évidence que ces incorporations de soufre s'effectuent surtout le long des rangées réticulaires les plus denses [110] (M. FROMENT, 1969).

Le processus ainsi schématisé vaut tant que le potentiel cathodique reste insuffisant pour que le cycle aromatique subisse une hydrogénation catalytique selon les mêmes réactions que lorsque s'agissant des diols aliphatiques insaturés. Dès que l'hydrogénation devient sensible, on observe concurremment l'apparition de la texture <111>, une dérive du pH en cours de dépôt et une chute du rendement cathodique. On retiendra donc que dans les conditions usuelles (densités de courant moyennes ou faibles, concentrations modérées) le benzène sulfonate exerce une perturbation profondément différente de celle qu'entraîne l'addition à la solution de Watts de diols aliphatiques insaturés, alors qu'une certaine analogie de comportement se dessine lorsque les deux types d'adjuvants subissent un destin semblable au cours du processus cathodique.

III,2,3 Solution de chlorure pur

Terminons ce recensement des textures en examinant que les cinq textures identifiées dans les dépôts en solution Watts deviennent lorsque la composition se résume au seul chlorure,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , utilisé à la même concentration (1,22 M) que se trouvait le nickel dans tous les cas précédents.

Le diagramme de la Fig(III,13) montre que, dans ces conditions, les seules textures stables sont  $\langle 110 \rangle^A$  et  $\langle 211 \rangle$ , la transition entre ces deux modes de croissance intervenant pour un potentiel cathodique voisin de  $-700\text{mV}/\text{ECS}$ , alors que la même transition en solution de Watts nécessitait un surcroît de surtension cathodique d'environ  $100\text{mV}$ . Il existe donc un effet général d'activation en milieu chlorure, effet que l'on retrouve également sur les courbes de polarisation (M. JOUSSELIN, 1981). Cet effet provient pour partie de ce que les ions  $\text{Ni}^{++}$  ont une activité plus grande en milieu chlorure qu'en milieu sulfate (E. RAUPE, 1967), mais aussi de ce que les ions  $\text{Cl}^-$  peuvent participer à

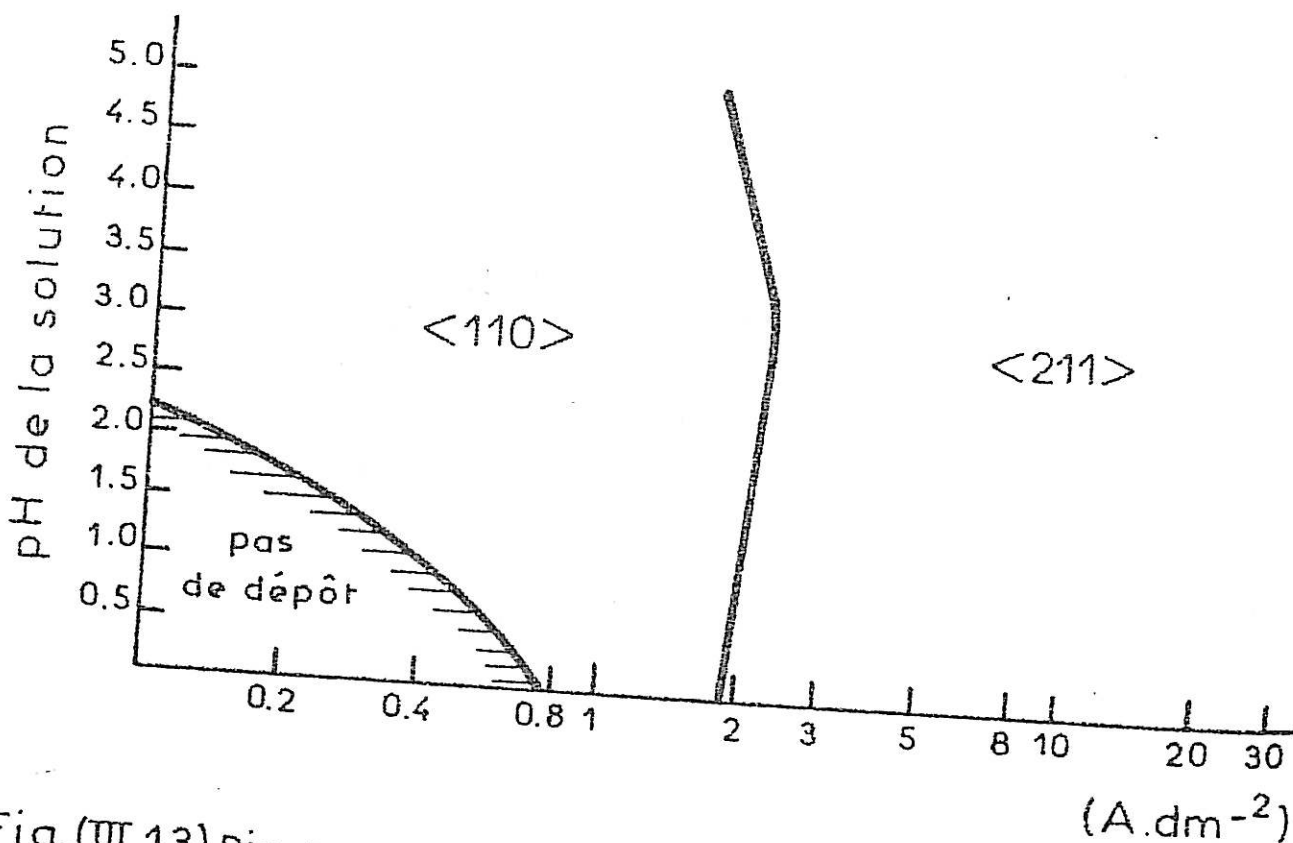
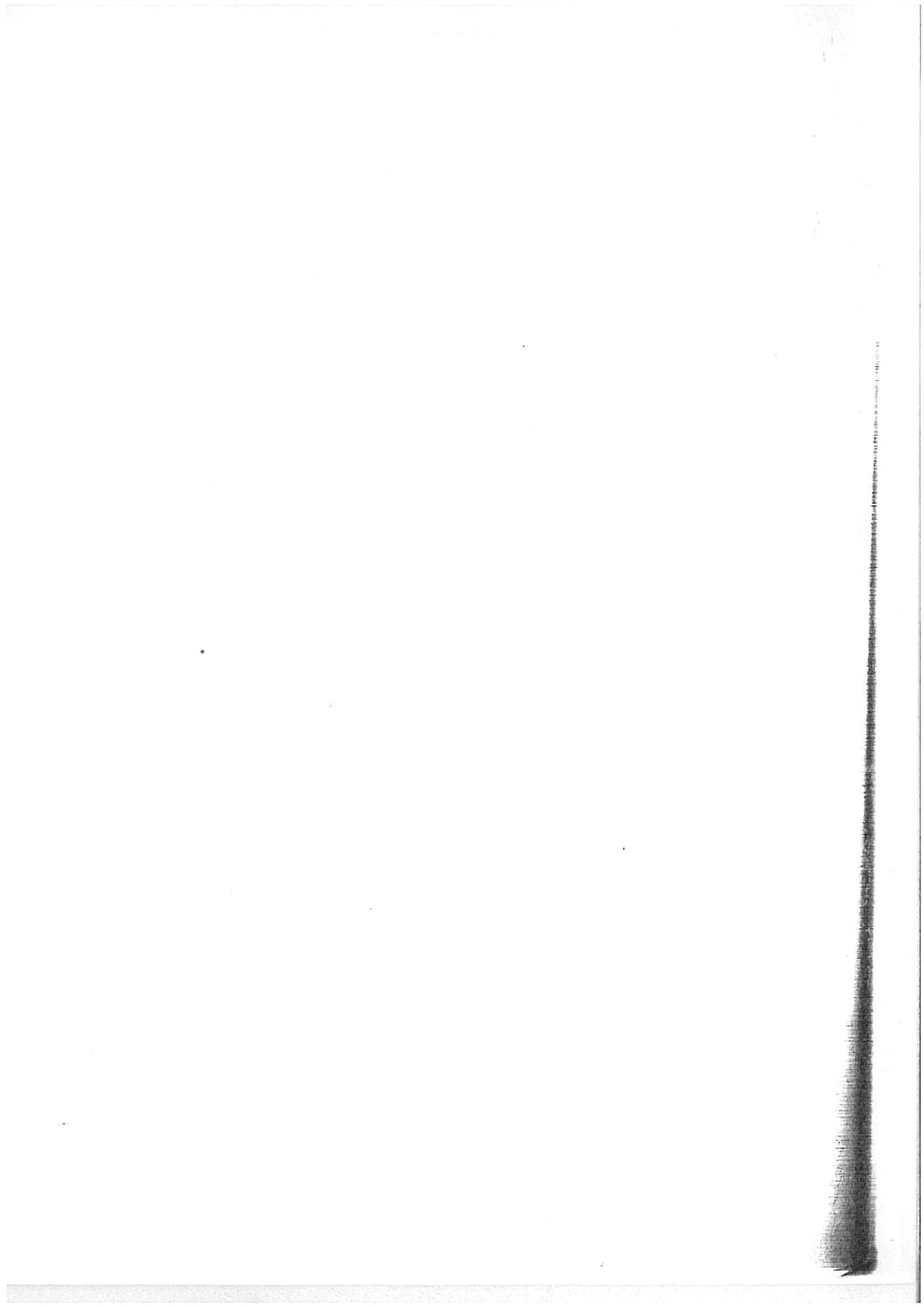


Fig.(III,13) Diagramme de textures dans une solution de chlorure de nickel 1.22M à  $50^\circ\text{C}$ .

l'atmosphère de coordination de  $Ni^{++}$ , sous forme d'ions complexes type  $[Ni(H_2O)_5Cl]^+$  (J. CHEVALET, 1973), et augmenter par suite de la plus grande déformabilité de ces ions la vitesse des échanges ioniques (E.H. LYONS Jr, 1954; R. PIONTELLI, 1966).

Pour ce qui est des textures, nos résultats confirment ceux d'une étude déjà ancienne (B.C. BANERJEE, 1959), à ceci près qu'était alors signalée également une composante [210], d'autant plus importante que l'électrolyte était dilué, sa température basse, son pH très acide et que la densité de courant était élevée. Mais on notera surtout l'absence dans tous ces résultats de la texture [100], dont la stabilisation semble donc exiger la présence d'ions sulfate en solution. On notera également l'extension considérable du domaine <211>, qui occupe ici toute la partie droite du diagramme, quel que soit le pH de l'électrolyte. Ce résultat est à relier au fait que l'hydroxyde de nickel précipite de manière précoce en milieu chlorure du fait de la grande activité des ions  $Ni^{++}$  (A. KNÖDLER, 1970). On attribue également à la présence dans le catholyte de composés basiques finement dispersés les hautes valeurs de dureté et de contraintes internes mesurées dans les dépôts en chlorure (D.J. EVANS, 1958), de même que la plus grande fréquence d'incorporations d'éléments étrangers (R.D. SRIVASTAVA, 1964).



C H A P I T R E     I V

ETUDE STRUCTURALE DETAILLEE DES CRISTALLITES POUR

CHACUNE DES TEXTURES



## INTRODUCTION

Au terme de la phase d'exploration radiocristallographique menée dans le chapitre précédent, nous disposons d'un ensemble de données structurales globales qui peut se résumer comme suit :

. identification de cinq directions possibles d'orientation préférentielle pour les dépôts de nickel dans les conditions d'électrolyse les plus diverses. L'une de ces directions, à savoir  $[110]$ , se répète pour des vitesses de cristallisation soit très lentes, soit très rapides.

. établissement, sous forme de diagrammes de textures, d'une corrélation étroite entre ces différentes orientations préférentielles et les paramètres électrochimiques qui en gouvernent la stabilité. La discussion que nous avons amorcée lors de la mise en relief des paramètres les plus décisifs à cet égard (composition et pH de l'électrolyte, vitesse de dépôt, agitation) aboutit à l'idée que le paramètre le plus crucial semble être la composition du catholyte. Faute cependant de pouvoir la déterminer de manière précise, nous avons dû nous contenter d'en évaluer les variations, à partir de la composition - elle, bien déterminée - des différentes espèces en solution, et des réactions les plus probables que ces espèces subissent à l'interface.

. évolution de la perfection de chaque texture à l'intérieur de son domaine d'existence. Cette étude nous a permis de fixer les conditions optimales conduisant aux textures les mieux définies telles que nous les avons indiquées dans le tableau (II, 1).

. évaluation du volume des cristallites du dépôt engagés dans une orientation préférentielle donnée. Si l'on excepte le cas de la texture  $[210]$  que nous examinerons plus en détail au §(IV,5), la règle générale semble être que la texture est un phénomène de masse intéressant la quasi-totalité des cristallites qui se trouvent, soit engagés dans la composante  $[hkl]$  principale



étudiée, soit dans une composante [H K L] déduite de la préparation par maillage. Une très faible fraction du volume reste dans les cas désorientée, de 5 à 20% selon les cas, témoignant de la permanence d'une nucléation probablement isotrope s'exerçant en concurrence avec l'entretien de la croissance des cristallites engagés dans la texture considérée.

. . .

Pour précieuses qu'elles soient, ces informations n'apportent aucune précision quant à la forme exacte des cristallites dont les dépôts de nickel sont constitués, pas plus qu'elles ne renseignent sur la nature des éléments structuraux responsables de la propagation de la croissance. Compte tenu des dimensions plutôt réduites des cristallites, de l'ordre du micron pour les dépôts préparés à partir de solutions exemptes d'adjuvant organique, souvent beaucoup moins en présence d'adjuvant, c'est par les techniques de la microscopie électronique que l'on peut espérer acquérir les informations structurales qui nous manquent.

Utilisées de façon systématique depuis près d'une vingtaine d'années dans ce laboratoire, ces techniques ont déjà permis de reconnaître qu'à chaque orientation préférentielle particulière sont associés un microrelief typique et une structure intragranulaire spécifique (I. EPELBOIN, 1969; G. MAURIN, 1970). Ce très important résultat est lourd de conséquence puisqu'il confirme déjà l'idée, plus ou moins implicite au départ des deux grandes théories des textures (nucléation bidimensionnelle, sélection géométrique), selon laquelle les mêmes types de cristallites se conservent d'une texture à l'autre, différant seulement par leur orientation. Si une telle idée se révèle être fautive, c'est le concept même de texture qui est à réviser : dire que chaque texture est constituée de cristallites d'un type différent possédant un mécanisme de croissance particulier pose en effet

problème de cristallogénèse, ainsi que celui de la nécessaire compétition s'exerçant entre individus cristallins différents, soit au niveau de la nucléation, soit en cours de croissance.

Une étude très récente, menée en parallèle avec ce travail, montre que sur un substrat de carbone vitreux n'induisant aucune épitaxie, les germes tridimensionnels de nickel ne manifestent aucune orientation préférentielle. Bien au contraire, par suite de maclages répétés au cours de la croissance, chaque cristallite tend à former un édifice polycristallin désorienté de forme globalement hémisphérique et ceci avant même l'étape de coalescence (E. TREVISAN-PIKACZ, 1981). Ceci prouve que la texture des dépôts épais ne s'organise pas au niveau de la nucléation et qu'elle doit donc résulter d'une *compétition de croissance* s'exerçant entre les divers types de cristallites une fois ceux-ci coalescés (J. AMBLARD, 1982a).

Le pas qui reste à franchir vers la compréhension du phénomène de texture se situe donc dorénavant dans une description aussi précise que possible de cette compétition de croissance dans les diverses conditions où celle-ci trouve à s'exercer. L'intérêt semble à ce stade évident de pouvoir disposer d'informations structurales dans l'épaisseur du dépôt, ce qui justifie la mise au point de la méthode de préparation de lames minces verticales que nous avons présentée au §(II,2,2). L'objet du présent chapitre consiste à rassembler, texture par texture, l'ensemble des informations que cette méthode nous a permis d'acquérir, dans trois directions principales d'investigation :

. une phase d'identification des textures les mieux formées pour nous permettre de reconnaître chacune d'elles et tenter de comprendre son mécanisme d'entretien en régime stationnaire de croissance.

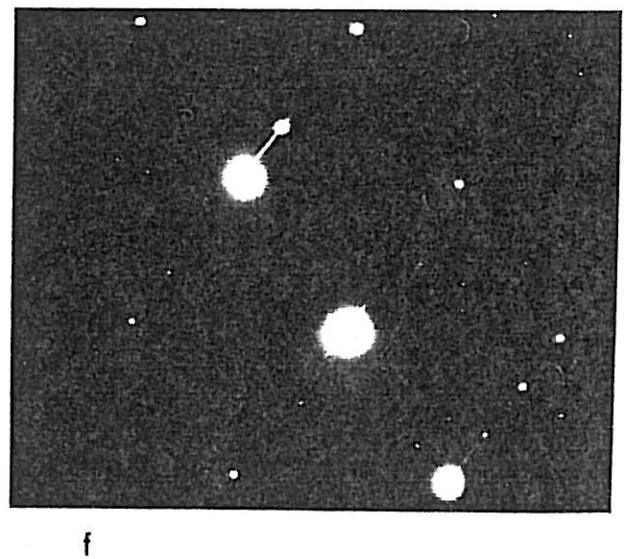
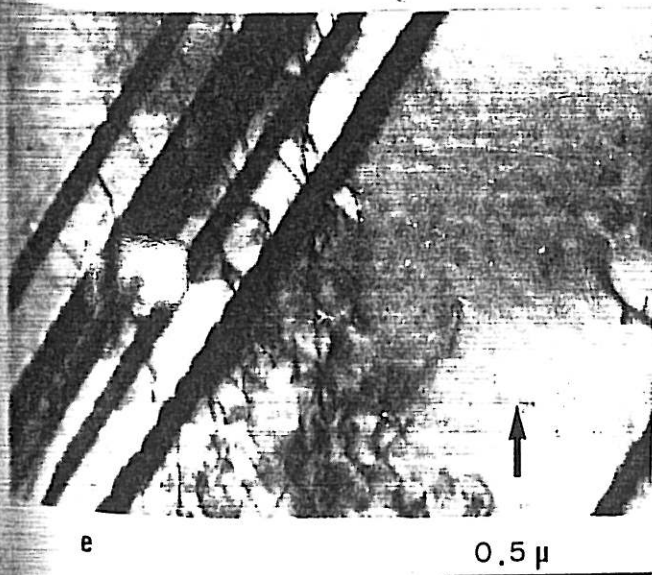
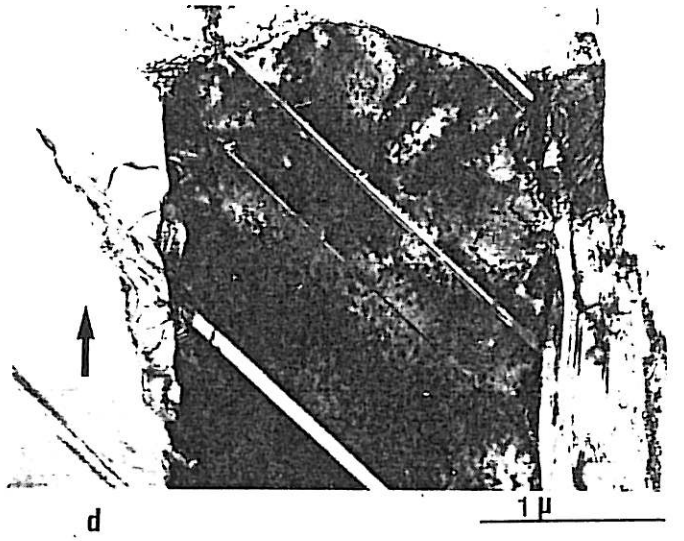
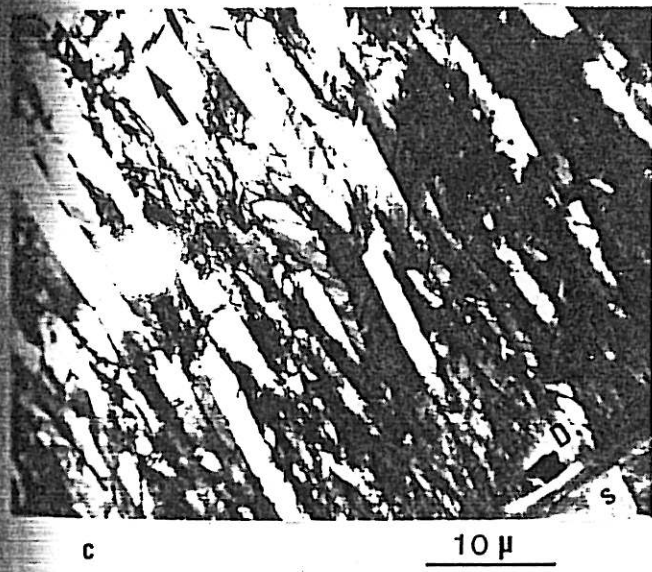
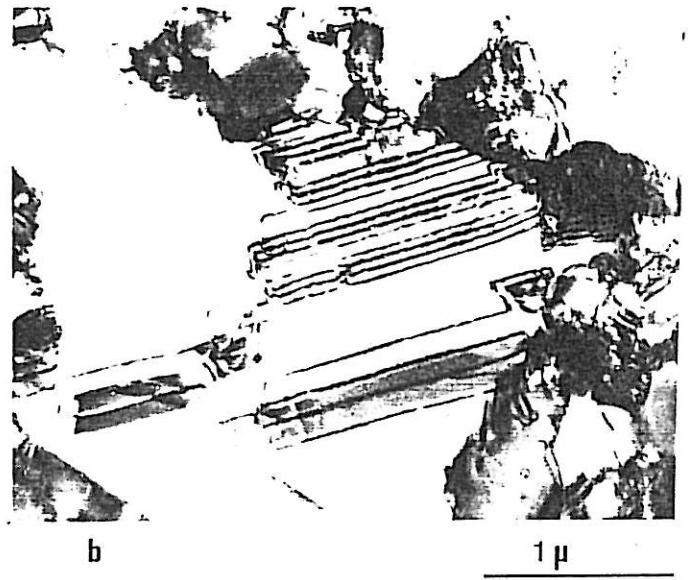
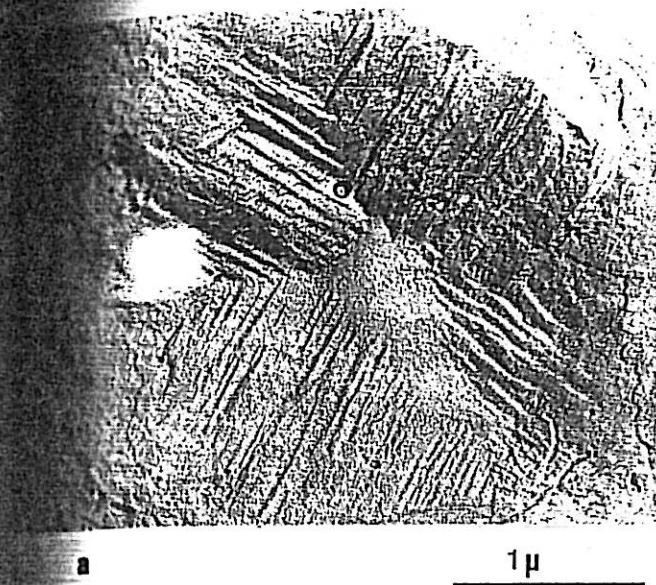
. une phase de perturbation de cet état stationnaire par addition, en cours de dépôt, de composés organiques comme le butyne-diol et le benzène sulfonate de sodium dont nous connaissons bien l'effet sur les textures.

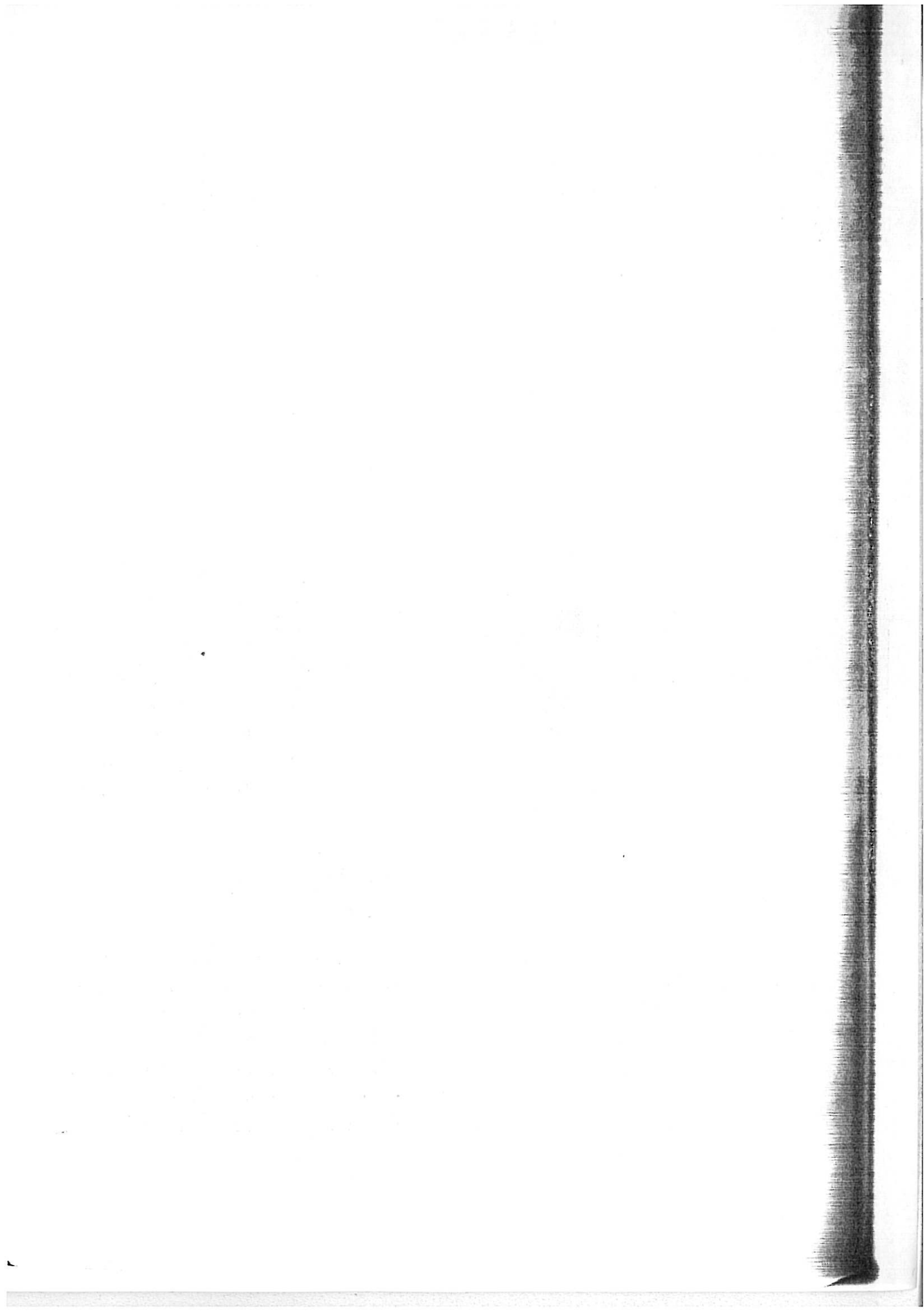
- PLANCHE 1 -

MODE DE CROISSANCE [100]

- a - Aspect de la surface observée par réplique de carbone.
- b - Structure interne. (lame mince horizontale).
- c - Coupe verticale d'un dépôt [100] . Vue générale.
- d - Coupe verticale d'un grain [100] . On distingue les macles obliques.
- e - Coupe verticale mettant en évidence des inclusions dans la structure d'un grain [100] .
- f - Cliché de diffraction électronique correspondant à la micrographie d.

PLANCHE 1





. enfin une phase d'épitaixie où, par le choix d'un substrat orienté, lui-même texturé, nous retarderons au maximum l'établissement du régime stationnaire de croissance. On peut attendre de cette dernière étude deux types de renseignements structuraux montrant, d'une part comment une orientation préférentielle s'altère dans des conditions d'électrolyse qui lui sont défavorables, d'autre part par quels événements structuraux (renucléation, maclage) s'effectue le passage à la nouvelle texture imposée.

#### IV,1 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE [100]

. Il s'agit sans conteste de la texture la mieux étudiée jusqu'ici, sans doute parce qu'elle correspond à des dépôts doués de bonnes propriétés mécaniques, présentant peu d'incorporations, souvent préparés dans des conditions d'électrolyse où le rendement cathodique est proche de 100%, par exemple en solution de Watts à pH voisin de 4 et pour des densités de courant moyennes (5 à 20 A.dm<sup>-2</sup> à 50°C).

##### IV,1,1 Caractéristiques générales

Les micrographies a et b de la planche I sont typiques des descriptions classiques données jusqu'ici de la morphologie superficielle (réplique de carbone la) et de la structure interne (lame mince horizontale lb) des cristallites [100] (M. FROMENT, 1968; G. MAURIN, 1970). Une coupe verticale, telle que celle présentée en 1c, embrassant les 50 microns d'un dépôt depuis son substrat S jusqu'au dépôt d'épaississement E, permet de parachever la description.

Les dépôts [100], après une très courte phase d'épita-  
xie sur le substrat de Ni écroui, sont constitués de fibres lon-  
gues (plusieurs dizaines de microns) dont le diamètre augmente,  
d'abord rapidement, puis très lentement, avec l'épaisseur, jusqu'à  
des valeurs de quelques microns en régime stationnaire. Ces fibres  
contiennent de nombreuses macles très inclinées sur l'horizontale  
(c'est encore plus clair dans la coupe verticale plus détaillée 1  
et la microdiffraction associée 1f) et une importante densité de  
dislocations, évaluée à  $10^9$  par  $\text{cm}^2$  (M. FROMENT, 1964). C'est très  
probablement cette haute fréquence de défauts structuraux qui est  
à l'origine de l'écart important entre les longueurs de fibres,  
telles qu'on peut les évaluer sur les micrographies de type 1c, et  
les longueurs cohérentes évaluées par diffractométrie de rayons X  
de l'ordre de  $10^4 \text{ \AA}$  dans le cas considéré.

Les fibres se terminent par des pyramides à base carrée  
(1a) dont les faces, inclinées d'au maximum  $40^\circ$  sur l'horizonta-  
le, sont formées d'empilement de plateaux inclinés. Si l'on admet  
que la surface du dépôt est constituée de plans réticulaires den-  
ses, il s'agit ici selon toute probabilité de combinaisons de  
plans de type {100} et de type {111}. Seule en effet la présence  
de plans de ce dernier type dans le faciès du dépôt en train de  
croître permet de comprendre la formation de macles par un pro-  
cessus de germination bidimensionnelle en position défectueuse  
(S. NAKAHARA, 1981). Notons au passage que le défaut d'empilement  
nécessaire pour initier une macle de croissance se produit d'au-  
tant plus facilement que la surtension est élevée et que la cris-  
tallisation s'effectue en présence d'adsorbats étrangers (R. KERN,  
1960), deux conditions toujours satisfaites dans le cas des dé-  
pôts que nous étudions.

Les plans (111) limitant les domaines en position de  
macle font un angle de  $54,7^\circ$  avec l'horizontale; il faut donc sup-  
poser la présence de plans (100) dans le faciès, de façon que la  
pente moyenne des pyramides reste inférieure à  $40^\circ$ . La figure (IV,  
1) présente un modèle, sans doute idéalisé, de la morphologie  
superficielle des fibres [100].

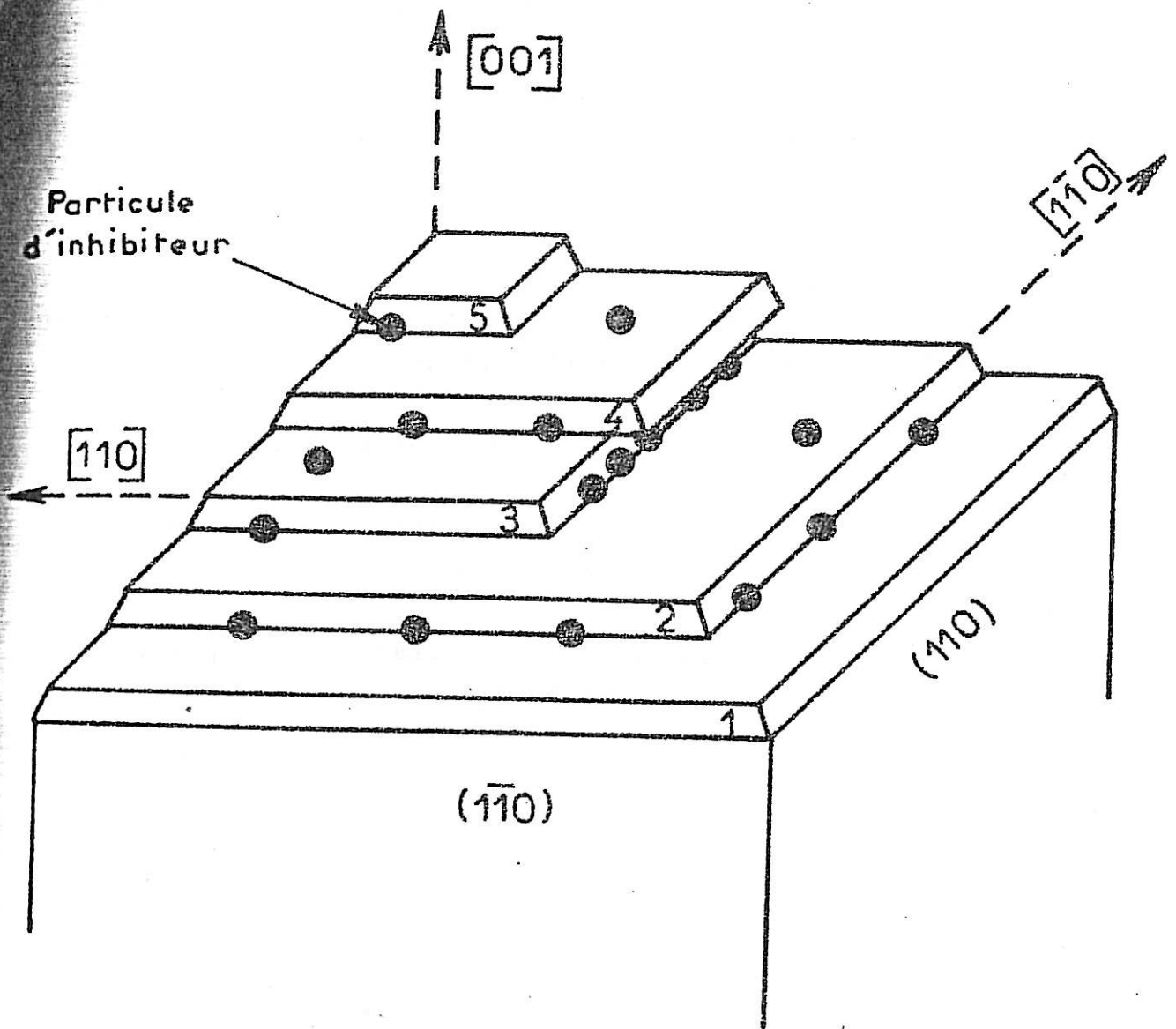


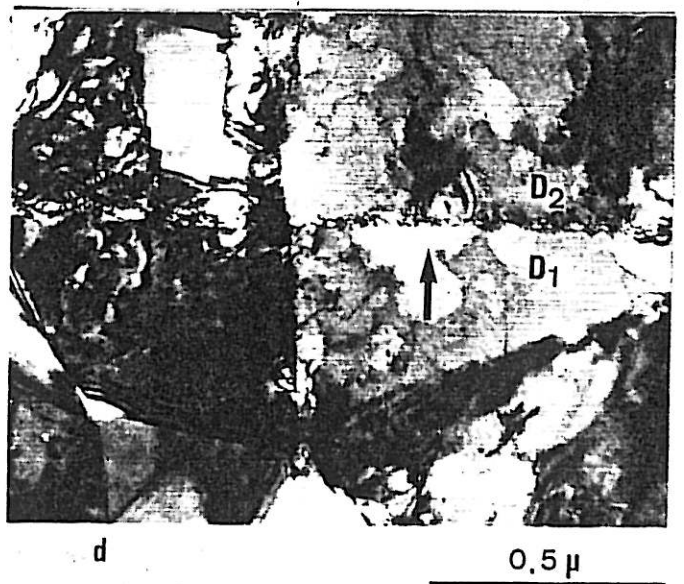
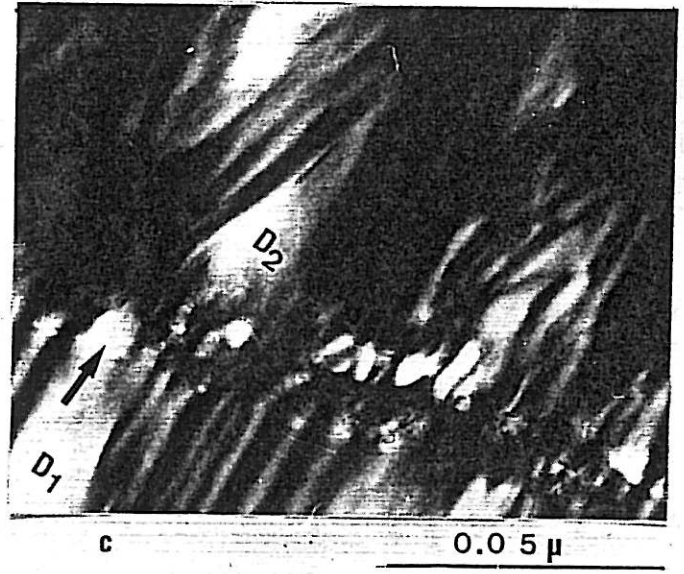
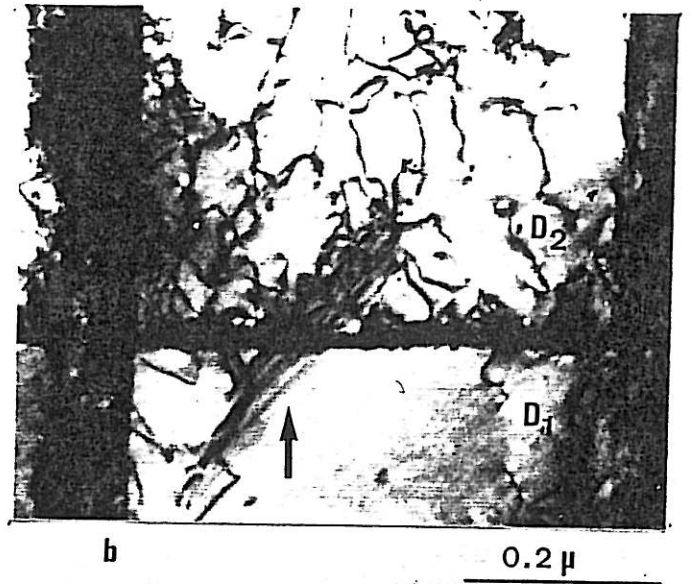
Fig. (IV, 1) Modèle de la morphologie superficielle d'une fibre du type  $[\bar{1}00]$  et mécanisme d'incorporation de molécules de benzène sulfonate de sodium. La couche 3 est bloquée par les molécules qu'elle a drainées. La couche 4 chevauche et incorpore toute la ligne de molécules suivant un axe  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

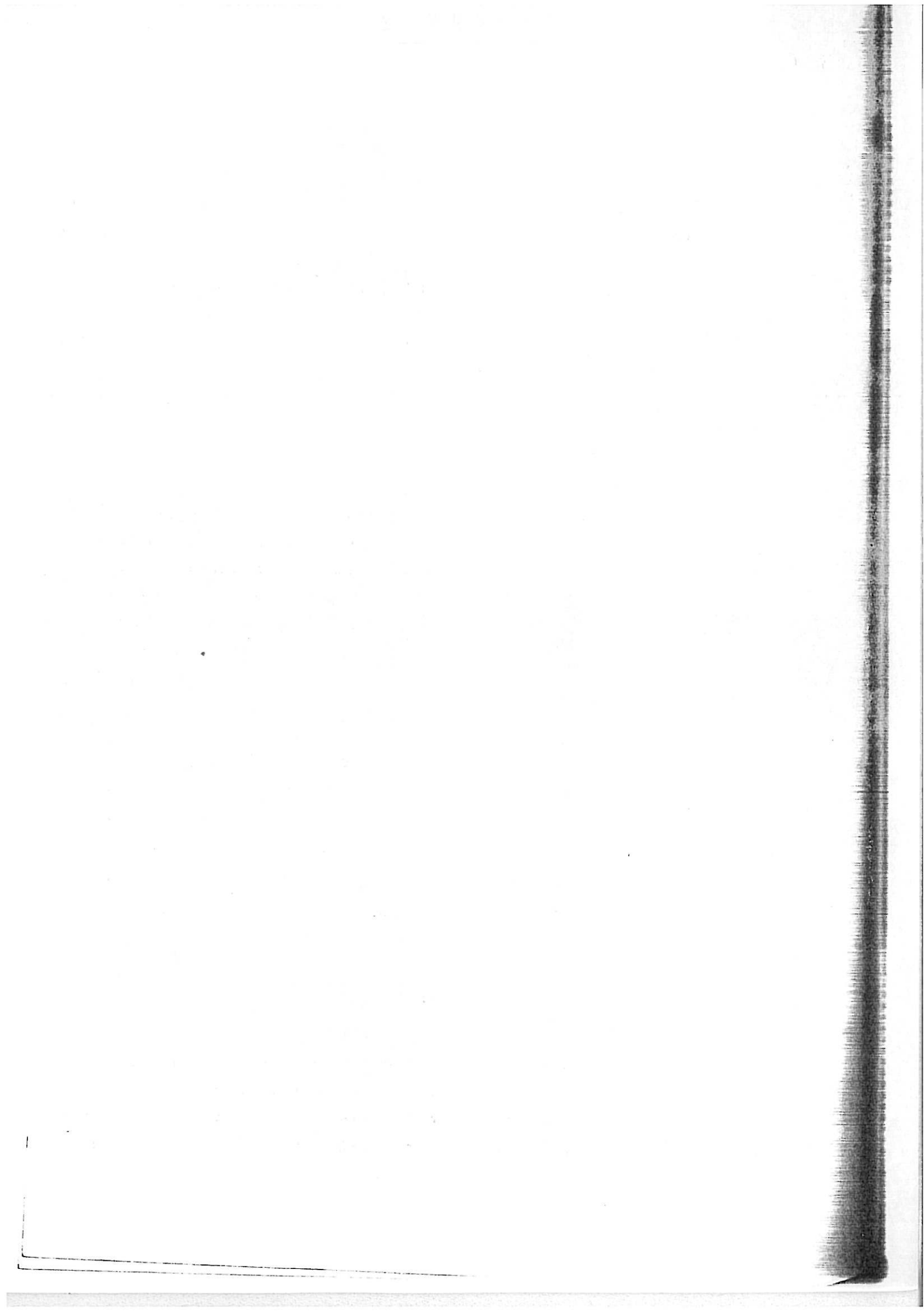


- PLANCHE 2 -

MODE DE CROISSANCE [100] .  
EPITAXIE.

- a - Coupe verticale de l'ensemble d'un dépôt [100] effectué sur un substrat [100] poli électrolytiquement.
- b - Détail de la zone d'épitaxie du dépôt précédent.
- c - Coupe de l'interface épitaxique entre un dépôt [100] et un substrat  $\langle 211 \rangle$  poli électrolytiquement.
- d - Coupe de l'interface épitaxique entre un dépôt [100] et un substrat [210] poli électrolytiquement.





#### IV,1,2 Incorporations en absence d'adjuvant

La micrographie 1e, correspondant à un dépôt ayant cristallisé avec une vitesse de l'ordre de 1,6 micron par minute, montre qu'outre les macles de croissance inclinées très caractéristiques du mode de croissance [100], on observe des franges claires grossièrement parallèles et équidistantes, perpendiculairement à la direction moyenne de croissance (DMC représentée par une flèche noire sur toutes les lames verticales). Il s'agit d'un contraste d'épaisseur témoignant de l'existence d'une dissolution préférentielle de la lame mince au cours du processus de préparation, sans doute en raison d'une anisotropie de composition du cristalite [100]. On peut supposer que celle-ci résulte de l'incorporation de substances étrangères au dépôt, par exemple par suite de la précipitation d'un excès d'hydroxyde formé par une élévation trop importante du pH interfacial. Des observations analogues effectuées par S. NAKAHARA dans des conditions voisines (1982) le conduisent à affirmer qu'il s'agit de particules de faibles dimensions ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) d'hydroxyde de nickel sous forme probablement amorphe.

Il n'est pas indifférent d'observer que ces inclusions s'effectuent le long des rangées denses [01 $\bar{1}$ ], suivant un processus que nous rediscuterons dans le cas des incorporations observées en présence de benzène sulfonate. Indiquons toutefois déjà ici que l'on peut voir dans ce processus la cause du ralentissement du mode de croissance [100], puis de sa disparition, dans des conditions d'inhibition beaucoup plus sévère par  $\text{Ni(OH)}_2$ .

#### IV,1,3 Influence de l'épitaxie

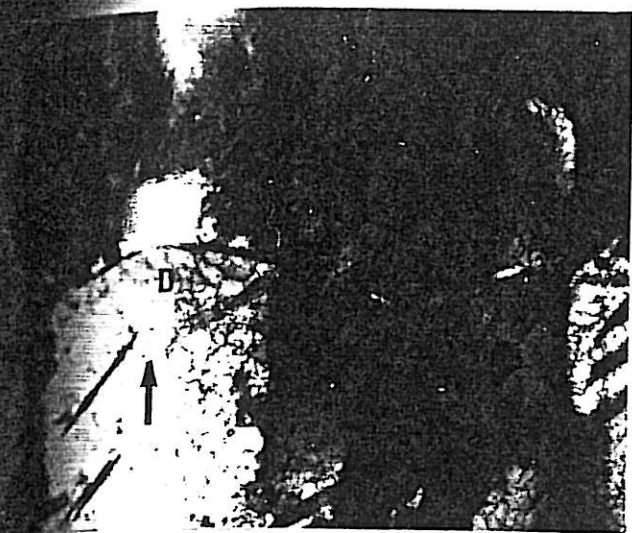
Opérant suivant le protocole décrit au §(II,1,4), nous avons cherché comment s'établissait le mode de croissance [100], non plus à partir d'un substrat désorienté comme dans le cas précédent, mais à partir d'un substrat très bien texturé ayant subi un léger polissage électrolytique. La planche 2 regroupe les résultats pour trois types différents de substrats.

- PLANCHE 3 -

MODE DE CROISSANCE [100] .  
PERTURBATION PAR LES ADJUVANTS

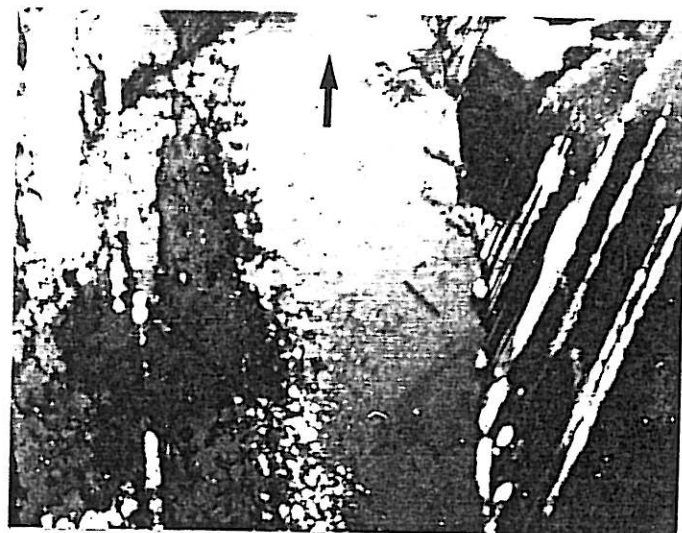
- a et b - Coupes verticales d'un dépôt préparé en présence de  $1 \times 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> de butyne -2 diol-1,4. En a on distingue la géométrie de la surface.
- c et d - Coupes verticales d'un dépôt préparé en présence de  $4 \times 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> de butyne -2 diol-1,4. En d on voit que la surface est parfaitement plane.
- e et f - Coupes verticales d'un dépôt préparé en présence de  $5 \times 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> de benzène sulfonate de sodium.  
e : coupe suivant un plan (110)  
f : coupe suivant un plan (100).

PLANCHE 3



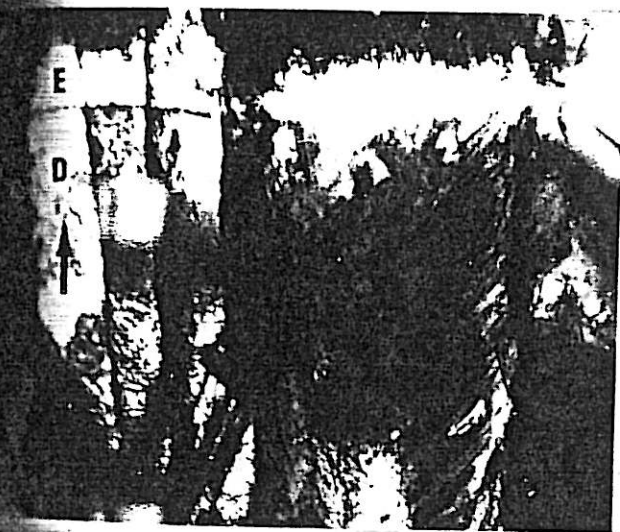
a

5 μm



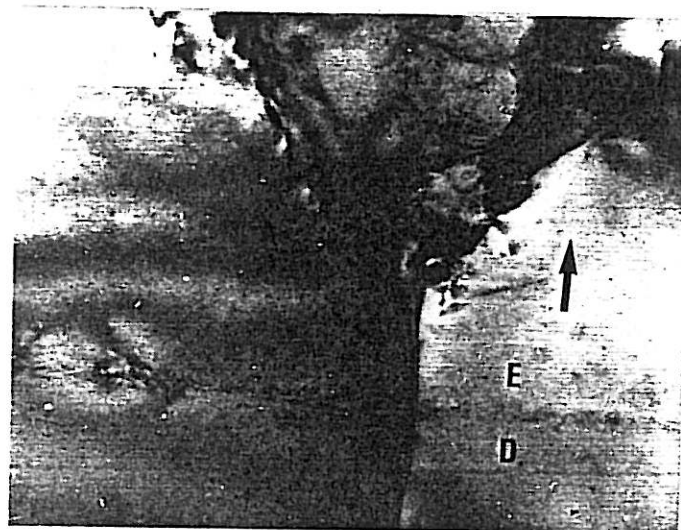
b

0.2 μm



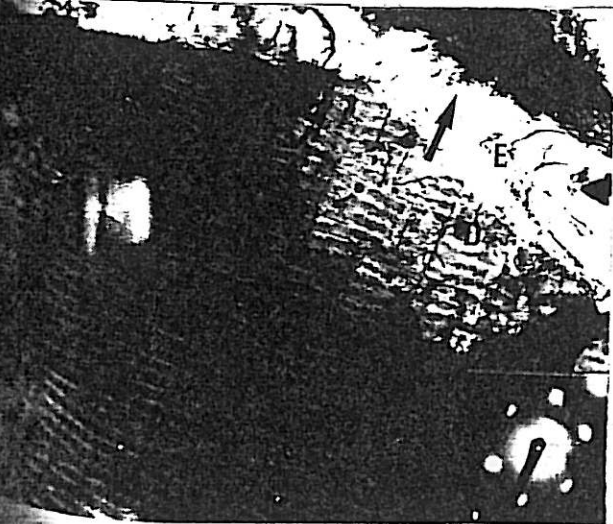
c

2 μm



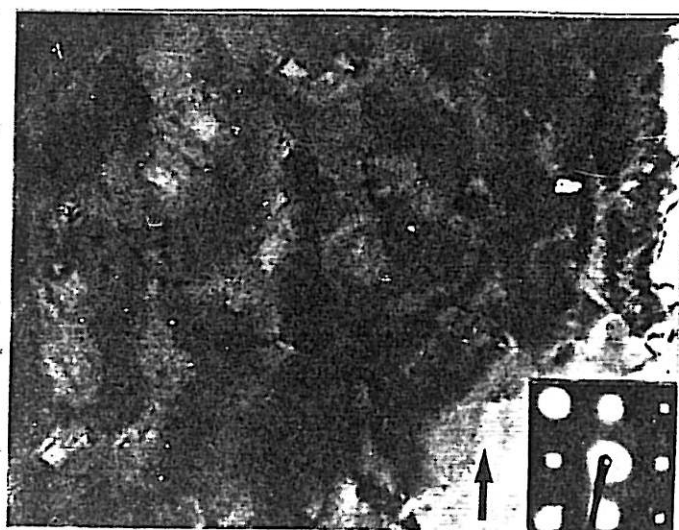
d

0.1 μm



e

2 μm



f

0.2 μm



La série des six micrographies accolées en 2a montre une épitaxie parfaite, se poursuivant dans toute l'épaisseur du dépôt  $D_2$  ( $\sim 28\mu\text{m}$ ), lorsque le substrat ( $D_1$ ) possède déjà une texture [100] de haute perfection. Une étude plus détaillée de l'interface  $D_1/D_2$  montre toutefois une nette augmentation de la population des dislocations dans les premières couches déposées de  $D_2$  (2b), sans doute en raison d'une contamination résiduelle de l'interface (couche d'oxyde) à l'issue du polissage électrolytique. Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène tout à fait général. Les conditions de dépôt [100] conduisant, comme nous l'avons souligné, aux taux d'inhibition les plus réduits, le phénomène ne s'entretient pas dans l'épaisseur et tend même à régresser lorsque celle-ci augmente. On observe alors des densités de dislocations identiques à ce que l'on peut voir dans le dépôt  $D_1$  sur la micrographie 2b.

Les micrographies 2c et 2d correspondent respectivement à des substrats de type  $\langle 211 \rangle$  et [210]. On peut y constater l'impossibilité de poursuivre ces deux modes de croissance lorsque les conditions d'électrolyse imposent la texture [100] : en aucun cas l'épitaxie ne dépasse le premier micron déposé. Seules quelques macles verticales caractéristiques de  $\langle 211 \rangle$  parviennent à traverser le joint  $D_1/D_2$ , encore que beaucoup d'entre elles tendent à s'incliner pour donner les macles caractéristiques de [100] (micrographie 2c). Pour ce qui est de l'épitaxie [100] / [210] (micrographie 2d), il faut remarquer que nous n'avons jamais observé dans  $D_2$  les symétries quinaires typiques du mode de croissance [210] : celle que l'on peut distinguer dans  $D_1$  sur 2d se transforme directement en fibre [100] sitôt le joint dépassé.

#### IV,1,4 Perturbation par les adjuvants

Les planches 3 et 4 rassemblent les résultats obtenus lors d'additions de concentrations croissantes, en cours d'électrolyse, soit de butyne-diol, soit de benzène sulfonate de sodium. Le détail de la technique opératoire est exposé au §(II,1,3), l'effet du butyne-diol sur les textures est discuté au §(III,2,1,1), celui du benzène sulfonate est décrit au §(III,2,2).



IV,1,4,1 butyne-2 diol-1,4

L'essentiel de l'effet de ce diol acétylénique sur la texture [100] consiste à la faire disparaître, d'abord au profit du mode de croissance [110]<sup>B</sup>, puis, pour des recouvrements dynamiques plus importants, en faveur des modes très inhibés <211> et <111>. Mais, avant que la texture [100] ne disparaisse, le butyne-diol y induit des transformations d'un grand intérêt pour la connaissance du mode de croissance [100] et du mécanisme d'intervention de l'adjuvant.

Rester dans les limites de la stabilité de [100] impose des concentrations très faibles d'inhibiteur, inférieures à  $2.10^{-3}$  M. Nous avons étudié trois dépôts, chacun d'eux comportant trois strates correspondant à des concentrations différentes, précisées sur le tableau (II,2). La Fig.(IV,2) montre comment se répartissent les concentrations utilisées par rapport au diagramme de textures : sauf une incursion (avec  $2,5.10^{-3}$  M) dans le domaine [110]<sup>B</sup>, on reste dans le domaine [100].

Signalons une tentative malheureuse pour pousser l'exploration jusqu'à la texture <111> : avec  $30.10^{-3}$  M de butyne-diol, il existe de telles anisotropies de dissolution du nickel que le dépôt entier se trouve dissous avant d'avoir pu amincir la moindre plage observable au M.E.T.

Les micrographies 3a et 3b illustrent l'effet de l'addition de  $10^{-4}$  M d'adjuvant, celles données en 3c et 3d se rapportent à une concentration quatre fois plus forte. La comparaison de 3a avec 1d montre que le microrelief commence à être altéré par la présence de l'adjuvant; mais l'effet est plus spectaculaire entre 3a d'une part et 3c, 3d d'autre part : avec  $4.10^{-4}$  M de butyne-diol le nivellement semble excellent et fournit, sans diminution notable de leurs dimensions, des fibres [100] à surface très lisse. Ce phénomène témoigne de l'existence d'une couche de diffusion au voisinage de la cathode au sein de laquelle la concentration de l'inhibiteur varie par suite de sa consommation très

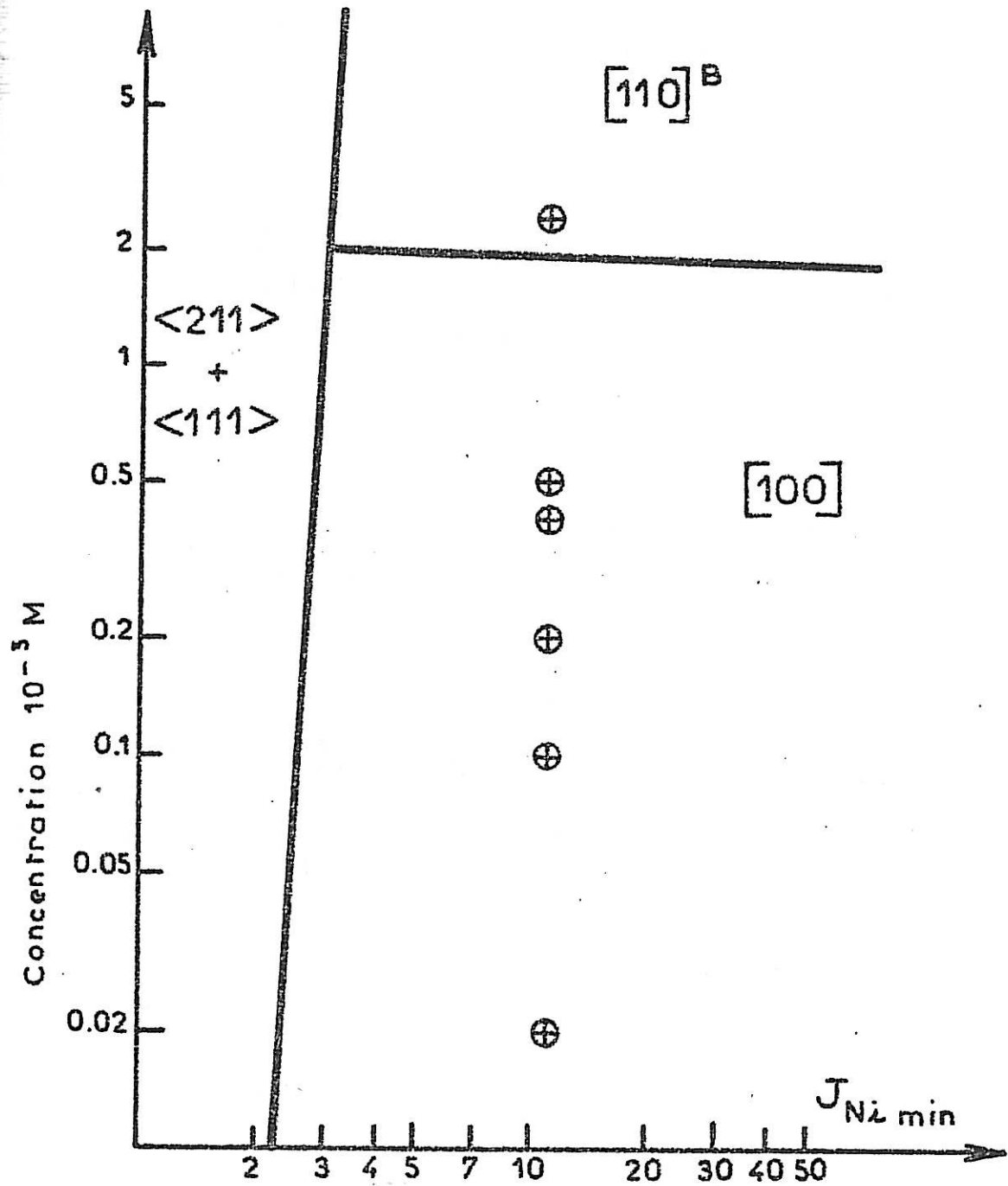
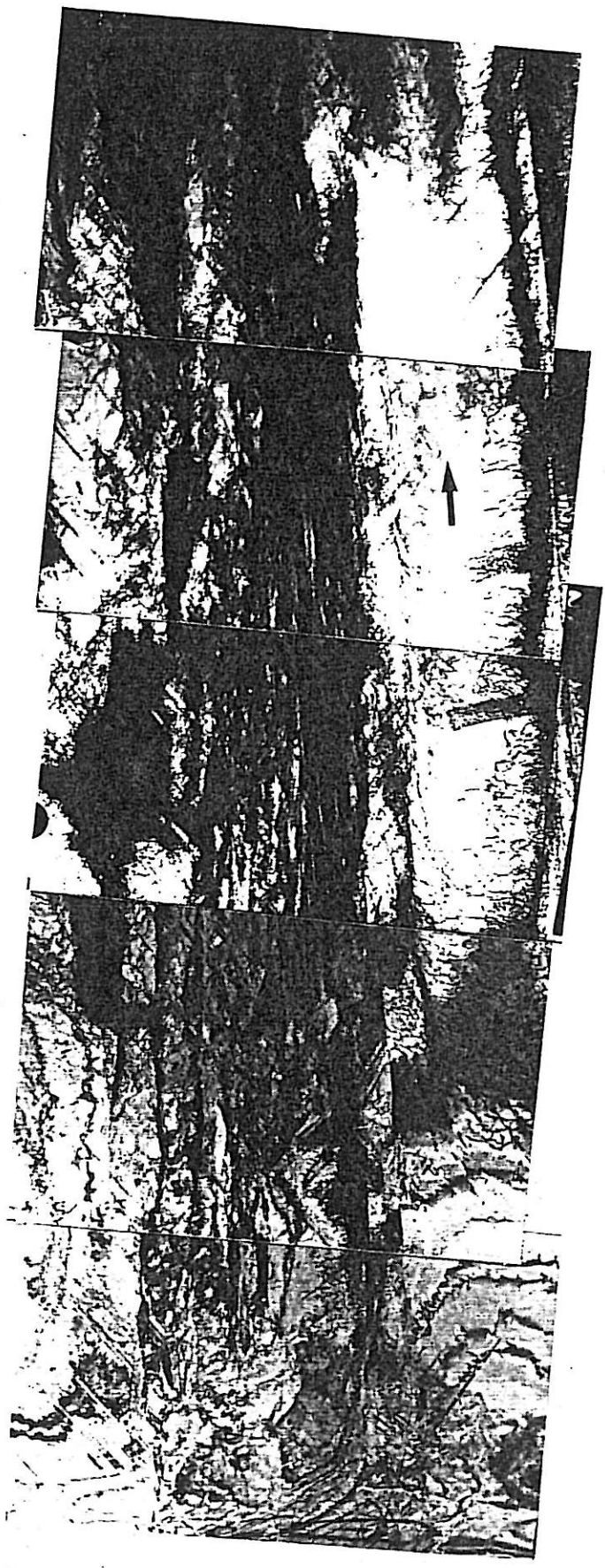
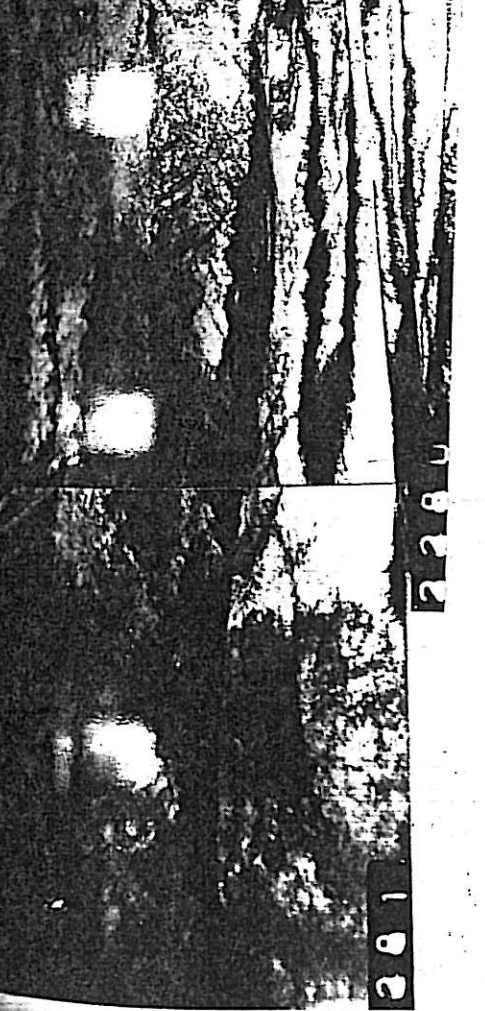


Fig. (IV, 2) Repartition des dépôts observés par rapport au diagramme de textures en présence de butyne -2 diol-1.4 à  $\text{pH} = 4.3$ .

- PLANCHE 4 -

MODE DE CROISSANCE [100] .  
PERTURBATION PAR LES ADJUVANTS

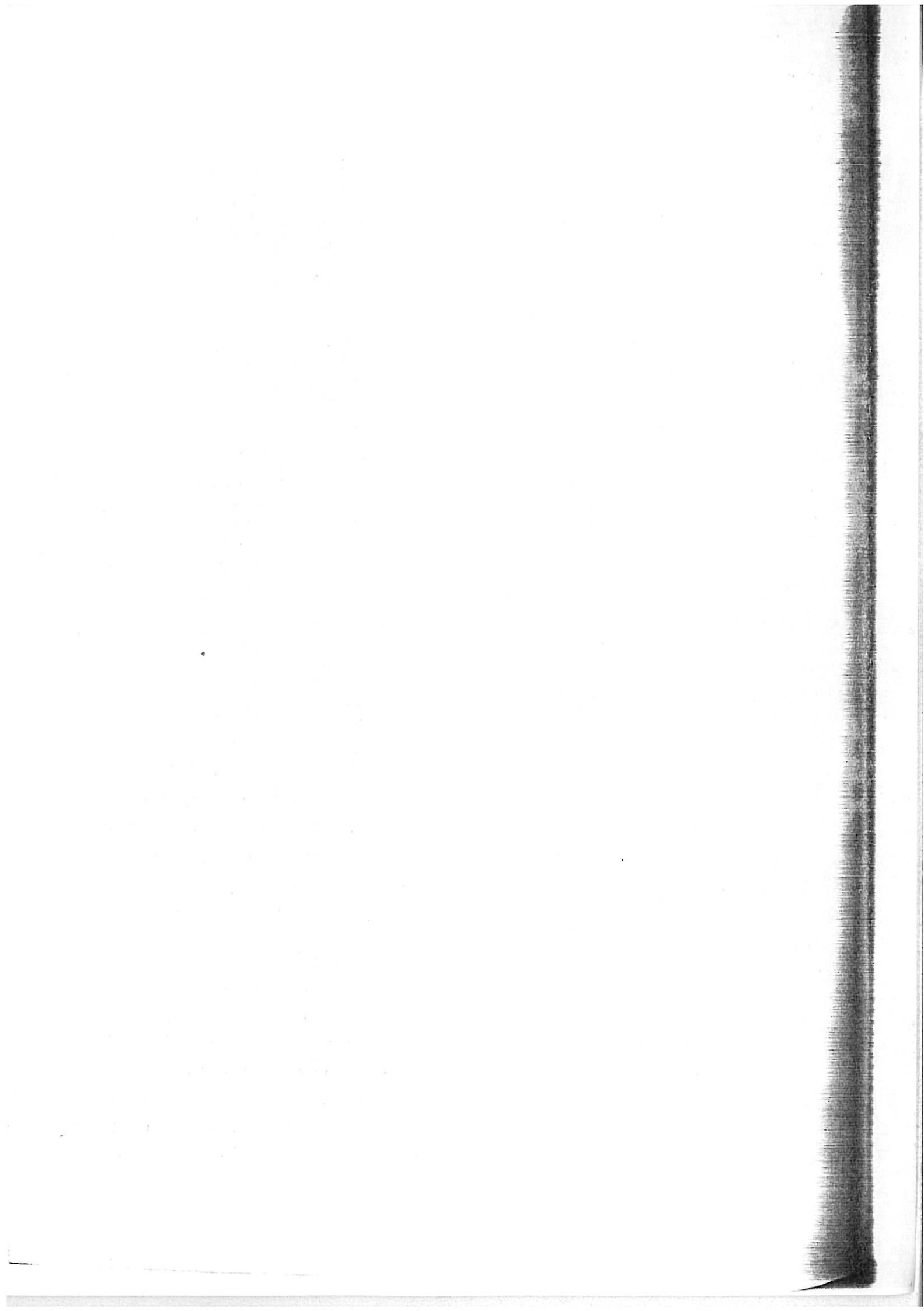
- a - Passage du mode de croissance [100] au mode [110]<sup>B</sup> provoqué par l'addition de  $25 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de butyne-2 diol-1,4 dans l'électrolyte.
  
- b - Formation d'une population de fibres fines [110]<sup>B</sup> provoquée par l'addition de  $25 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de butyne-2 diol-1,4. Celles-ci croissent parallèlement avec un grain [100] comportant une grande densité de dislocations.



2 μm

b

1 μm



rapide à l'interface. Tout se passe donc comme si la concentration de butyne-diol était plus forte sur les aspérités que dans les dépressions où elle est quasi nulle. Il s'ensuit que la croissance verticale des aspérités est plus inhibée, d'où cette disparition de la microrugosité superficielle.

On notera une augmentation considérable de la densité des dislocations en présence de butyne-diol, ce qui confirme des observations antérieures (M. FROMENT, 1964), et la disparition progressive des macles inclinées typiques du mode de croissance [100], elle aussi déjà signalée (J. AMBLARD, 1976). On observera également sur la micrographie 3b une dissolution préférentielle de la lame lors de son amincissement, le long des macles qui subsistent. Cette dissolution traduit une hétérogénéité locale, probablement liée à une inclusion plus grande d'impuretés qui ne peuvent être ici que des produits de dégradation du butyne-diol. Compte tenu des considérations développées au §(III,2,1,1), il doit s'agir là encore d'hydroxyde de nickel.

Les deux séries de micrographies de la planche 4 permettent de suivre la transformation du mode de croissance [100] au mode [110]<sup>B</sup> lors de l'addition de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M d'adjuvant. Les larges grains [100] sont remplacés par un conglomérat de fibres [110]<sup>B</sup> extrêmement fines (leur diamètre n'excède jamais 600 Å), dont la plupart contiennent des macles verticales (4a). La micrographie 4b montre la coexistence dans l'épaisseur d'une large fibre [100] lourdement chargée de dislocations et d'une population dense de fines fibres [110]<sup>B</sup> qui viennent de prendre naissance.

L'ensemble de ces observations paraît assez complexe et donc difficile à interpréter en détail. Si toutefois on accepte la représentation schématique de la surface des fibres [100] donnée sur la Fig.(IV,1), il est possible de rendre compte à la fois du nivellement et de la disparition des macles obliques provoqués par le butyne-diol en supposant que cet adjuvant - ou plutôt ses produits de dégradation - influencent la distribution

superficielle des plans (100) et (111) au détriment de ces derniers : la disparition préférentielle des éléments de plans (1) explique en effet que la probabilité de maclage soit en régression, en même temps qu'elle justifie l'aplanissement du microrelief. Bien sûr cet effet n'est pas directement causé par les molécules organiques, dont le temps de contact avec la cathode est fort réduit, mais par cet inhibiteur secondaire que constitue selon toute probabilité l'espèce  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . La même espèce est d'ailleurs sans doute responsable de l'accroissement considérable de la densité des dislocations observé en présence de butyne-diol.

#### IV,1,4,2 benzène\_sulfonate\_de\_sodium

Contrairement au cas précédent, l'addition de benzène sulfonate stabilise la texture [100], en même temps qu'elle diminue l'importance des réactions de décharge cathodique de l'hydrogène. Mais nous avons souligné la lenteur du processus réactionnel subi par le dérivé arylsulfoné à l'interface, au terme duquel peuvent s'observer d'importantes incorporations de soufre. Déjà l'observation de lames minces horizontales a permis de montrer que les inclusions s'effectuent suivant des directions denses, d'indices [110] et  $[1\bar{1}0]$  si la DMC correspond à la direction cristallographique [001] (M. FROMENT, 1969). Voyons maintenant ce qu'il en est dans des coupes verticales.

La micrographie 3e correspond à une coupe (110), ainsi qu'en témoigne la microdiffraction associée, en bas à droite sur la photo. On y constate effectivement la présence de franges claires, sensiblement parallèles à une direction de type [110], avec une équidistance de l'ordre de  $0,14 \mu\text{m}$ . Le même dépôt vu en coupe (100) (micrographie 3f) n'offre pas de tels contrastes, ce qui concorde avec l'hypothèse d'une incorporation le long des rangées denses, ici coupées diagonalement.

Ces résultats confirment donc les observations antérieures, obtenues dans un plan horizontal, et permettent d'affirmer

que le soufre se trouve piégé dans le dépôt le long des fronts de croissance parallèles aux directions cristallographiques les plus denses. Il n'est même pas indispensable d'envisager qu'il s'y adsorbe préférentiellement, comme cela a été parfois avancé (G. EICKORN, 1966), pour comprendre ce phénomène. Il suffit de considérer qu'il freine la propagation du front, ce qui entraîne la formation de marches polyatomiques ("bunching effect"), qui finissent par dépasser l'obstacle en l'englobant (J.O'M. BOCKRIS, 1967). Un mécanisme semblable est très probablement à l'origine des incorporations d'hydroxyde mises en évidence en l'absence de benzène sulfonate (micrographie 1e). On peut donc penser que les deux types d'effets s'exercent en concurrence en présence de l'adjuvant.

#### IV,2 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE <211>

Correspondant à un domaine de stabilité un peu marginal dans le diagramme de référence en solution de Watts (faibles densités de courant, pH élevés), le mode de croissance <211> a fait l'objet de moins fréquentes descriptions. Encore celles-ci sont souvent entachées d'erreurs, soit parce que la direction [211] - très proche de [311] - est prise à tort pour cette dernière, soit parce que l'on croit pouvoir identifier une phase hexagonale du nickel dans les dépôts <211> du fait de la présence d'une tache supplémentaire aux faibles angles de diffraction (L. YANG, 1950; B.C. BANERJEE, 1959). Il a été démontré depuis qu'il s'agit là d'un artefact (H. SCHLÖTTERER, 1964) provenant de l'existence de plans de macles verticaux qui introduisent des taches supplémentaires de double diffraction correspondant au plan fictif  $1/3(422)$ .

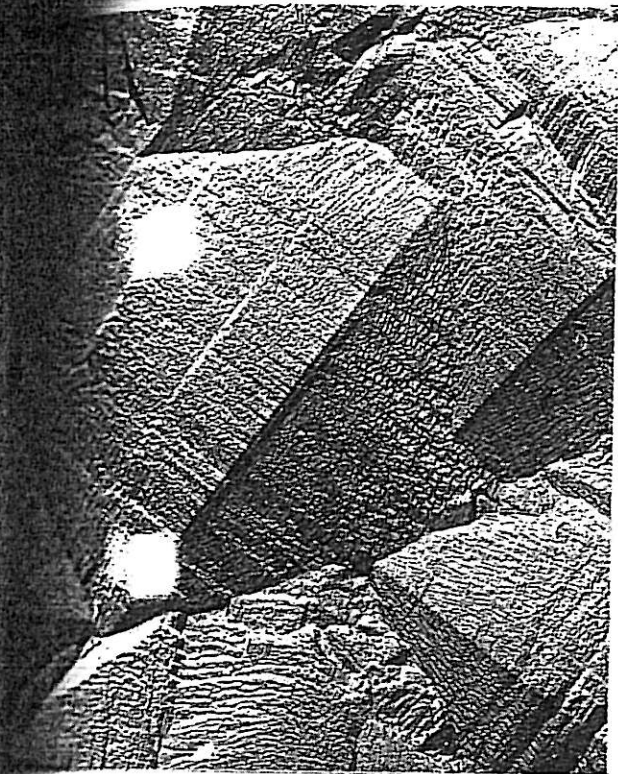
Beaucoup plus stable dans les électrolytes riches en chlorure (R.M. BOZORTH, 1925), la texture <211> est associée aux dépôts présentant les plus grandes contraintes internes (A. KNÖDLER, 1966) et les plus importantes incorporations d'hydrogène (L. YANG, 1950) (B.C. BANERJEE, 1959) et d'oxygène (A. BRENNER, 1952). De tels résultats sont compatibles avec l'idée que le mode de croissance <211> est stabilisé par la présence massive à l'interface de l'espèce inhibitrice  $Ni(OH)_2$  (J. AMBLARD, 1977, 1978, 1979).



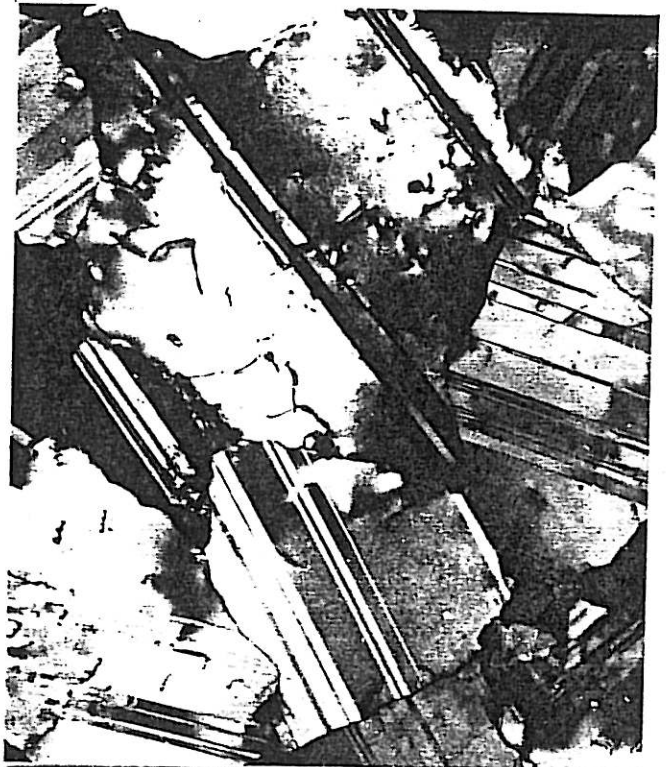
- PLANCHE 5 -

MODE DE CROISSANCE  $\langle 211 \rangle$  .

- a - Aspect de la surface observée par réplique de carbone.
- b - Structure interne de cristallites  $\langle 211 \rangle$  .  
(Lame mince horizontale)
- c - Démarrage d'un dépôt  $\langle 211 \rangle$  préparé à partir d'une solution de Watts, sur un substrat poli mécaniquement.
- d - Structure interne d'un dépôt  $\langle 211 \rangle$  , préparé à partir d'une solution de chlorure. (Lame mince verticale).



1 μm



b

1 μm



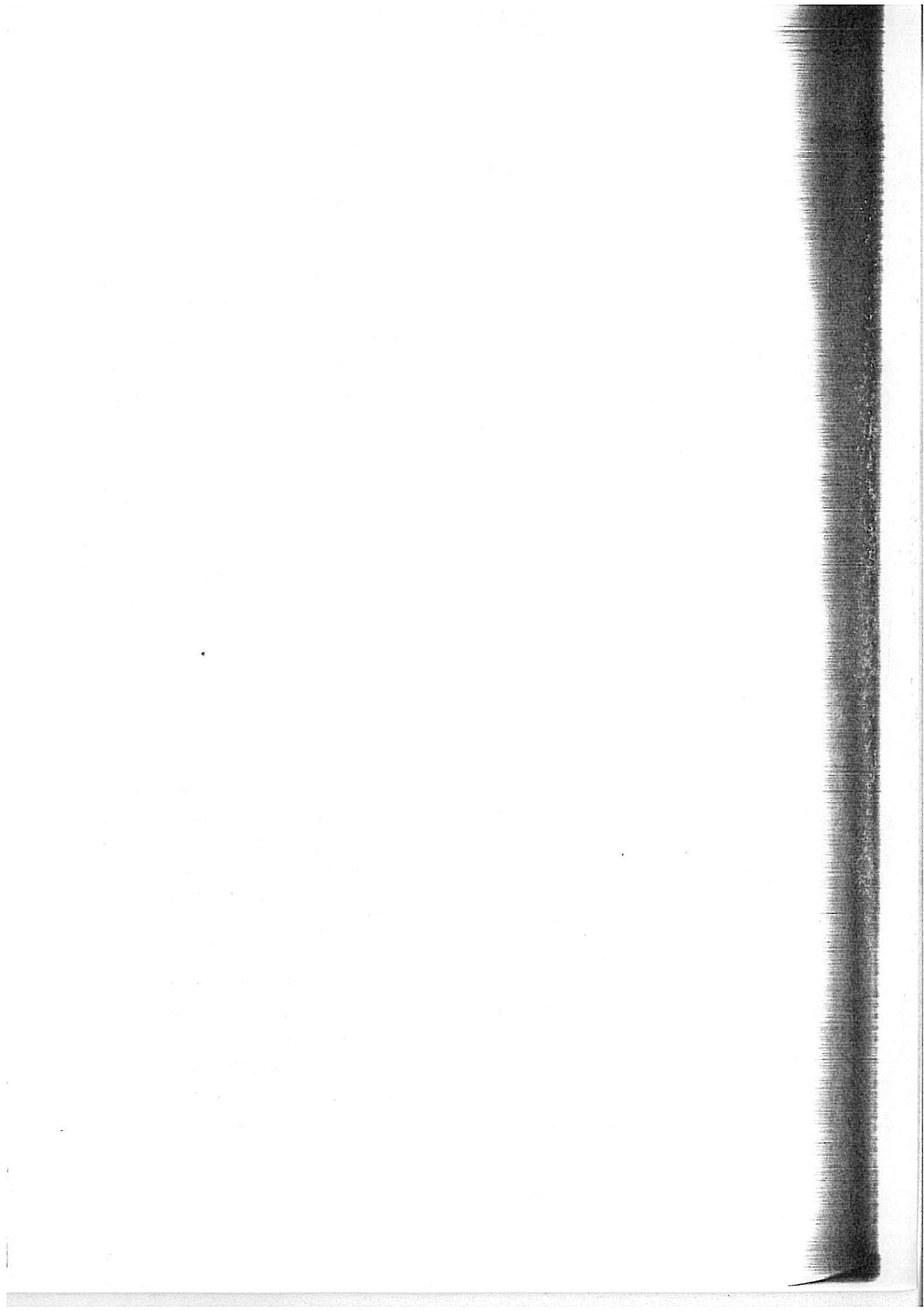
c

2 μm



d

1 μm



#### IV,2,1 Caractéristiques morphologiques

La description morphologique détaillée de la texture  $\langle 211 \rangle$  par les techniques classiques de la M.E.T. a été effectuée surtout par G. MAURIN (1966, 1970). Une réplique de surface (micrographie 5a) montre que chaque cristallite se présente sous la forme d'un dièdre allongé, dont l'aspect évolue légèrement suivant les conditions d'électrolyse (G. MAURIN, 1966), mais dont les dimensions horizontales restent typiquement de l'ordre du micron.

Une lame mince horizontale (5b) permet de constater que l'élément central qui confère à chaque cristallite son apparente symétrie binaire est un groupement de plans de macles verticaux de type  $(\bar{1}11)$ . Il existe en outre fréquemment d'autres groupements de plans du même type, dans l'une ou l'autre des moitiés des grains ainsi divisés, mais occupant des positions latérales. Nous montrerons plus loin que ces macles latérales sont limitées par des plans  $(\bar{1}\bar{1}1)$  en nombre pair, alors que le groupement central rassemble nécessairement un nombre impair de ces mêmes plans.

Ce groupement central de plans de macles verticaux est d'une grande importance dans le mécanisme de propagation des fibres  $\langle 211 \rangle$  : il a été démontré qu'il constituait un site particulièrement actif, aussi bien en dépôt qu'en dissolution anodique (G. MAURIN, 1970). Examinons maintenant quelle est son extension dans le sens vertical. La micrographie 5c illustre le démarrage d'un dépôt  $\langle 211 \rangle$  en solution de Watts, la micrographie 5d correspond au régime de croissance stationnaire en solution de chlorure pur. On remarquera sur la première l'écrouissage des cristallites du substrat, l'absence d'épitaxie entre S et D, enfin une augmentation des dimensions des grains au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt s'accroît, cependant que l'axe des fibres  $\langle 211 \rangle$  tend à s'aligner de plus en plus précisément avec la DMC (flèche noire). Ce phénomène de *sélection géométrique* est très général; on le re-

trouve également dans les autres modes de croissance du nickel (J. AMBLARD, 1981), de même d'ailleurs que pour de tout autres types de dépôts (A. VAN DER DRIFT, 1967). Mais s'il rend effectivement bien compte de ce que la perfection des textures augmente invariablement avec l'épaisseur, il ne saurait être tenu pour responsable de l'origine même du phénomène de texture : les plus petits cristallites observables sur la micrographie 5c ont déjà tous le mode d'organisation  $\langle 211 \rangle$ , ce qui prouve que la sélection de croissance entre les différentes textures est antérieure à la sélection géométrique entre fibres  $\langle 211 \rangle$ .

Au terme de celle-ci, les plans de macle verticaux sont donc quasiment parallèles à la DMC. On constate sur la micrographie 5d (où ils sont vus de bout) qu'ils émergent sur l'arête faîtière des dièdres constituant le microrelief. On constate également, qu'après environ une trentaine de microns déposés, le régime de croissance  $\langle 211 \rangle$  stationnaire confère au dépôt de nickel l'allure d'un faisceau compact de dendrites, de diamètres à peu près uniformes ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) et de longueurs commensurables avec l'épaisseur totale du dépôt.

#### IV,2,2 Mécanisme de croissance

L'ensemble de ces résultats milite en faveur du mécanisme de croissance avancé par G. MAURIN (1966,1970) dérivé de celui proposé auparavant pour les dendrites d'orientation  $\langle 211 \rangle$  de silicium (D.R. HAMILTON, 1960). Ce mécanisme est schématisé sur la Fig.(IV,3). En admettant que le faciès des dièdres est constitué exclusivement de plans  $\{111\}$ , ce qui semble conforme aux évaluations d'angles que l'on peut faire par stéréomicroscopie, la pluralité de macles verticales entretient la présence d'un angle rentrant de  $141^\circ$  où se forme le germe responsable de la poursuite de la croissance, à l'émergence du plan de macle  $M_2$ . Ce germe va s'étendre latéralement jusqu'aux plans  $M_1$  et  $M_3$  et y créer de nouveaux angles rentrants permettant d'engendrer les faces latérales de la pyramide  $\langle 211 \rangle$ . La symétrie globale binaire de celle-ci

impose que les plans de macles soient en nombre impair; par contre des macles verticales de type latéral (non représentées sur le schéma, mais clairement visibles sur les micrographies de la planche 5), limitées par un nombre pair de plans  $(\bar{1}11)$ , ne modifient pas l'inclinaison générale de la face sur laquelle elles émergent.

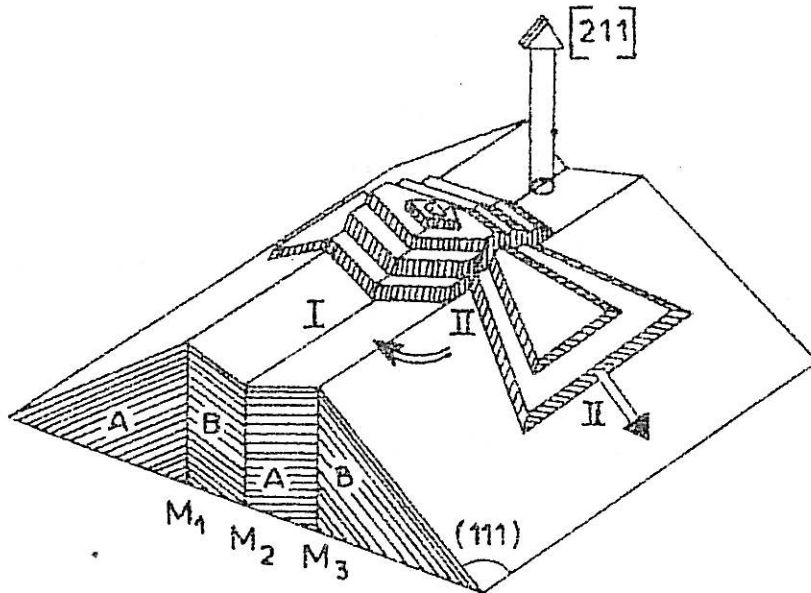


Fig. (IV, 3) Schéma de croissance d'un cristallite  $\langle 211 \rangle$ .

IV,2,3 Croissance en conditions d'épitaxie

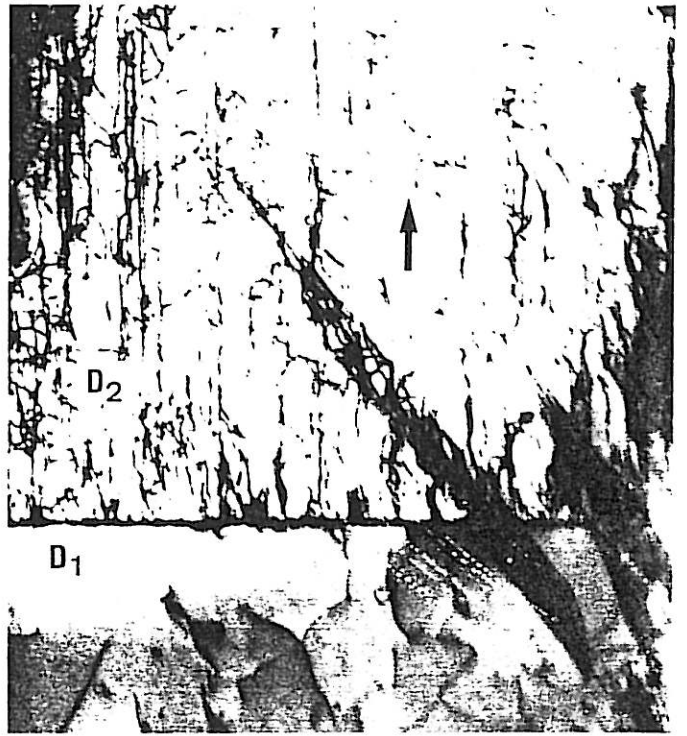
On se souvient que l'épitaxie induite par un substrat  $\langle 211 \rangle$  est extrêmement limitée lorsque les conditions d'électrolyse imposent une orientation  $[100]$  (voir micrographie 2c). Examinons maintenant ce qui se passe en inversant la situation : la série de micrographies 6a couvre toute l'étendue d'un dépôt  $\langle 211 \rangle$  effectué sur un substrat  $[100]$  poli électrolytiquement. On voit

- PLANCHE 6 -

MODE DE CROISSANCE  $\langle 211 \rangle$  .  
EPITAXIE SUR [100] ET [210].

- a - Coupe verticale de l'ensemble d'un dépôt  $\langle 211 \rangle$  effectué sur un substrat [100] poli électrolytiquement.
- b - Détail de la zone d'épitaxie du dépôt précédent où on constate une augmentation considérable de la densité de dislocations du grain épitaxique [100] , par rapport au grain du substrat.
- c - Coupe verticale de la zone d'épitaxie d'un dépôt [210] effectuée sur un substrat  $\langle 211 \rangle$  poli électrolytiquement.

PLANCHE 6



b

0.5  $\mu$ m



c

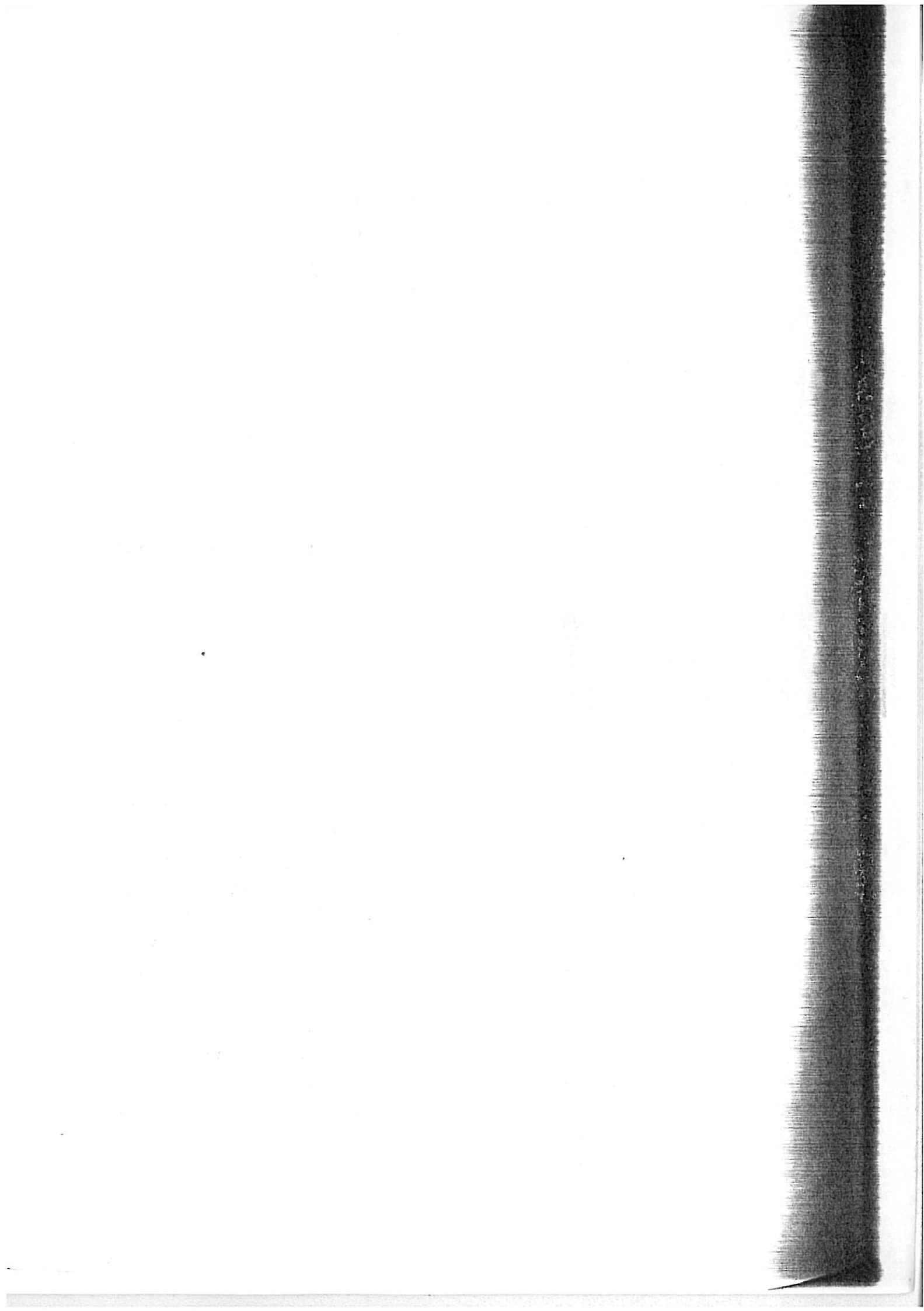
0.5  $\mu$ m



a

10  $\mu$ m





que l'épitaxie est dans tous les cas réduite à quelques microns tout au plus. Parfois les macles verticales typiques du mode de croissance  $\langle 211 \rangle$  s'initient directement sur le substrat, à la faveur soit d'un joint de grains, soit de l'émergence d'une macle. Mais ce dernier mode de transition n'est pas systématique, ainsi qu'en témoignent les quelques macles obliques caractéristiques du mode  $[100]$  qui traversent le joint  $D_1/D_2$  sans altération sensible.

Un agrandissement des zones d'épitaxie (micrographie 6b) montre que les conditions  $\langle 211 \rangle$  augmentent considérablement la densité de dislocations du grain  $[100]$  épitaxique, phénomène déjà signalé dans le cas de l'épitaxie  $[100] / [100]$  (voir micrographie 2b pour comparaison). Ici pourtant la densité de dislocations est beaucoup plus importante, et celles-ci manifestent une tendance nette à s'orienter verticalement. On peut interpréter cette tendance en supposant qu'au terme du processus de polissage électrolytique des espèces oxydées bloquent la surface métallique, interdisant de ce fait une épitaxie sous la forme d'une simple poursuite de la structure cristalline du substrat. Quelque chose subsiste pourtant de cette structure à travers la couche passivante, puisque la nucléation tridimensionnelle qui initié le dépôt  $D_2$  s'effectue en relation d'ordre avec le substrat, à quelques légères distorsions angulaires près autour de la direction  $[100]$ . La Fig.(IV,4) schématise ce processus et montre que des réseaux de dislocations coin peuvent s'organiser verticalement pour compenser ces distorsions. Que le phénomène, déjà sensible dans le cas de l'épitaxie  $[100] / [100]$  soit beaucoup plus accusé dans le cas de l'épitaxie  $\langle 211 \rangle / [100]$  s'explique logiquement si l'on admet que les conditions d'électrolyse  $\langle 211 \rangle$  augmentent l'inhibition interfaciale et surajoutent l'effet de  $Ni(OH)_2$  à la contamination due au seul polissage.

Ces deux exemples d'épitaxie vérifient un comportement jusqu'ici général : l'épitaxie sur un substrat texturé reste un phénomène très limité en épaisseur lorsque les conditions d'électrolyse imposent une texture différente. On le vérifie encore dans l'exemple, illustré par la micrographie 6c, d'un dépôt  $D_2$  en conditions  $[210]$  sur un substrat  $\langle 211 \rangle$  poli électrolytiquement.

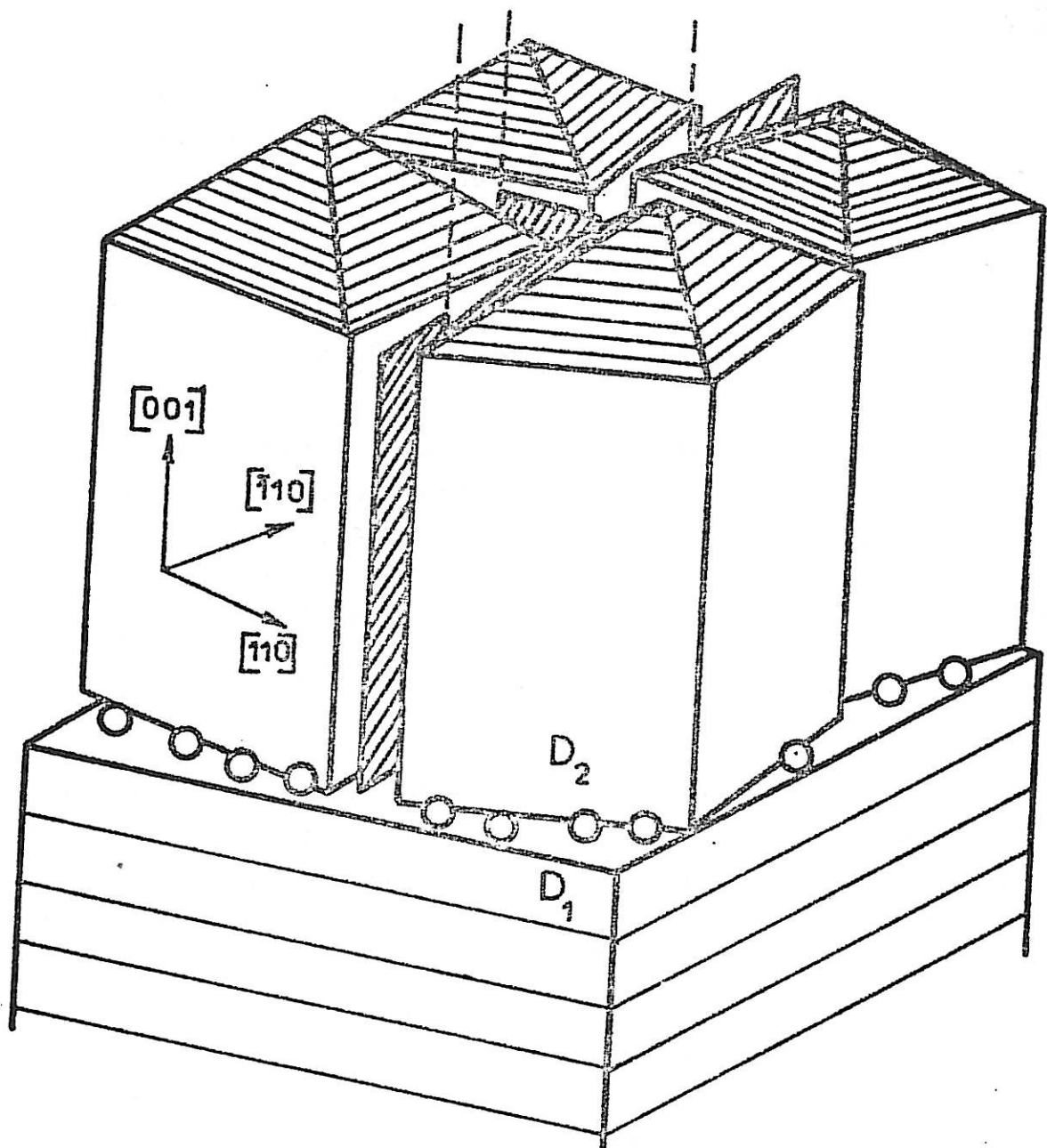


Fig.(IV,4) Modèle de formation de lignes de dislocations verticales par suite de distorsions d'épitaxie dues à la contamination superficielle du substrat  $D_1$ . Le dépôt  $D_2$  est formé de cristallites tridimensionnels parfaits aux joints desquels se trouvent des dislocations coin.

macles verticales de  $D_1$  dépassent à peine le joint  $D_1/D_2$  et est au voisinage immédiat de la limite macle/matrice que s'initie la détérioration du cristallite  $\langle 211 \rangle$  épitaxique. La présence de défauts structuraux constitue donc incontestablement une opportunité de transition d'une texture à l'autre, le désordre atomique local facilitant une nucléation d'orientation indépendante.

#### IV,2,4 Perturbations de croissance par les adjuvants organiques

##### IV,2,4,1 butyne-diol

On retrouve dans l'effet de ce diol insaturé sur la texture  $\langle 211 \rangle$  l'ambiguïté déjà signalée pour l'interaction entre  $Ni(OH)_2$  et cette même texture ; c'est-à-dire que l'on observe à la fois une stabilisation du mode de croissance  $\langle 211 \rangle$  par l'un ou l'autre de ces inhibiteurs et cependant une dégradation évidente de la cristallisation lorsque l'interface devient trop riche en hydroxyde de nickel. Cette dégradation se traduit par une diminution générale de la taille des grains, une dispersion concomitante des textures, une augmentation considérable de la densité des dislocations, voire enfin par la disparition complète du mode de croissance  $\langle 211 \rangle$  si la concentration de  $Ni(OH)_2$  dans le catholyte devient excessive.

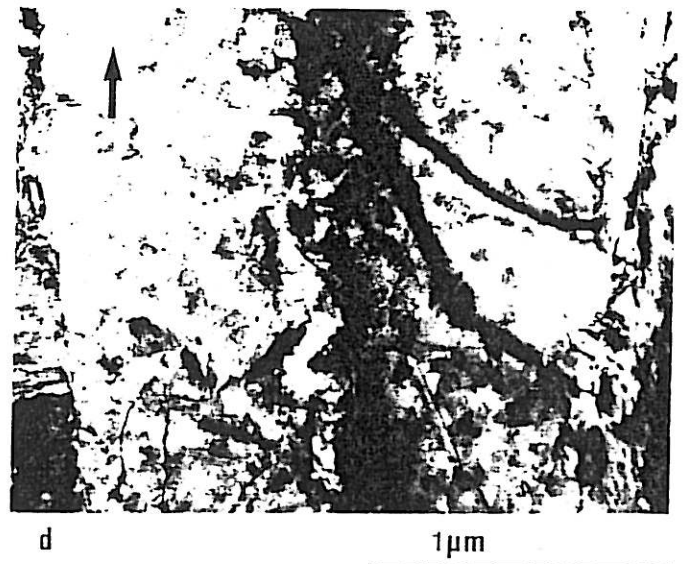
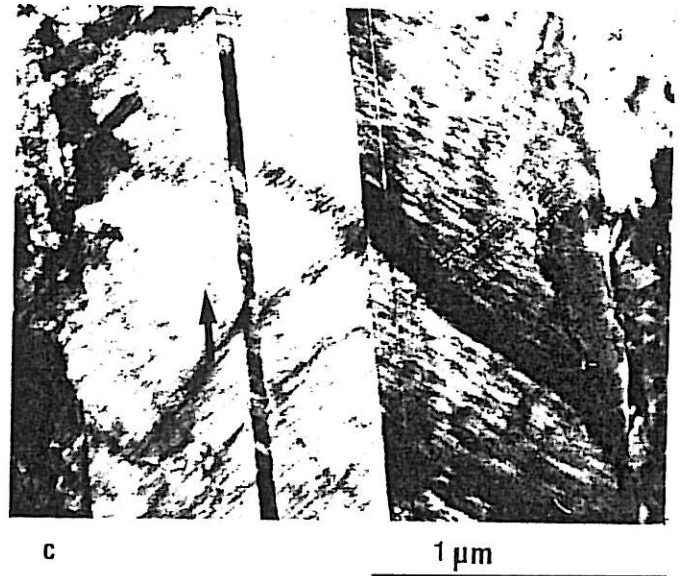
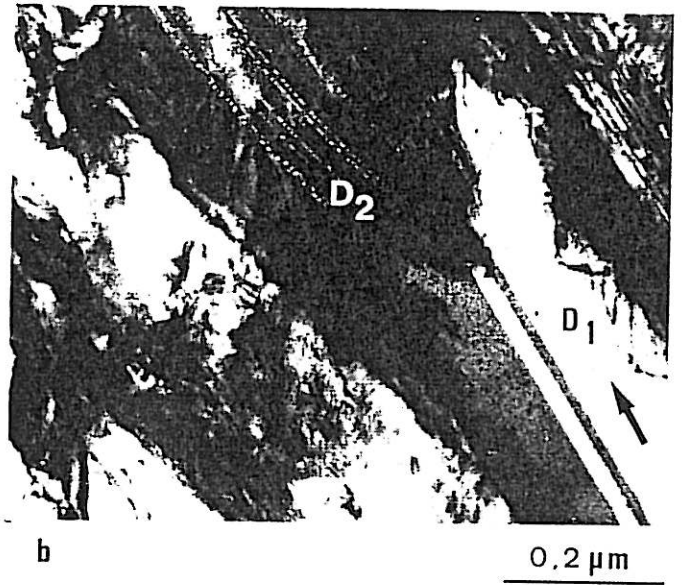
La série des micrographies accolées en 7a illustre ces phénomènes pour un dépôt composite dont on suit l'évolution depuis le substrat écroui S jusqu'au dépôt d'épaississement E. Le dépôt comporte trois étages, correspondant chacun à une concentration différente de butyne-diol et un temps d'électrolyse de 60 minutes. Le premier dépôt  $D_1$  montre l'établissement progressif du mode de croissance  $\langle 211 \rangle$  sur une vingtaine de microns en l'absence d'adjuvant organique : on trouve en régime stationnaire des fibres dont la longueur atteint  $15 \mu m$  et la largeur environ  $1,7 \mu m$  pour les mieux développées. L'addition de seulement  $2 \cdot 10^{-5} M$  de butyne-diol entraîne l'arrêt de la croissance de ces longues fibres, d'abord par blocage des macles centrales (micrographie 7b), puis de tout

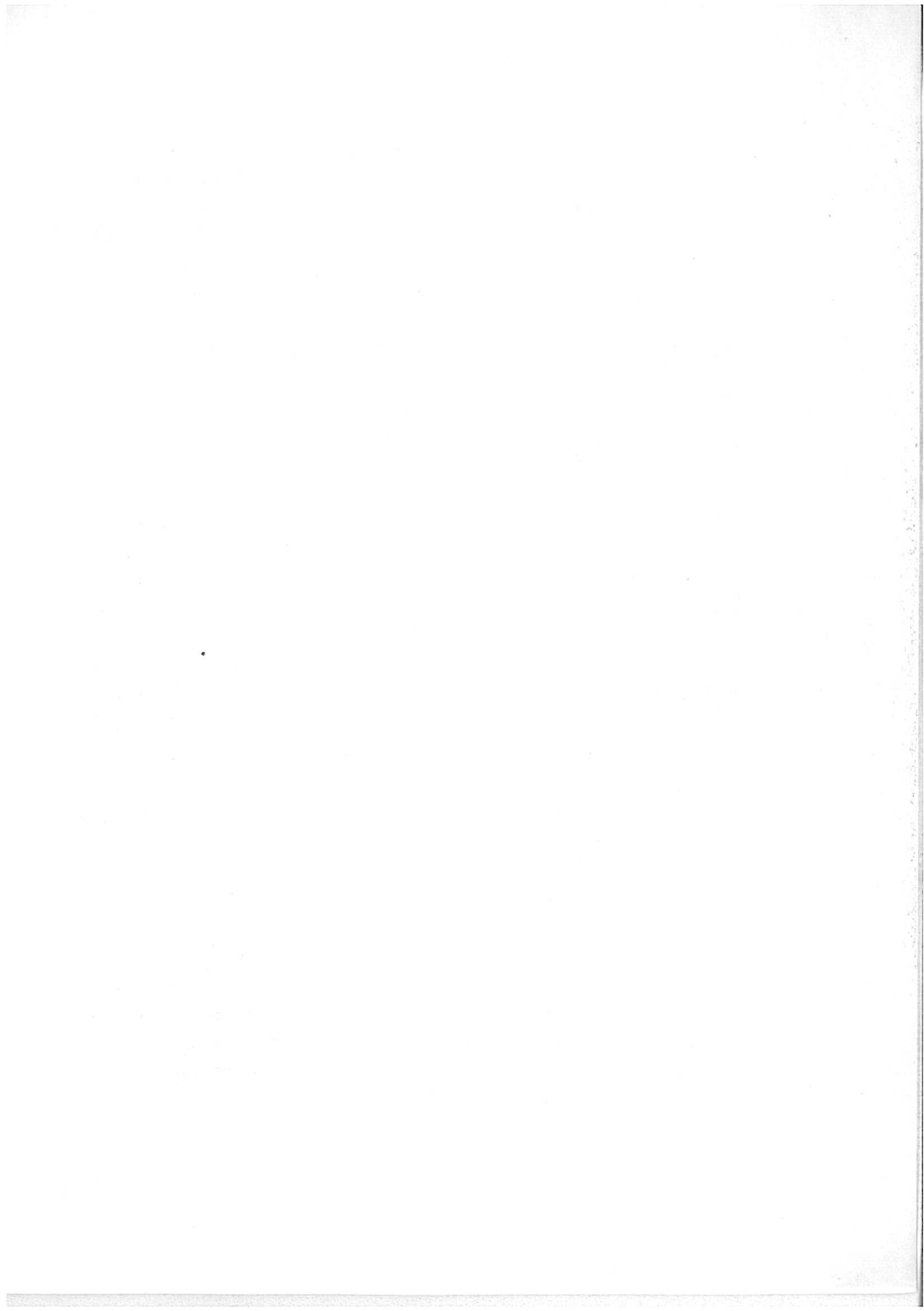
- PLANCHE 7 -

MODE DE CROISSANCE  $\langle 211 \rangle$  .  
PERTURBATION PAR LES ADJUVANTS

- a - Coupe verticale de l'ensemble d'un dépôt  $\langle 211 \rangle$  préparé en présence de concentrations croissantes de butyne-2 diol-1,4
- D<sub>1</sub> : sans adjuvant
  - D<sub>2</sub> :  $2 \times 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>
  - D<sub>3</sub> :  $1 \times 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>
- b - Détail de la perturbation de la croissance d'un grain  $\langle 211 \rangle$  par l'addition dans l'électrolyte de  $2 \times 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup> de butyne-2 diol-1,4.
- c et d - Coupes verticales de cristallites  $\langle 211 \rangle$  formés en présence de  $5 \times 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> de benzène sulfonate de sodium.
- c : coupe suivant un plan (110)
  - d : coupe suivant un plan (111)

PLANCHE 7





le grain. Il se produit ensuite une re-nucléation de laquelle re-  
naissent des fibres plus petites (longueur max.  $5\mu\text{m}$ , diamètre max.  
 $0,5\mu\text{m}$ ), sans doute parce que le surcroît d'hydroxyde interfacial  
contrarie le processus de sélection géométrique.

L'épaisseur totale de  $D_2$  est de l'ordre de  $13\mu\text{m}$  ce qui,  
comparativement à  $D_1$ , montre une chute importante de rendement fa-  
radique ( $\sim 35\%$ ), alors que le courant total traversant la cellule  
n'a baissé que de  $1,6\%$  à l'introduction en solution de l'adjuvant:  
il devient ainsi patent que l'effet de butyne-diol ne consiste pas  
seulement à inhiber le dépôt métallique mais simultanément à exal-  
ter les réactions de décharge cathodique de l'hydrogène.

Les mêmes effets se retrouvent, cette fois plus atténués,  
lors de l'addition d'une dose cinq fois plus importante d'adjuvant  
( $10^{-4}\text{M}$ ) dans le dépôt  $D_3$  : on y trouve des fibres encore plus pe-  
tites ( $L_{\text{max}} 3\mu\text{m}$  ;  $d_{\text{max}} 0,3\mu\text{m}$ ) issues d'une seconde re-nucléation +  
sélection géométrique, et une épaisseur totale de  $10,7\mu\text{m}$  corres-  
pondant à une chute de rendement d'environ  $47\%$  par rapport à  $D_1$ .  
L'inhibition générale est ici de l'ordre de  $7\%$  sur le courant to-  
tal, ce qui semble indiquer par comparaison que la tendance du bu-  
tyne-diol à exalter les réactions d'hydrogène commence elle aussi  
à régresser.

Ces résultats montrent l'intérêt d'employer des concentra-  
tions très faibles d'adjuvant organique pour mieux mettre en relief  
leur rôle perturbateur, dans des conditions où la disparité entre  
les quantités utilisées et les effets produits rend ceux-ci tout à  
fait saisissants. C'est particulièrement net sur une micrographie  
comme 7b qui montre, à la frontière des dépôts  $D_1$  et  $D_2$ , par quel-  
les modifications de structure des fibres le mode de croissance  
 $\langle 211 \rangle$  se trouve entravé. A partir de là, on peut supposer que l'ac-  
cumulation d'hydroxyde à l'émergence des macles de type  $M_2$  (voir  
Fig. IV, 3) finit par y empêcher toute nucléation, interdisant de ce  
fait l'entretien de la croissance des fibres  $\langle 211 \rangle$ .

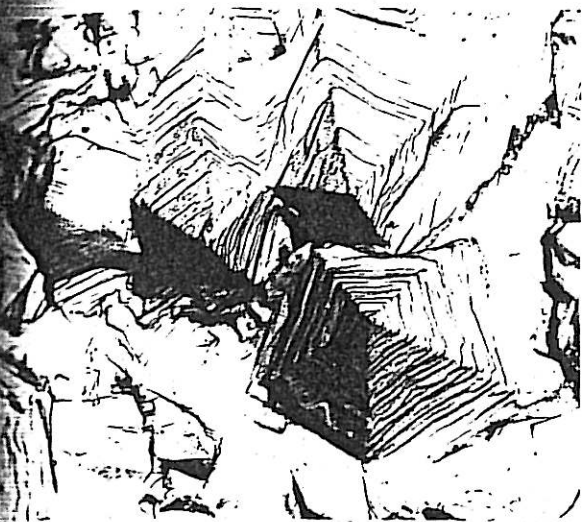


- PLANCHE 8 -

MODE DE CROISSANCE  $\langle 110 \rangle^A$

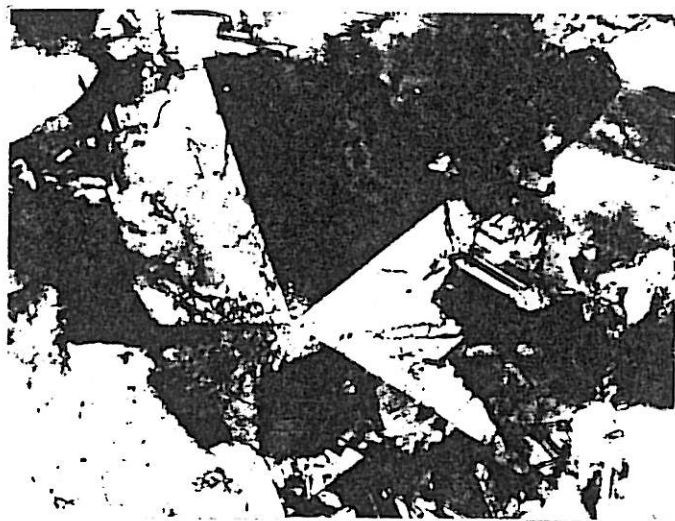
- a - Aspect de la surface observée par réplique de carbone.
- b - Structure interne.  
(Lame mince horizontale).
- c - Coupe verticale de l'ensemble d'un dépôt  $\langle 110 \rangle^A$  effectué, à partir d'une solution de chlorure, sur un substrat poli mécaniquement.
- d - Structure interne d'un dépôt  $\langle 110 \rangle^A$  préparé à partir d'une solution de Watts. (Lame mince verticale).
- e - Détail de la zone d'épitaxie d'un dépôt  $\langle 110 \rangle^A$  effectué sur un substrat [100] poli électrolytiquement.

PLANCHE 8



a

1  $\mu$ m



b

1  $\mu$ m



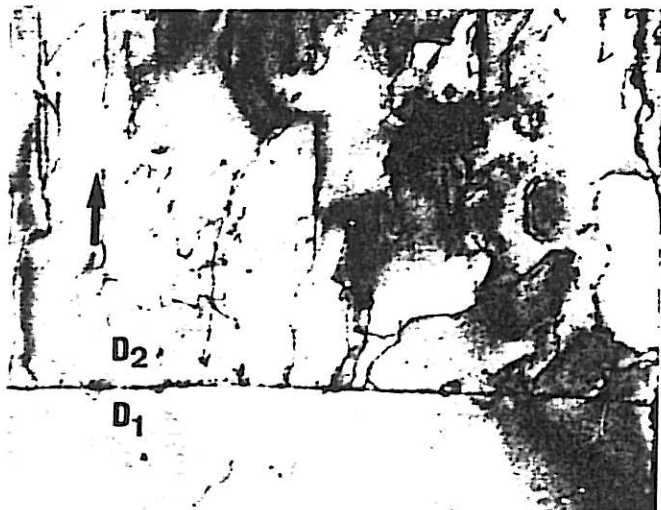
c

5  $\mu$ m



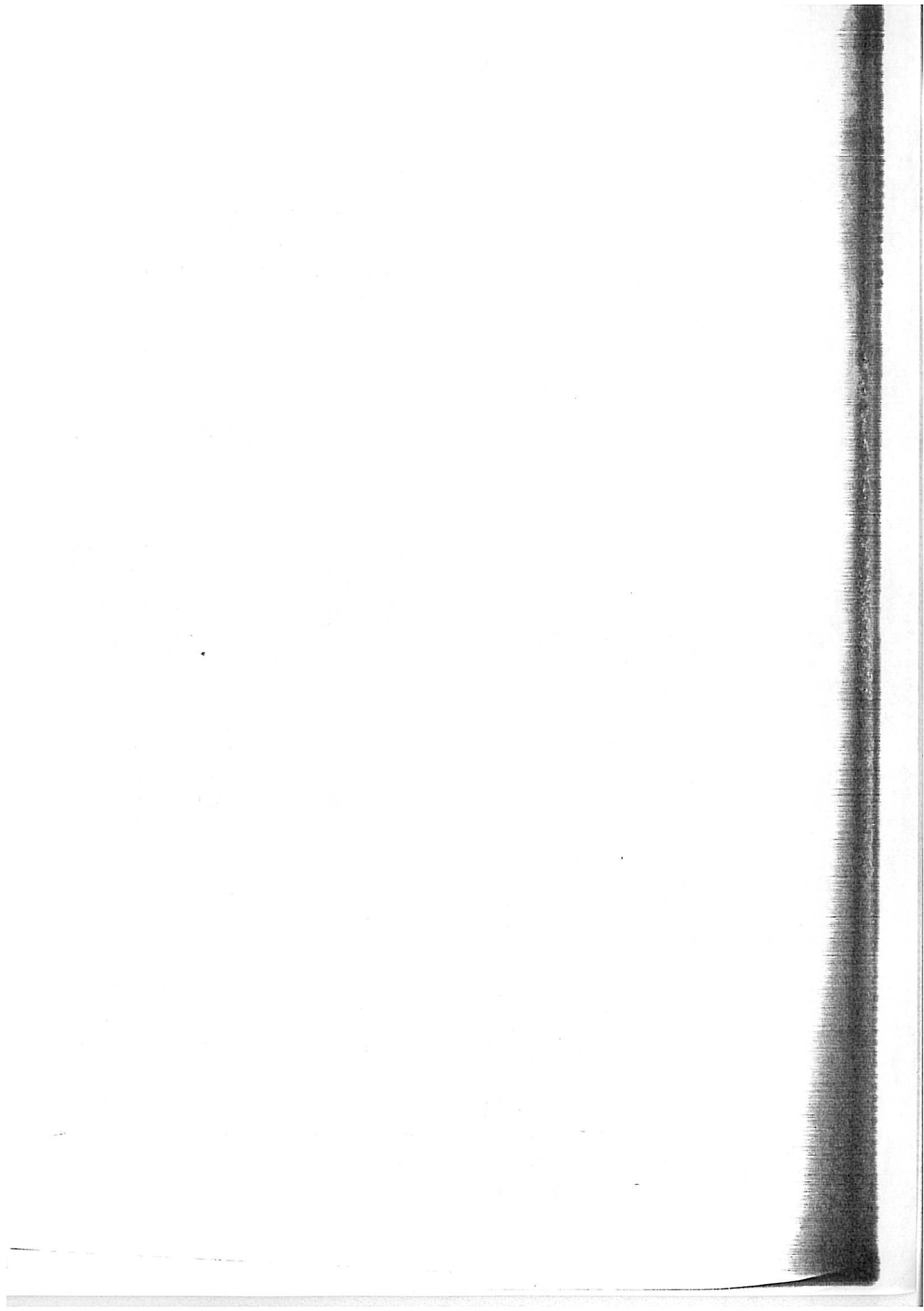
d

2  $\mu$ m



e

0 5  $\mu$ m



#### IV,2,4,2 benzène\_sulfonate

On se souvient de ce que la texture  $\langle 211 \rangle$  n'est pas stable en présence de composés sulfonés aromatiques et qu'une orientation préférentielle  $[100]$  s'impose dès que la concentration d'inhibiteur devient suffisante ( $\geq 2 \cdot 10^{-3} M$ ). Aussi avons-nous préparé un dépôt à trois strates, avec des concentrations respectives de 0,  $10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-4} M$  de benzène sulfonate. C'est seulement dans la partie  $D_3$  la plus chargée en inhibiteur que nous avons pu mettre en évidence des incorporations de soufre à l'intérieur des fibres  $\langle 211 \rangle$ . Une coupe  $(110)$  permet de constater que ces incorporations s'effectuent grosso modo le long des gradins de croissance (micrographie 7c). Une coupe  $(111)$  parallèlement aux macles verticales centrales (micrographie 7d) montre qu'à l'intérieur d'un cristallite  $\langle 211 \rangle$  dont la structure d'ensemble est conservée, existe une myriade de sous-grains de très faibles dimensions ( $\sim 500$  à  $10^3 \text{ \AA}$ ) dont les contours ne révèlent pas d'orientations bien définies. Ces résultats rappellent beaucoup ceux obtenus avec la texture  $[100]$  (comparer aux micrographies e et f de la planche 3) et s'interprètent donc d'une façon analogue : au cours du lent processus qu'il subit à l'interface, le benzène sulfonate ralentit la propagation des fronts de croissance au long desquels il finit par s'incorporer, plus probablement sous la forme réduite de soufre ou de sulfures que sous sa forme originelle de dérivé arylsulfoné (H.BROWN, 1972).

#### IV,3 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE $\langle 110 \rangle^A$

Beaucoup moins étudiée que les deux précédentes en raison des très lentes vitesses de cristallisation qu'elle implique, la texture  $\langle 110 \rangle^A$  a cependant piqué la curiosité de quelques chercheurs, principalement à cause des très belles symétries d'ordre 5 que l'on trouve soit dans son microrelief (micrographie 8a), soit encore dans les lames minces horizontales (micrographie 8b). Il a été établi que ces symétries quinaires étaient en fait des pseudo-symétries résultant de ce que chaque cristallite était constitué

de cinq secteurs, chacun d'entre eux se trouvant en position de macle par rapport à ses deux voisins (H. SCHLÖTTERER, 1964; M. FROMENT, 1968; G. MAURIN, 1970). Un tel arrangement n'est pas sans rappeler la pseudosymétrie binaire des fibres  $\langle 211 \rangle$  avec lesquelles les fibres  $\langle 110 \rangle^A$  présentent de nombreuses analogies.

#### IV,3,1 Caractéristiques générales

L'existence de plans de macle verticaux, groupés en zones autour d'un axe  $\langle 110 \rangle$  commun, constitue une cause d'anisotropie de croissance, par nucléation préférentielle le long de leur ligne d'émergence, ou bien encore au point de concours de ces cinq lignes (G. MAURIN, 1970). Un mécanisme de croissance du même type rend compte de la propagation des dendrites de nombreux métaux dans la direction  $\langle 110 \rangle$ , si bien qu'il n'est pas excessif de considérer les dépôts de Ni d'orientation préférentielle  $\langle 110 \rangle^A$  comme des assemblages compacts de dendrites.

Une coupe verticale confirme ce point de vue, qu'il s'agisse d'un dépôt préparé à partir d'une solution de chlorure (micrographie 8c) ou bien d'une solution de Watts (8d). On constate sur la première que les macles verticales sont systématiquement présentes dans toutes les fibres dès que celle-ci ont une taille suffisante pour les rendre observables. La sélection géométrique impose, ici encore, une durée de vie plus courte aux fibres dont l'axe  $\langle 110 \rangle$  est très incliné par rapport à la DMC, mais le phénomène semble ici moins contraignant qu'il ne l'était dans le cas des dépôts  $\langle 211 \rangle$ , ce qui explique les plus faibles dispersions mesurées par rayons X pour les textures  $\langle 211 \rangle$ .

Une microdiffraction localisée sur une fibre  $\langle 110 \rangle^A$  bien développée donne un cliché rappelant les diagrammes de cristal tournant, les taches s'alignant sur des droites perpendiculaires à la direction de croissance (J. AMBLARD, 1981). Ce résultat prouve que l'organisation en cinq secteurs telle que l'illustre la micrographie 8b se perpétue dans l'épaisseur et confère aux

fibres  $\langle 110 \rangle^A$  l'allure de prismes pentagonaux formés de cinq prismes triangulaires possédant une arête latérale commune.

IV, 3,2 Croissance épitaxique sur un substrat [100]

La micrographie 8e montre que dans le cas de l'épitaxie  $\langle 110 \rangle^A / [100]$  se retrouve encore le phénomène d'augmentation du nombre des dislocations signalé dans les cas  $[100] / [100]$  et  $\langle 211 \rangle / [100]$ . La comparaison avec les micrographies 2b et 6b permet de constater toutefois qu'ici l'augmentation est moindre que dans le cas où la texture imposée à  $D_2$  est  $\langle 211 \rangle$ , et rappelle plutôt le cas d'homoépitaxie  $[100] / [100]$ .

De fait l'épitaxie  $\langle 110 \rangle^A / [100]$  est étonnante de perfection et peut se poursuivre sur quelques dizaines de microns, ainsi que l'atteste la série de micrographies 1 à 8 de la planche 9. (Nous avons dû pour des raisons d'encombrement présenter cette séquence de micrographies en deux parties, mais elles se font suite dans l'ordre des numéros). L'étude détaillée de la manière dont les fibres  $\langle 110 \rangle^A$  naissent, reconnaissables à leurs macles rectilignes au départ très inclinées par rapport à la DMC, montre que c'est le plus souvent sur un défaut de structure dans  $D_2$ , soit dans les grains, soit dans la plupart des cas aux joints des grains (voir par exemple plus particulièrement les micrographies 5 et 6 de la série présentée).

IV, 3,3 Cristallogénèse probable des mode de croissance  $\langle 110 \rangle^A$  et  $\langle 211 \rangle$

La présence très systématique de plans de macle verticaux dans les fibres de ces deux textures et l'ordonnement de ces plans excluent que le maclage puisse résulter d'un accident de croissance, comme dans le cas des macles inclinées de la texture  $[100]$ . Tout porte à croire au contraire que ces édifices maclés prennent naissance dans la formation d'agrégats paracristal-

- PLANCHE 9 -

MODE DE CROISSANCE  $\langle 110 \rangle^A$  .

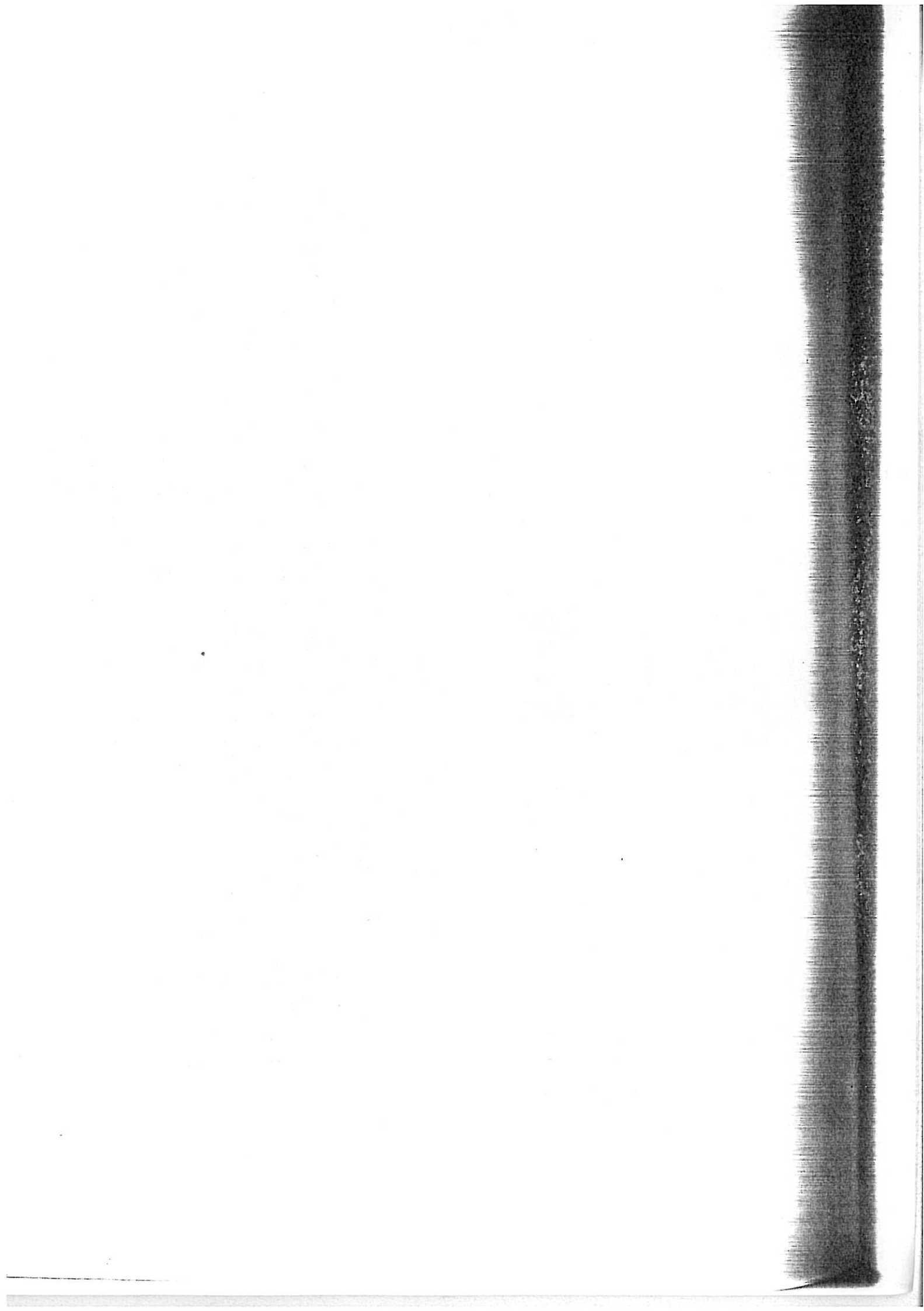
EPITAXIE SUR [100].

Vue générale de la coupe verticale d'un dépôt  $\langle 110 \rangle^A$  effectué sur un substrat [100] poli électrolytiquement.  
(La séquence de micrographies suit l'ordre des numéros).

actué







lins à structure icosaédrique ou décaédrique, dont on sait maintenant qu'ils sont plus stables que les structures cfc pour un très petit nombre d'atomes, et qui conservent lors de leur croissance le souvenir de leur structure d'origine (I. EPELBOIN, 1977; G. MAURIN, 1980). On a pu mettre en évidence de tels édifices, même dans les dépôts épitaxiaux de Ni sur différents supports monocristallins (J. THEVENIN, 1976), avec des dimensions de quelques centaines d'Angströms.

Il semble exister une nette corrélation entre ce mode particulier de germination tridimensionnelle et l'état d'inhibition de l'interface au moment et à l'endroit où naissent les agrégats (G. MAURIN, 1980). La croissance de ceux-ci, puis leur dégénérescence en structures multimaclées, font qu'ils sont probablement moins sensibles que les cristallites non-défectueux à l'inhibition, du fait de l'existence de nombreux sites de moindre énergie à l'émergence des plans de macles. On peut donc supposer que les modes de croissance  $\langle 110 \rangle^A$  et  $\langle 211 \rangle$ , plus lents que les autres, sont rapidement supplantés par ceux-ci lorsque les conditions d'électrolyse entraînent une faible inhibition interfaciale. Lorsqu'au contraire l'inhibition devient sévère ( $H_{ads}$  très lié ou  $Ni(OH)_2$  très stable), les modes de croissance rapides comme  $[100]$  sont très ralentis voire stoppés, ce qui laisse aux modes inhibés l'opportunité de s'imposer.

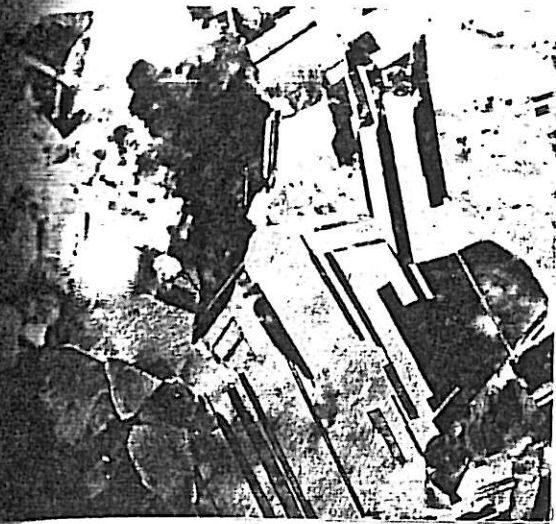
#### IV,4 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE $[110]^B$

Comme la précédente fort peu étudiée, la texture  $[110]^B$  n'a pas suscité autant d'intérêt en raison de l'absence dans les répliques superficielles de microrelief caractéristique (G. MAURIN, 1970). Les conditions très marginales de dépôt n'en facilitent pas l'exploration. Par ailleurs les importantes inclusions, probablement de sels basiques plus ou moins hydratés, et la formation fréquente de dendrites, font que les dépôts  $[110]^B$  présentent moins d'intérêt pratique que ceux des autres orientations.

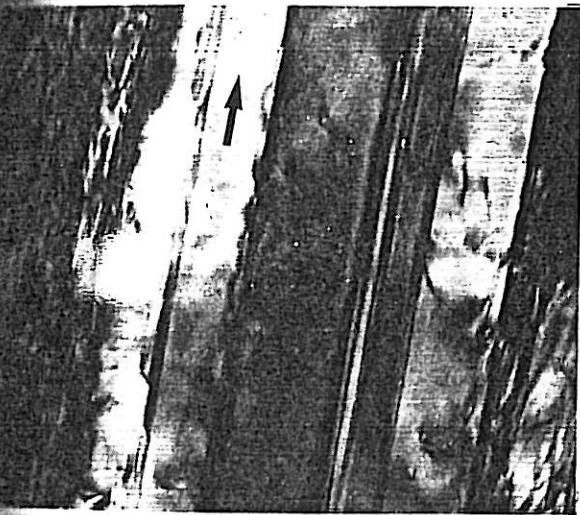
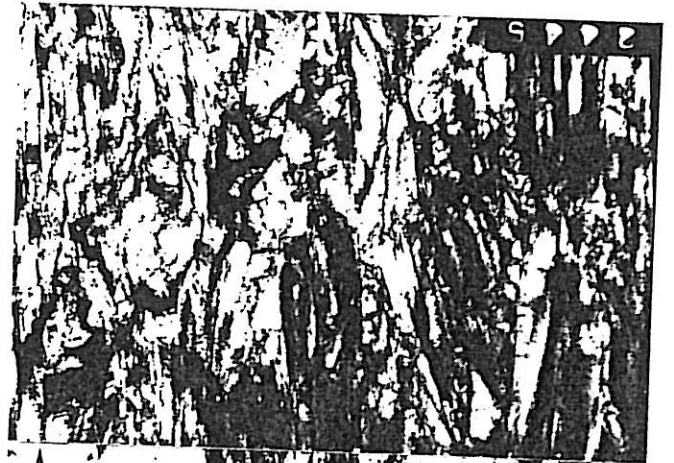
- PLANCHE 10 -

MODE DE CROISSANCE  $[110]^B$

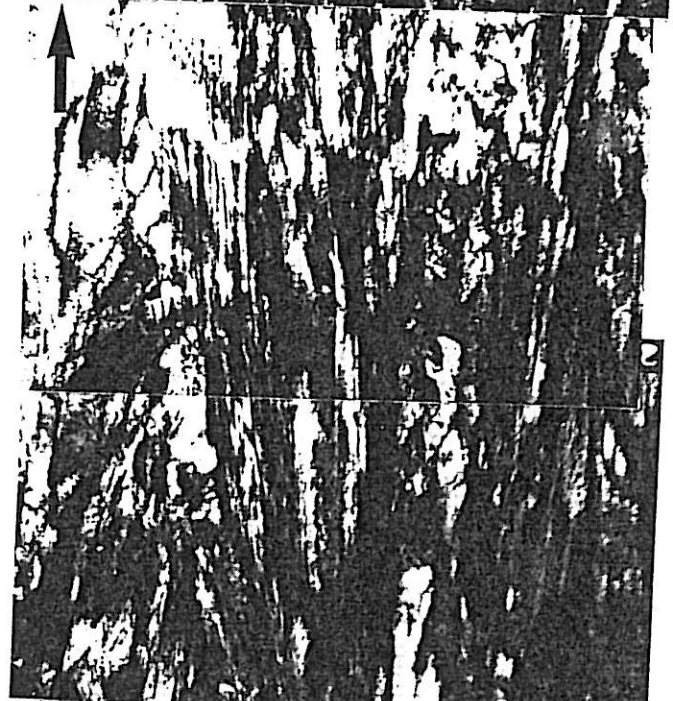
- a - Structure interne.  
(lame mince horizontale).
- b - Structure interne.  
(lame mince verticale) .
- c - Arrêt de la croissance d'un grain  $[100]$  dans la zone d'épita-  
taxie d'un dépôt  $[110]^B$  effectué sur un substrat  $[100]$  poli  
électrolytiquement.
- d - Vue générale de la coupe verticale d'un dépôt  $[110]^B$  effectu-  
sur un substrat  $[100]$  poli électrolytiquement.



1  $\mu\text{m}$



2  $\mu\text{m}$

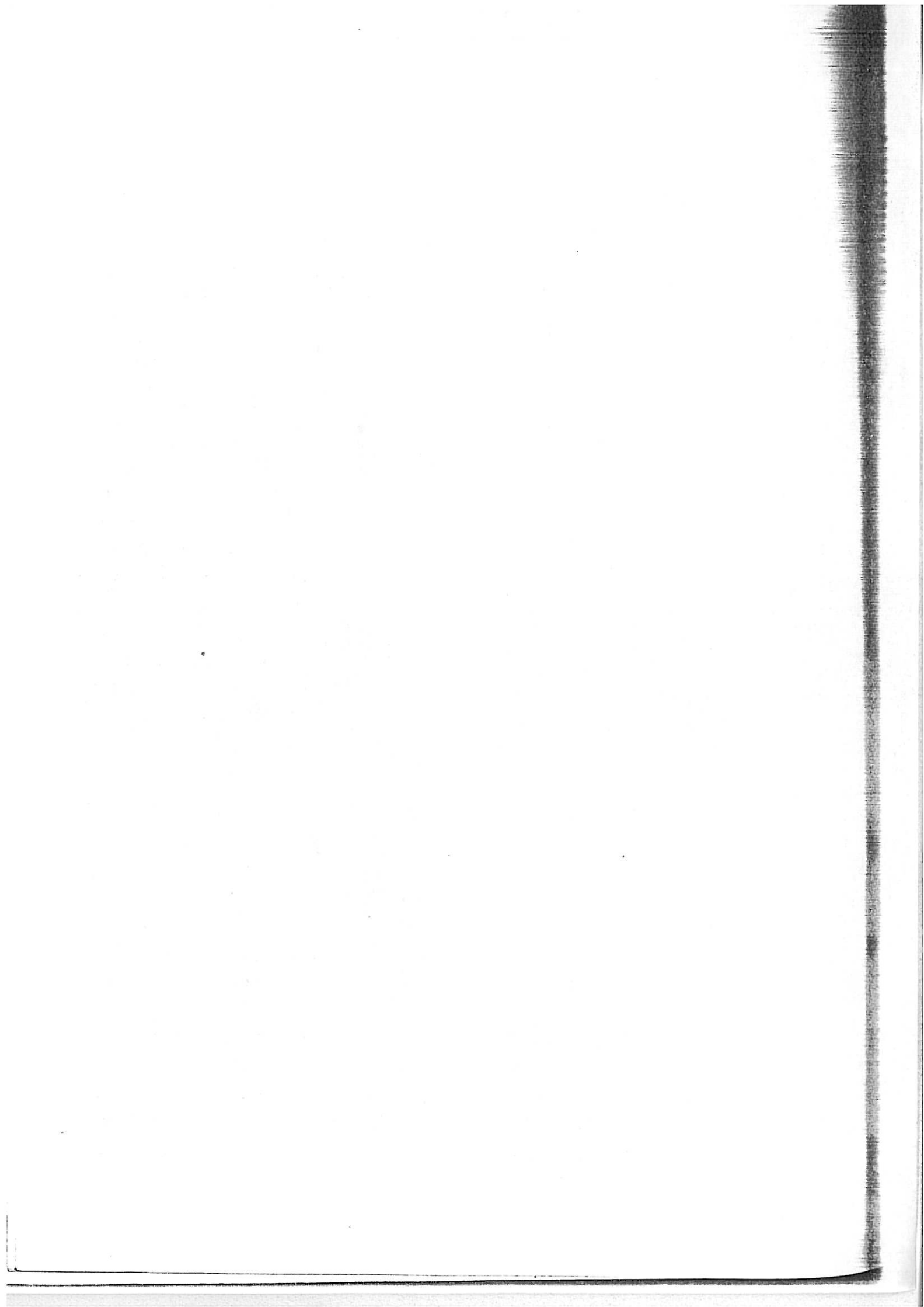


d

2  $\mu\text{m}$



0.2  $\mu\text{m}$



#### IV,4,1 Caractéristiques générales

Une lame mince horizontale (micrographie 10a) montre la présence de très nombreuses macles dont beaucoup sont orientées verticalement. On ne trouve cependant aucun groupement des plans de macle de manière ordonnée et systématique comme dans le cas des textures  $\langle 211 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle^A$ .

Une coupe verticale confirme la présence très fréquente de macles verticales en régime stationnaire de croissance, ainsi que l'existence d'une forte population de dislocations disposées d'une façon aléatoire dans les fibres (micrographie 10b). Les fibres sont longues ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) et fines ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Les mieux développées ont un diamètre maximum de  $2 \mu\text{m}$  environ. Une microdiffraction localisée permet de s'assurer que la direction de croissance est bien  $[110]$ , mais sans autre particularité structurale. Certains clichés de diffraction montrent aussi des anneaux diffus et larges laissant supposer l'existence dans les fibres d'inclusions sous forme très divisée, mais dont l'indexation ne permet pas une identification certaine. Ces anneaux supplémentaires se rencontrent surtout dans les clichés pris dans les zones hautement polycristallines des dépôts  $[110]^B$ .

#### IV,4,2 Epitaxie sur substrat $[100]$

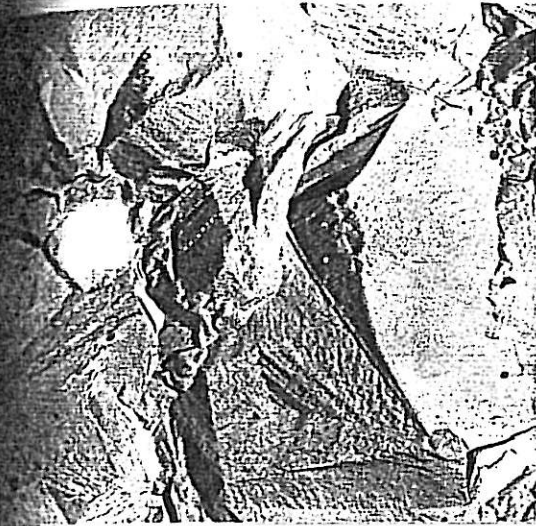
La série de micrographies accolées en 10d montre que l'épitaxie sur un substrat  $[100]$  ne dépasse en aucun cas une épaisseur de  $3 \mu\text{m}$ . Elle est encore plus réduite au niveau des joints de grains et des zones mal organisées du substrat, sur lesquels s'initient les longues fibres  $[110]^B$  dès les premiers instants du dépôt  $D_2$ .

La micrographie 10c détaille la destruction rapide d'un cristallite  $[100]$  au voisinage immédiat de la transition  $D_1/D_2$ . On y constate l'augmentation dramatique de la densité de dislocations, sans doute par suite de l'inhibition interfaciale due à la formation d'hydrogène accompagnée de la précipitation sur la surface cathodique de grandes quantités de sels basiques de nickel.

- PLANCHE 11 -

MODE DE CROISSANCE [210]

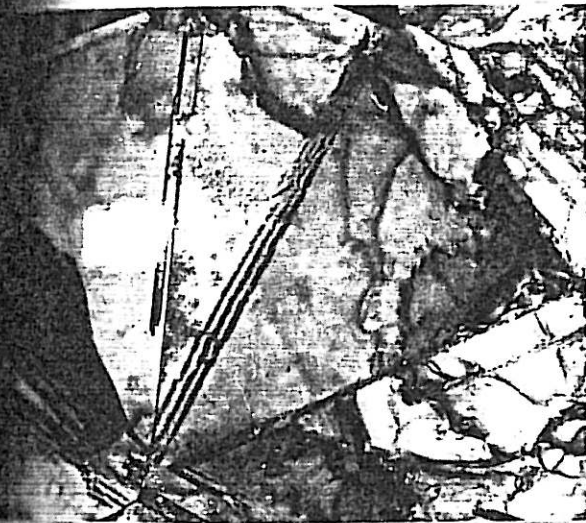
- a - Aspect de la surface observée par réplique de carbone.
- b - Structure interne.  
(lame mince horizontale).
- c - Vue générale de la structure interne.  
(lame mince verticale) .
- d - Détail d'une colonne constituant les dépôts [210]  
(lame mince verticale) .
- e - Transformation d'un grain [210] en grain [100] provoquée par  
l'addition dans l'électrolyte de  $60 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de butyne  
2 diol-1,4 .



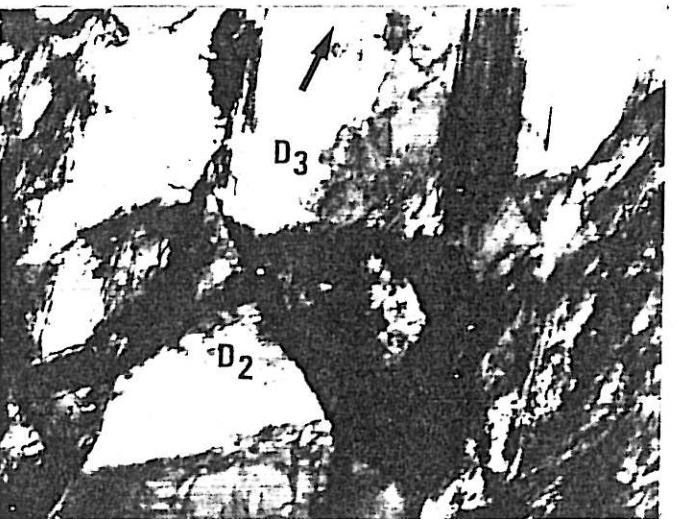
1 μm



2 μm



0,5 μm



1 μm



10 μm

c

e

b

d





#### IV,5 TEXTURE ET MODE DE CROISSANCE [210]

Le confinement de la stabilité de [210] aux solutions très acides et aux surtensions très cathodiques, les très faibles rendements en métal qui lui sont associés, enfin l'absence de microrelief bien caractérisé (G. MAURIN, 1970), font que cette texture a suscité nettement moins d'intérêt que toutes les autres. Nous montrerons pourtant qu'elle procède d'un mode de croissance tout à fait particulier, que seule notre technique de lames minces verticales pouvait permettre de découvrir.

##### IV,5,1 Caractéristiques générales

Une réplique de carbone (micrographie 11a) illustre l'absence d'ordre apparent dans la morphologie superficielle, tandis qu'une lame mince conventionnelle (11b) permet de mettre en évidence de nombreux défauts structuraux, macles, défauts d'empilement et dislocations dans les cristallites [210], sans pour autant autoriser à affirmer que ces défauts témoignent d'une organisation structurale particulière.

Le premier examen d'une micrographie verticale, telle que celle reproduite en 11c, révèle qu'un dépôt [210] n'est pas constitué à proprement parler de fibres comme c'était le cas pour les dépôts des quatre autres textures, mais d'un enchevêtrement apparemment désordonné de cristallites maclés dessinant des contours polygonaux et présentant de fréquentes pseudo-symétries pentagonales. L'observation plus attentive permet de distinguer des colonnes verticales, légèrement évasées vers le haut, construites par accollement de tétraèdres cfc limités par des faces {111}, chaque tétraèdre étant en position de macle par rapport à ses voisins.

Une telle organisation est plus clairement visible lorsqu'on effectue le dépôt [210] sur un substrat de nickel d'orientation préférentielle [100] : l'influence épitaxique d'un tel sub-

strat disparaît très progressivement dans l'épaisseur du et il peut se trouver qu'une colonne [210] d'assez grand diamètre se détache sur un fond de cristallites plus finement divisés. La micrographie 11d montre une colonne particulièrement bien développée le long de laquelle les cristallites sont agencés par cinq autour d'axes  $\langle 110 \rangle$  communs. Ces axes sont légèrement inclinés par rapport à l'horizontale et de plus décalés régulièrement les uns par rapport aux autres, ce qui confère à la configuration hélicoïdale à l'ensemble de l'édifice.

#### IV,5,2 Modèles d'organisation structurale

##### a) par empilement de tétraèdres réguliers identiques

A partir de l'examen de la section d'une série d'échantillons [210] nous avons reconstitué le modèle d'assemblage d'une colonne au moyen d'un empilement de tétraèdres réguliers identiques (J. AMBLARD, 1982b), ce qui permet de faire apparaître clairement les pseudosymétries pentagonales et la configuration hélicoïdale d'ensemble (Fig. IV,5,A).

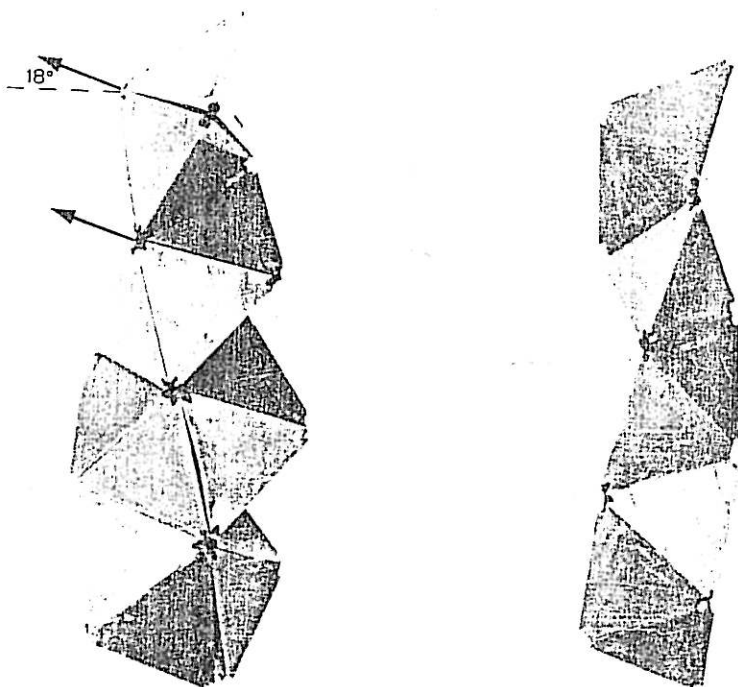


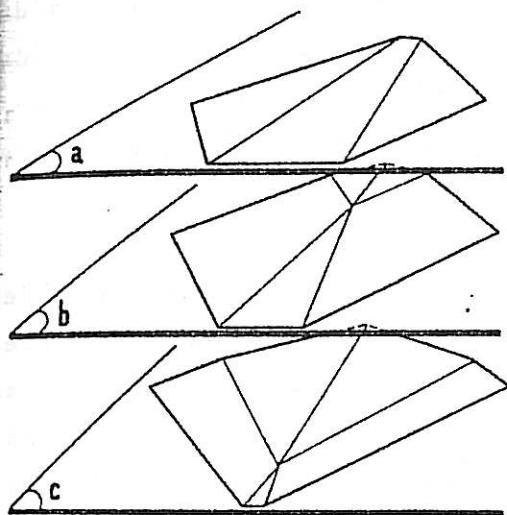
Fig.(IV,5)

##### Modèles de colonnes [210]

A) par assemblage de colonnes de cinq tétraèdres conservant pour leur axe  $\langle 110 \rangle$  pentagonal une orientation à 18 degrés de l'horizontale.

B) par assemblage compact de tétraèdres avec conservation d'une direction commune de type [210]. En rajoutant des tétraèdres par accolement aux faces libres de cette colonne, on obtient la structure précédente.

Par simulation sur ordinateur nous avons également tracé le contour et les traces des plans de macle (= faces d'accolement des tétraèdres) qui correspondraient à des coupes horizontales effectuées dans une telle colonne à différentes hauteurs. Trois de ces coupes sont représentées en perspective sur la Fig(IV,6).



Fig(IV,6)

Vue en perspective de coupes réalisées à différentes hauteurs dans une colonne de type A. La coupe simulée en b correspond sensiblement à la micrographie 11b.

On notera le bon accord entre ces coupes simulées et les micrographies électroniques de lames minces conventionnelles en comparant la Fig.(IV,6b) à la micrographie 11b.

Détaillons plus avant la construction du modèle de la Fig.(IV,5 A). La colonne peut être bâtie en deux étapes : on construit d'abord une colonne telle que celle représentée Fig.(IV,5 B) par empilement compact de tétraèdres, chaque tétraèdre étant accolé par deux faces (111) en position de macle symétrique avec ses deux voisins. D'une façon générale, le maillage par rapport à un plan (HKL) a pour effet de transformer une direction [uvw] en une direction [u'v'w'] suivant la relation matricielle :

$$\begin{vmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} u \\ v \\ w \end{vmatrix} - 2 \left( \frac{uH + vK + wL}{H^2 + K^2 + L^2} \right) \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix}$$

Partant de cette formule, on montre que parmi les quatre plans de macles de la famille  $\{111\}$ , deux transforment un axe  $[210]$  en un axe de même type, tandis que les deux autres le transforment en une direction de type  $[542]$ . Or, précisément, la colonne B est assemblée grâce aux macles qui conservent une direction commune de type  $[210]$ , celle-ci devenant de ce fait l'axe longitudinal de l'ensemble de la colonne. Ce choix entre les deux types possibles de macles est responsable de la structure hélicoïdale de l'édifice, où chaque tétraèdre peut se déduire du précédent par symétrie par rapport à un plan  $(111)$ , ou encore par une translation le long de l'axe longitudinal  $[210]$  suivie d'une rotation de  $2 \text{ Arc tg } \sqrt{5}$ , soit  $131,8^\circ$ .

La seconde étape consiste à ajouter latéralement de nouveaux tétraèdres, ce qui fait apparaître les pseudo-symétries pentagonales de la Fig.(IV,5.A). Ces nouveaux tétraèdres étant en position de macles par rapport aux faces  $(111)$  restées libres de la colonne B auront donc une direction longitudinale de type  $[542]$ . On s'explique ainsi les diagrammes de diffraction de rayons X ou d'électrons que donnent les dépôts de texture  $[210]$ , où la concentration des pôles  $(420)$  caractéristiques de la texture  $[210]$  est toujours accompagnée de la présence de pôles  $(542)$  (K.HASHIMOTO, 1965; J. AMBLARD, 1978 a).

b) par empilement de sphères dures

Un assemblage de tétraèdres semblable à celui de la colonne B avait été décrit dès 1952 par BOERDIJK, mais de façon purement formelle puisque l'objectif de cet auteur consistait à modéliser des empilements de sphères dures à compacité maximale, supérieure même à celle d'un réseau cristallin cfc. C'est ainsi qu'il a construit une structure en aiguille identique à celle représentée plus loin sur la Fig.(IV,8c) et qui peut être obtenue par assemblage de tétraèdres à quatre sphères suivant le processus décrit plus haut. Il semble donc que la structure très particulière des dépôts de Ni de texture  $[210]$  pourrait provenir d'un arrangement atomique non conforme au réseau cfc, comme c'est déjà le cas pour les structures multimaclées décaédriques ou icosaédriques rencontrées dans les dépôts de texture  $\langle 110 \rangle^A$  ou  $\langle 211 \rangle$ , ainsi que nous l'avons vu au §(IV,3,3).

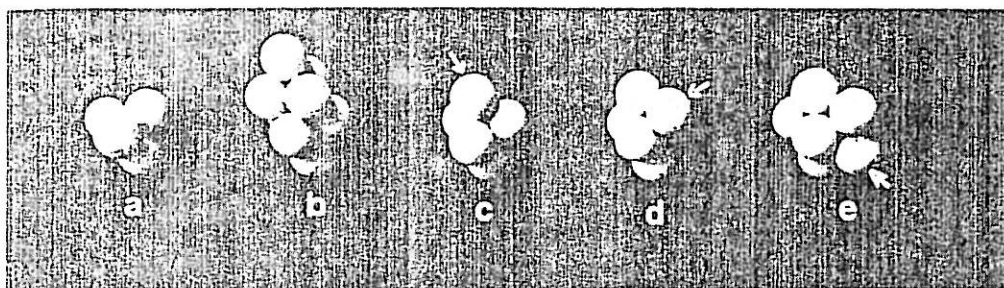


Fig. (IV, 7) Modèles de sphères dures d'agrégats à faible nombre d'atomes. a) tétraèdre compact. b) 2 tétraèdres accolés suivant la structure cfc. c) addition d'un nouvel atome sur un site tétraédrique du tétraèdre primitif. d) addition d'un second nouvel atome. e) agrégat de 7 atomes à symétrie pentagonale.

Examinons diverses possibilités de faire croître un agrégat tétraédrique à quatre atomes tel que celui de la Fig. (IV, 7 a). Le maintien de la structure cfc s'obtient par exemple en ajoutant un second tétraèdre comme en (IV, 7 b). On remarque qu'alors trois des nouveaux atomes sont en contact avec deux atomes du tétraèdre primitif. Cependant des arrangements localement plus compacts peuvent être construits en positionnant chaque nouvel atome dans le site "tétraédrique" que constituent trois sphères en contact : l'addition d'un premier atome est représentée en (IV, 7 c), celle d'un second en (IV, 7 d). Plusieurs sites sont possibles pour ce qui est du troisième. Si on l'ajoute en (IV, 7 e) on obtient un agrégat de sept atomes à symétrie pentagonale, imparfaite puisque la fermeture de la couronne de cinq atomes ne peut être réalisée avec des sphères dures. Cependant des calculs théoriques (A. JULG, 1972; M.R. HOARE, 1972) montrent que de tels agrégats atomiques à symétrie pentagonale, liés par des potentiels de différents types, peuvent être plus stables que leurs homologues cfc. Si, au contraire, on ajoute le troisième atome dans le site tétraédrique supérieur,

on obtient la configuration (IV, 8 a), puis (IV, 8 b) en répétant l'opération pour un quatrième atome.

La répétition systématique de l'addition d'un nouvel atome dans le site tétraédrique supérieur engendre une colonne BOERDIJK (Fig.IV, 8 c), alors que toute addition latérale (Fig.IV, 8 d) crée localement une structure pentagonale identique à celle de l'agrégat (IV, 7 e).

Au vu de ces propriétés remarquables, on pourrait penser que cette structure de sphères dures est responsable de la croissance orientée suivant la direction  $[210]$  au même titre qu'une dislocation-vis ou que l'axe pentagonal de la texture  $\sim 110^\circ$ . Ceci est possible au stade de l'agrégat où l'arrangement atomique ne respecte pas nécessairement la structure cfc, mais beaucoup plus problématique au niveau de croissance très développée que réelle.

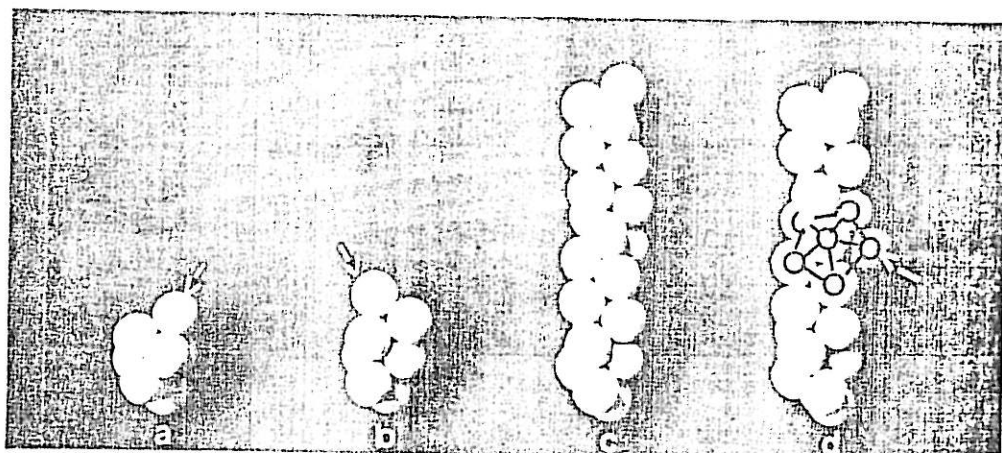


Fig.(IV,8) Genèse d'une colonne hélicoïdale

- a) partant de la configuration (IV,7d), addition d'un atome sur le site tétraédrique supérieur.
- b) répétition de la même opération.
- c) colonne de Boerdijk équivalente au modèle (IV.5b).
- d) n'importe quelle addition d'un atome en position latérale recrée localement la configuration à symétrie pentagonale (IV,7e).

les dimensions des colonnes [210] mises en évidence par les micrographies 11c et 11d. De telles colonnes présentent certes la structure polytétraédrique schématisée sur la Fig.(IV,5), mais ne possèdent pas d'axe central [210] où les atomes seraient localement arrangés suivant le mode de BOERDIJK. Il est donc probable que l'information perpétuant sur de grandes distances (plusieurs milliers de distances interatomiques) ce mode de croissance extrêmement particulier doit être plutôt recherchée du côté des axes  $\langle 110 \rangle$  obliques, par exemple par suite d'une disposition locale des plans de macles engendrant sur la surface un gradin perpétuel (A.J. MELMED, 1959, 1961).

#### IV,5,3 Croissance épitaxique sur [100]

Nous avons vu au §(IV,1,3) que partant d'un substrat [210] l'épitaxie était quasi nulle, puisqu'aucune symétrie pentagonale caractéristique de [210] n'a pu être mise en évidence dans le dépôt  $D_2$  effectué en conditions [100]. Il en va tout autrement dans la situation inverse, comme l'illustre la série de micrographies présentées sur la planche 12. Cette série couvre toute l'épaisseur ( $\sim 70\mu\text{m}$ ) d'un dépôt [210] effectué sur un substrat [100] depuis celui-ci jusqu'au dépôt d'épaississement E. On peut y constater que, selon la qualité d'organisation structurale du substrat  $D_1$ , le dépôt  $D_2$  en poursuit ou non l'orientation : là où le dépôt  $D_1$  présente une texture [100] bien organisée, l'épitaxie peut s'exercer quasiment dans toute l'épaisseur de  $D_2$  ; dans les zones hautement polycristallines de  $D_1$  au contraire, le mode de croissance [210] s'impose dès les premières couches du dépôt  $D_2$ .

On peut induire de cette anisotropie très frappante qu'il doit sans doute exister une interaction importante entre l'hydrogène moléculaire formée à la cathode et les défauts structuraux de celle-ci. Ces défauts favorisent la formation de l'hydrogène, soit pour des raisons énergétiques, soit pour des raisons liées à la géométrie de l'adsorption. La présence de défauts est donc susceptible d'entraîner des différences locales dans le bilan des déchar-

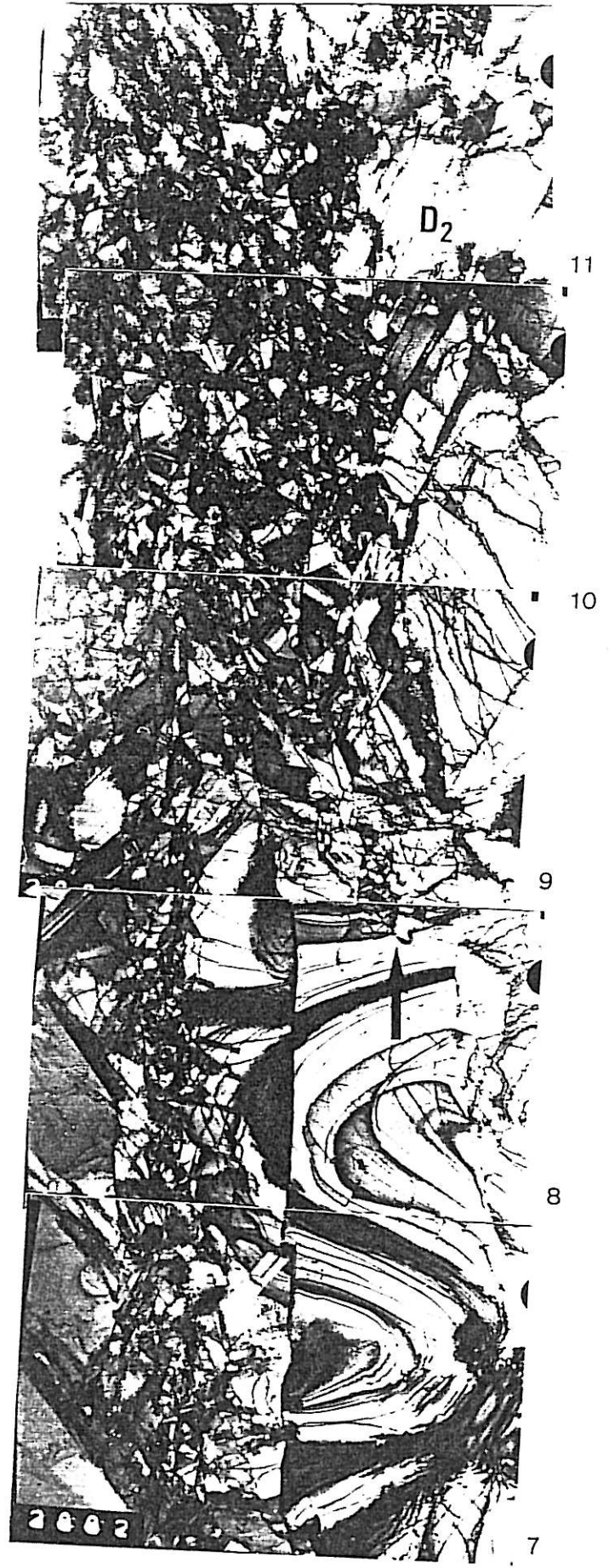
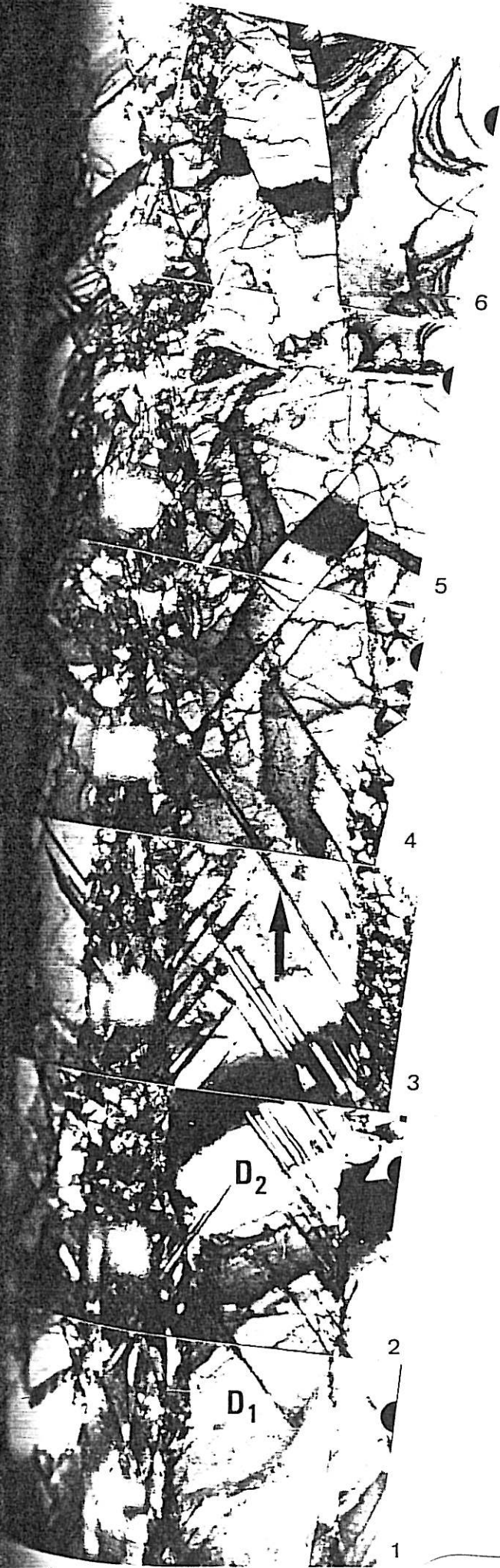


- PLANCHE 12 -

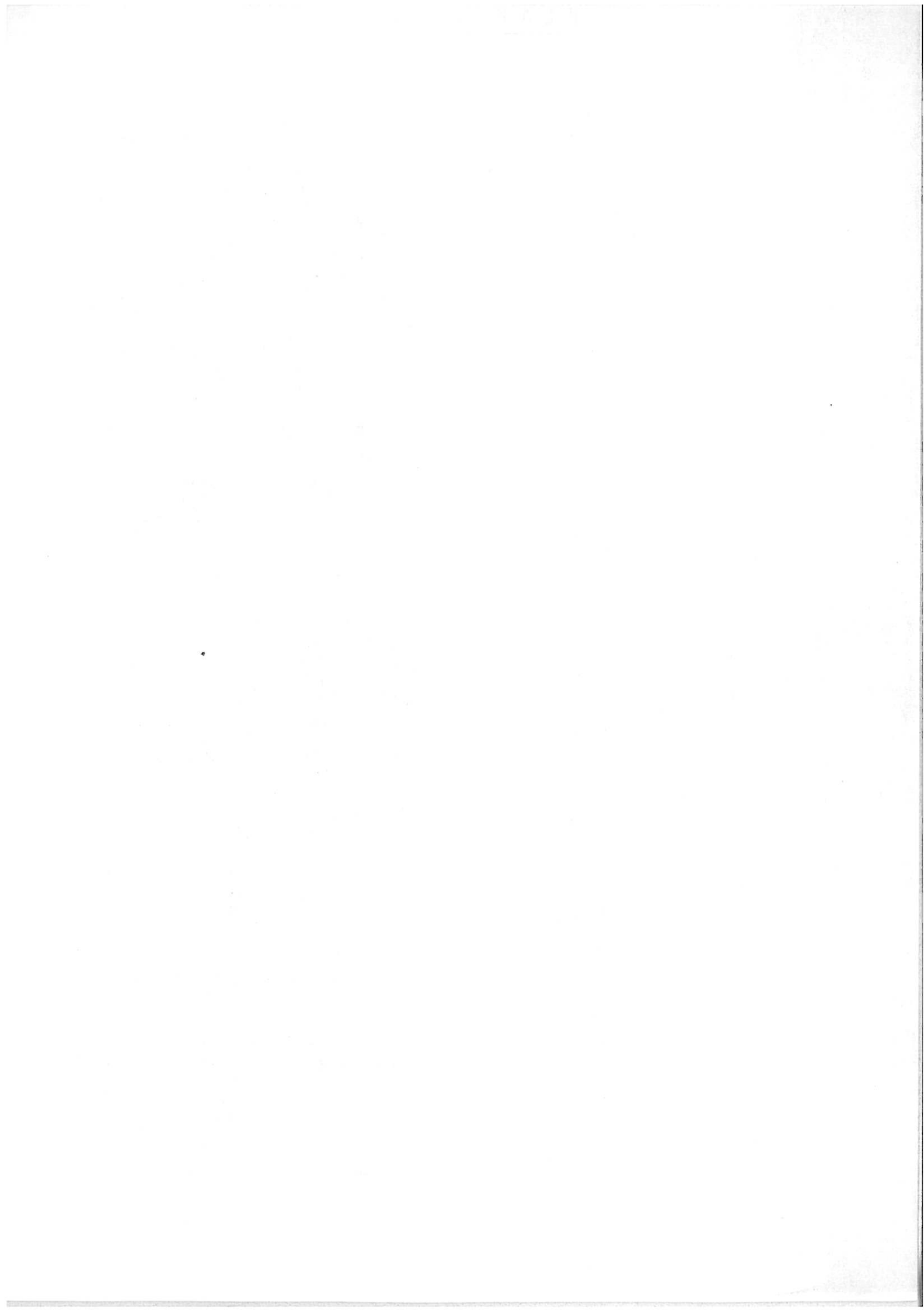
MODE DE CROISSANCE [210] .

EPITAXIE SUR [100].

Coupe verticale de l'ensemble d'un dépôt [210] effectué sur un substrat [100] poli électrolytiquement .  
(La séquence des micrographies suit l'ordre des numéros).



5 μm



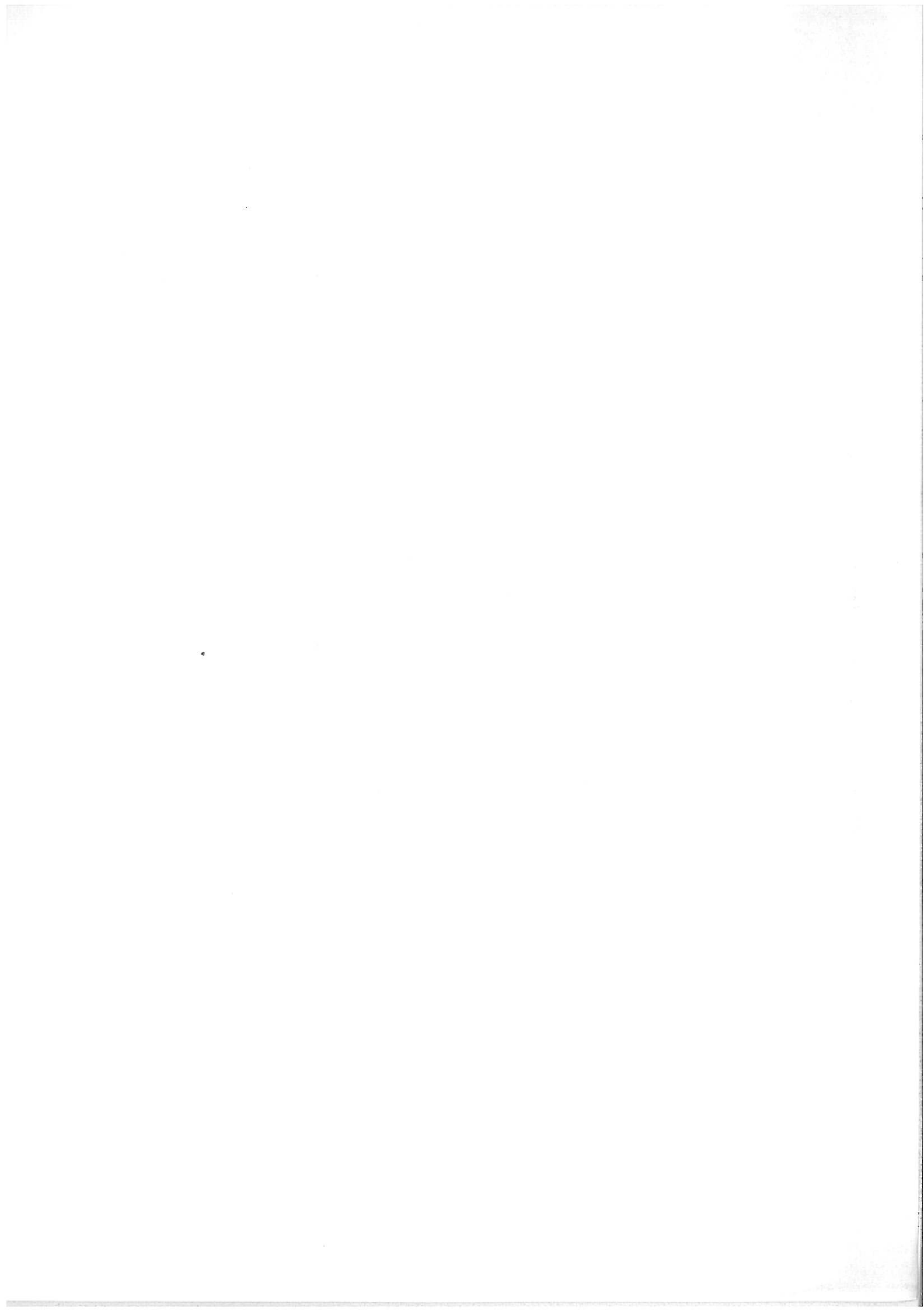
ges ioniques, en faveur des  $Ni^{++}$  dans les zones très ordonnées, en faveur des  $H^+$  dans les zones défectueuses. L'hydrogène formé préférentiellement dans celles-ci exerce à son tour un effet sur la structure cristalline, en inhibant le mode de croissance [100] et en permettant au mode de croissance [210] de s'entretenir.

Il va de soi que ces considérations très qualitatives doivent être nuancées : les zones épitaxiales de  $D_2$  ne sont pas exemptes d'hydrogène, ainsi qu'en témoigne l'importante densité de macles inclinées typiques de la texture [100] que l'on y peut trouver et dont on peut attribuer la formation ici plus fréquente à la présence d'hydrogène adsorbé.

#### IV,5,4 Perturbation par les adjuvants organiques

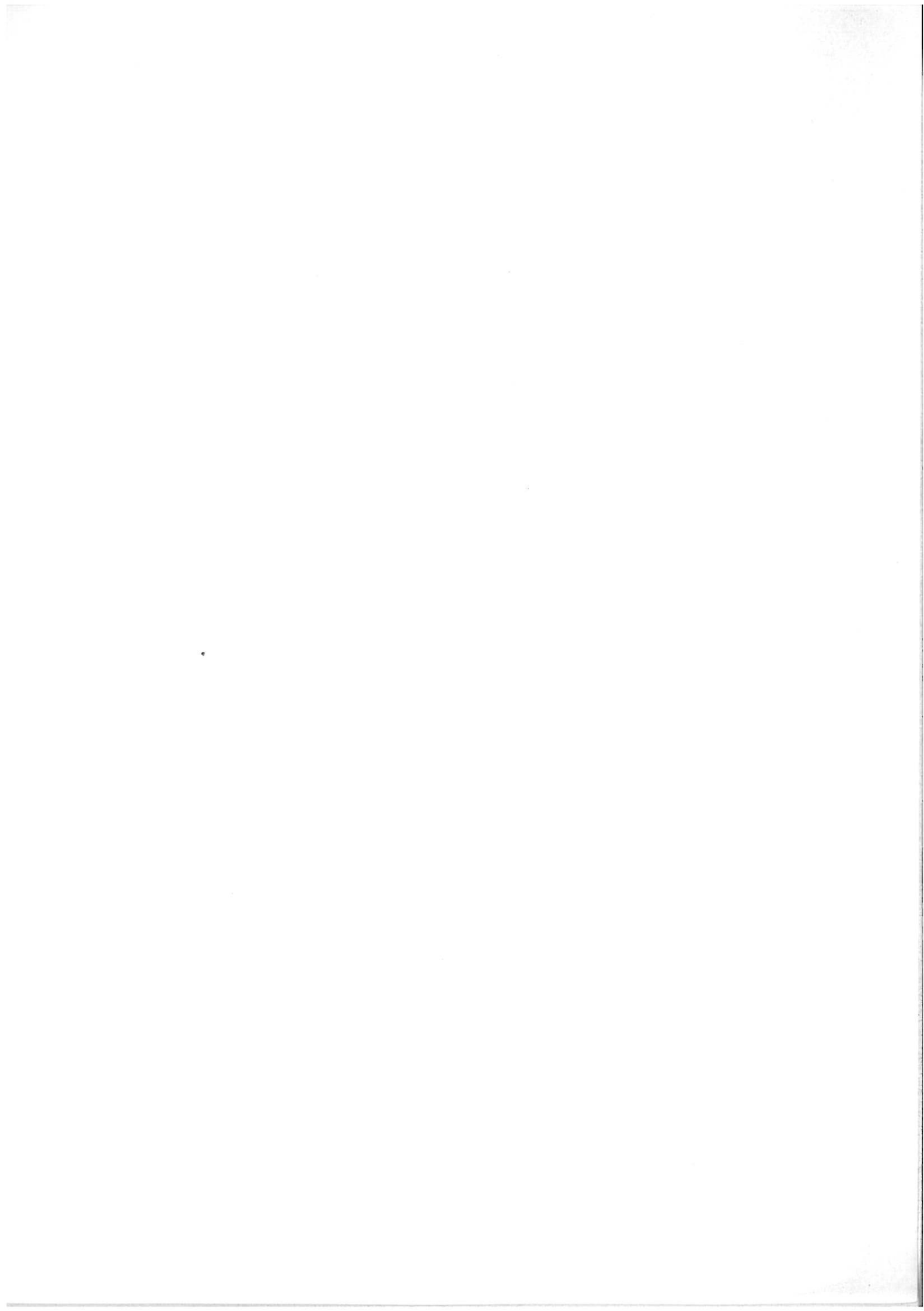
Un dépôt à trois étages préparé avec des concentrations croissantes de benzène sulfonate (cf. tableau II,2) ne permet de déceler aucune modification sensible apportée par ce dérivé au mode de cristallisation [210]. Par contre, une expérience du même type avec le butyne-diol (que nous savons être grand consommateur d'hydrogène) montre que la texture [210] ne résiste que jusqu'à des concentrations de quelques  $10^{-3}$  moles par litre.

La micrographie 11e illustre la transition entre les deux derniers étages d'un dépôt obtenus respectivement en présence de 4 et  $6 \cdot 10^{-3}$  M de butyne-diol. On y assiste à la formation de fibres [100] dans le dépôt  $D_3$ , ce qui peut s'interpréter comme une libération de la surface cathodique de l'inhibition par l'hydrogène. Cette libération se paye du tribut d'une autre espèce d'inhibition, cette fois par l'hydroxyde, comme en témoignent la grande densité de dislocations et l'absence de macles obliques qui caractérisent les fibres [100] de  $D_3$  au voisinage de la frontière entre  $D_3$  et le dépôt d'épaississement E.



CHAPITRE V

CONCLUSIONS



L'observation par M.E.T. de lames minces verticales nous a permis de confirmer que les diverses textures recensées au Chapitre III procèdent de modes de croissance profondément différents d'une texture à l'autre, ainsi que de mettre en relief le rôle éminent que jouent les macles dans la propagation de la plupart de ces modes. Examinons maintenant quelles conséquences nous pouvons tirer de l'ensemble de nos résultats, tant au niveau théorique de la genèse d'une texture qu'au niveau de ses implications sur les propriétés physicochimiques des dépôts électrolytiques de nickel.

## V,1 GENESE DES TEXTURES

### V,1,1 Compétition de croissance

Il nous faut tout d'abord rendre compte de l'évidence expérimentale suivante : il existe une grande variété de modes de croissance pour le nickel électrolytique selon les conditions de dépôt, mais en règle générale un seul de ces modes prévaut dans des conditions d'électrolyse déterminées. C'est donc qu'intervient quelque part un processus de sélection qui favorise ce mode au détriment de tous les autres. Ce processus de sélection peut a priori être envisagé soit au moment de la nucléation, soit au cours de la croissance. Mais nous avons indiqué au début du chapitre précédent que des travaux récents menés parallèlement à la présente étude permettent d'exclure formellement la première hypothèse : ils démontrent que, quelles que soient les conditions d'électrolyse, les germes tridimensionnels de nickel formés sur un substrat neutre (carbone vitreux) ne possèdent pas d'orientation préférentielle. On peut trouver sur le même substrat aussi bien des germes cfc de diverses orienta-



tions que des agrégats paracrystallins à structure icosaédrique ou décaédrique (E. TREVISAN-PIKACZ, 1981). La poursuite de la croissance de chacun de ces germes fait en outre intervenir des maclages répétés dans toutes les directions, si bien qu'avant même l'étape de coalescence chaque cristallite se présente comme un édifice polycristallin multimaclé, statistiquement désorienté, de forme globale hémisphérique. L'étape de coalescence constitue donc un moment de parfaite désorientation ainsi qu'en témoignent les clichés de diffraction tangentielle des électrons que l'on peut alors obtenir. Ceci prouve que la texture des dépôts épais s'organise postérieurement à cette étape de coalescence, par suite de la disparité des vitesses de croissance verticale des différents cristallites. Il s'agit donc d'une sélection de croissance dont il nous faut déterminer quels facteurs la gouvernent.

#### V,1,2 Sélection géométrique

A ce stade de notre discussion nous devons nous démarquer nettement de la théorie de la sélection géométrique : bien que nous partions des mêmes observations expérimentales (les dépôts minces, d'épaisseur voisine de  $10^3$  Å, sont désorientés et formés de cristallites très petits, tandis que les dépôts d'épaisseur supérieure à quelques microns sont déjà texturés et formés de cristallites de plus grandes dimensions) pour construire la même hypothèse (sélection de croissance), il existe une différence fondamentale entre le processus de sélection que nous cherchons à décrire et celui des défenseurs de la sélection géométrique. Cette différence tient dans l'idée que les uns ou les autres nous faisons d'une part de la structure du chaos polycristallin désorienté initial, d'autre part de la raison de l'anisotropie de vitesse de croissance des individus cristallins en compétition.

Pour K.M. GORBUNOVA (1943), par exemple, le chaos initial est constitué d'une collection de cristallites mono-

crystallins disposés au hasard sur le substrat. Ceux dont la croissance sera favorisée se trouvent placés dans des orientations particulières par rapport au champ électrique. Le facteur décisif est selon H. WILMAN (1955) l'orientation des plans cristallins les plus denses dans chaque cristallite : pour un monocristal, en effet, la seule cause possible d'anisotropie de croissance réside dans les vitesses de propagation latérale ou normale des différents plans réticulaires.

C'est par ce point précis qu'à notre avis cette théorie pêche : nous savons que le chaos polycristallin initial n'est absolument pas constitué de monocristaux, mais bien au contraire d'édifices polycristallins hautement defectueux comportant en particulier une grande densité de macles. Ces macles, à l'instar d'autres défauts structuraux (dislocations-vis par exemple), fournissent lorsqu'elles émergent des sites superficiels de moindre énergie pour la croissance, comme d'ailleurs pour la dissolution (I. EPELBOIN, 1969 ; G. MAURIN, 1970). Nous montrerons plus loin qu'elles ont également toute chance d'offrir des sites moins sensibles que les autres à l'inhibition. Leur présence dans un cristallite constitue donc une cause d'anisotropie autrement plus marquée que les faibles différences de vitesse de croissance des divers plans réticulaires.

La seule présence de macles dans les cristallites suffit donc à écarter la sélection géométrique comme facteur de sélection des textures. Avant de chercher quel autre facteur en est selon nous responsable, il nous faut reconnaître qu'une sélection de type géométrique existe néanmoins : nous l'avons signalée dans le sous-chapitre IV,2 à propos de la texture  $\langle 211 \rangle$  et indiqué alors qu'on pouvait l'observer aussi dans tous les autres modes de croissance. Cette sélection revient en fait à dire que la probabilité de survie d'un cristallite dans l'épaisseur du dépôt est d'autant plus grande que les éléments structuraux assurant la propagation de la croissance sont mieux orientés vis-à-vis de la D.M.C., par exemple, dans le cas de la texture  $\langle 211 \rangle$ , que les groupements en nombre impair de plans de macle sont bien verticaux i.e. parallèles à la D.M.C. Le

phénomène s'observe surtout en conditions d'inhibition réduite, il rend compte de ce que les dimensions des fibres augmentent avec l'épaisseur de dépôt, aussi bien en longueur qu'en diamètre. Mais nous avons bien spécifié que ce type de sélection n'intervient qu'entre individus cristallins identiques possédant déjà tous, aussi tôt qu'on puisse les reconnaître par M.E.T., le même mode de croissance et qu'il ne saurait donc rendre compte de la sélection des textures.

V,1,3 Inhibition spécifique

Notre théorie concernant la genèse des textures s'appuie au contraire sur des exemples que l'on pourrait qualifier d'antisélection géométrique. Ainsi avons-nous constaté (§ III,1,6,3) l'effet néfaste d'une acidification de la solution sur la perfection de la texture [100] : lorsque le pH de la solution de Watts décroît de 4,5 jusqu'à zéro, on observe simultanément une dispersion de la texture [100] dans un rapport deux, une diminution de la perfection dans un rapport quatre, de même qu'un raccourcissement des longueurs de fibre dans un rapport 20. Cet effet ne peut être attribué qu'à l'hydrogène gazeux formé de manière de plus en plus abondante à l'interface. Il est clair que cet hydrogène joue le rôle d'un inhibiteur du mode de croissance [100] et qu'un surcroît d'hydrogène peut ralentir suffisamment la propagation verticale des fibres [100] pour laisser à d'autres modes de croissance moins sensibles à ce type d'inhibition -le mode [210] par exemple- la chance de s'imposer.

Partant de ce type d'observation, on peut construire l'hypothèse générale suivante : *parmi les divers modes de croissance, tous présents au sein du chaos désorienté initial, il s'en trouve un (et généralement un seul) qui résiste mieux que les autres à un inhibiteur particulier. C'est ce mode de croissance qui parviendra à supplanter tous les autres en régime de croissance stationnaire.*

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans les deux précédents chapitres permet d'étayer cette hypothèse en attribuant à chaque grand type d'inhibiteur un mode de croissance préférentiel. Nous avons souligné, chemin faisant, l'exceptionnelle stabilité du mode de croissance [210] dans les conditions d'électrolyse favorisant la formation massive d'hydrogène gazeux à l'interface, celle du mode de croissance  $\langle 110 \rangle^A$  lorsqu'il s'agissait d'hydrogène atomique adsorbé, enfin celle du mode  $\langle 211 \rangle$  lorsque le catholyte est encombré d'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sous forme de colloïdes très lentes à redissoudre. Seule la texture [100] échappe à ce type de classification, dans la mesure où il n'est pas possible de l'associer à une inhibition spécifique de l'interface par une espèce particulière ; c'est pourquoi nous avons considéré qu'elle correspondait au mode de croissance le plus "libre" pour le nickel électrolytique (J. AMBLARD, 1977, 1978, 1979). Cette liberté ne signifie nullement que dans les conditions [100] la cathode soit exempte de toute inhibition, mais seulement qu'il s'agit du cas où l'inhibition est la plus légère. Une telle conception est cohérente avec de très nombreux résultats classiques de la littérature qui tous présentent un extremum dans la zone [100] : maximum de rendement cathodique (S. POLYMENIS, 1980), maximum de ductilité (F. DENISE, 1953), minimum d'incorporations (A. BRENNER, 1952), minimum de dureté et de tensions internes (D.J. EVANS, 1958 ; A. KNODLER, 1966).

Telle que nous l'avons présentée initialement (J. AMBLARD, 1977), cette hypothèse d'une inhibition spécifique de l'interface rend donc bien compte de la répartition des domaines de stabilité des textures dans le diagramme de référence en solution de Watts à 50°C. Il reste à rendre compte du remplacement de la texture [100] par la texture [110]<sup>B</sup> lorsque, toutes conditions égales par ailleurs, on réduit la vitesse de rotation de la cathode de 2000 à 1200 tours par minute.

La proximité du domaine  $[110]^B$  de la limite en courant au-delà de laquelle le dépôt de nickel cesse d'être cohérent où se forme sur la cathode une croûte verdâtre d'hydroxyde ne conduit logiquement à chercher là l'essentiel de l'inhibition qui stabilise le mode de croissance  $[110]^B$  : on peut supposer que la réduction cathodique de l'aquocomplexe  $[\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  décrite au § III,1,3 est une réaction *superficielle* conduisant à la formation simultanée de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et de  $\text{H}_2$ , deux espèces susceptibles d'inhiber la surface cathodique. Prévalente au-delà de la limite en courant de dépôt, cette réaction doit également se produire en deça de manière accidentelle. Une agitation efficace (rotation rapide de la cathode) permet la rétrodiffusion des deux espèces inhibitrices ainsi formées, en particulier la redissolution rapide de l'hydroxyde qui se trouve ici très loin des conditions de stabilité thermodynamique. Par contre une agitation plus réduite ne libère pas la surface cathodique assez rapidement par comparaison avec la grande vitesse d'édification du réseau métallique. Il s'ensuit à la fois un surcroît d'inhibition par les deux espèces  $\text{H}_2$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et une cause d'incorporation de produits basiques dans le dépôt  $[110]^B$  formé dans ces conditions.

Les mesures classiques de A. BRENNER (1952) des taux d'incorporations au dépôt de nickel d'hydrogène et d'oxygène montrent d'ailleurs que ces incorporations n'affectent pas seulement les dépôts de texture  $[110]^B$ , mais déjà aussi ceux de texture  $[100]$  préparés à grande densité de courant. On s'explique ainsi pourquoi ces derniers contiennent une fraction plus élevée (jusqu'à 10 % à pH 4,5) de cristallites désorientés, et ceci d'autant plus que la vitesse de croissance du dépôt -et donc la probabilité de piégeage de produits basiques- est importante. Ces zones hautement polycristallines des dépôts  $[100]$  préparés à grande vitesse de croissance témoignent ainsi de l'existence d'une inhibition inhérente au processus de dépôt lui-même qui, lorsqu'elle s'aggrave, fait basculer le mode de croissance de  $[100]$  à  $[110]^B$  et qui, lorsqu'elle continue de s'aggraver, finit par interdire toute formation d'un dépôt métallique cohérent.

#### V,1,4 Effets des adjuvants organiques

L'image qui peu à peu se construit de l'électrocrystallisation du nickel montre que, déjà en l'absence d'adjuvant organique en solution, le processus se présente essentiellement comme inhibé, et que les espèces chimiques responsables de cette inhibition dérivent toutes -directement ou non- des réactions subies par l'hydrogène à la cathode. C'est dans ce contexte qu'il faut analyser les perturbations apportées par les adjuvants organiques. Nos résultats quant aux effets des adjuvants sur les textures nous permettent de les classer en deux groupes principaux :

- . les molécules insaturées qui subissent à la cathode une hydrogénation catalytique et de ce fait renforcent l'inhibition générale causée par la consommation de l'hydrogène, tout particulièrement celle dont est responsable l'hydroxyde de nickel : c'est le cas des diols aliphatiques insaturés et -dans des conditions d'électrolyse très particulières- des composés sulfonés aromatiques (grande concentration, potentiel très cathodique).
- . les dérivés sulfonés aromatiques qui, en règle générale, subissent à la cathode une hydrogénéolyse suivie d'une réduction lente du radical sulfoné et d'une désorption du noyau aromatique : ces réactions semblent s'effectuer en compétition avec celles de l'hydrogène et ont pour effet de libérer la surface cathodique de ce type d'inhibition.

Ce classement des effets perturbateurs est d'autant plus net que les concentrations employées sont faibles. Il sera alors possible de considérer, en première approximation, le butyne-diol comme un simple facteur d'augmentation du pH interfacial et donc comme un producteur local d'hydroxyde, tandis que le benzène sulfonate jouera plutôt en sens contraire le rôle d'un libérateur de la contrainte exercée à l'interface par ce même hydroxyde. Ce schéma s'accorde bien avec la stabilisation du mode de croissance libre [100] par le benzène sulfonate, tandis que le butyne-diol le fait rapidement disparaître en faveur de modes de croissance plus inhibée.

Il ne faudrait cependant pas inférer du fait qu'un adjuvant stabilise un mode de croissance qu'il en facilite pour autours la cristallisation : l'étude attentive des lames minces verticales, comme d'ailleurs celle des données quantitatives de la D.R.X., indique assez qu'un adjuvant organique est invariablement un facteur de perturbation pour l'électrocristallisation. S'il intervient au moment de la sélection des textures pour permettre à un mode de croissance de supplanter tous les autres, c'est qu'en vérité il inhibe beaucoup plus ceux-ci que celui-là. Mais il inhibe clairement aussi le mode de croissance qu'il impose au dépôt, en contrariant le processus de sélection géométrique (fibres plus courtes, textures plus dispersées) et en augmentant notablement la densité de défauts structuraux et d'incorporations.

#### V,1,5 Interactions inhibiteurs / éléments structuraux

. L'hypothèse d'inhibition spécifique comme agent de sélection des textures permet donc une interprétation globale cohérente de l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Est-ce à dire pour autant que nous ayons parfaitement élucidé le problème de la genèse des textures ? Certes non, puisqu'il nous reste à comprendre la raison même de la spécificité de l'inhibition, raison qu'il nous faut chercher au niveau des interactions des diverses espèces inhibitrices présentes à l'interface avec les éléments structuraux sur lesquels ces espèces sont susceptibles de s'adsorber.

Ce dernier problème est particulièrement ardu du fait de la très petite échelle, quelques centaines d'Angströms au maximum, où ces interactions se jouent, du fait aussi de la relative incertitude où nous sommes quant à la composition exacte de l'interface pour un régime de croissance déterminé. Nonobstant ces difficultés, qui dépassent les limites des techniques expérimentales ici mises en oeuvre, voyons ce que nous pouvons déjà induire à la mesure de nos moyens.

V,1,5,1 Interactions avec les plans cristallins

Il semble à tous égards infructueux de rechercher les causes d'une spécificité d'inhibition au niveau de l'interaction des divers adsorbats avec les différents plans réticulaires du nickel : d'une part en raison du fait que ces plans, lorsqu'ils existent dans le faciès, sont tous susceptibles de chimisorber n'importe lequel des inhibiteurs potentiels de l'interface ; d'autre part en raison de la passivation que cette chimisorption entraîne, qui a pour effet de conférer aux défauts de structure une activité bien supérieure à celle des portions de plans exemptes de défauts.

Pour s'en tenir aux deux familles de plans les plus denses cependant, la comparaison du comportement électrochimique de faces monocristallines (111) et (100) montre que ces derniers échappent mieux que les autres à la passivation (C.J. MAUVAIS, 1970), et donnent lieu à la croissance épitaxiale sur les plus grandes épaisseurs (H. LEIDHEISER Jr, 1951 ; M. FROMENT, 1969a ; B. RIVOLTA, 1975). Une telle anisotropie peut provenir aussi bien d'une plus grande sensibilité des plans (111) vis-à-vis de l'hydrogène -on sait que celui-ci s'adsorbe préférentiellement sur les sites triangulaires (J.P. MUSCAT, 1981)- que d'une résistance plus longue des plans de type (100) à l'oxydation (P.R. NORTON, 1977 ; H.T. LIU, 1982).

La seule conclusion à tirer de ces considérations est que l'anisotropie ainsi dégagée ne semble présenter aucune spécificité vis-à-vis d'un inhibiteur particulier. On retiendra que les plans (111) sont beaucoup plus sensibles que tous les autres aux divers inhibiteurs potentiels de l'interface, au premier rang desquels on ne manquera pas de citer l'eau, dont la chimisorption dissociative fournit à la fois des espèces hydrogénées et des espèces hydroxylées fortement liées au nickel.



V,1,5,2 Interactions avec les défauts structuraux

L'inertie électrochimique du nickel doit pour bonne part provenir de ce que les portions de plans réticulaires parfaits constituant le faciès sont ainsi quasiment passivées par des adsorbats fortement liés au métal, notamment par des espèces oxygénées qui peuvent former des films épitaxiaux d'oxyde ou d'hydroxyde. La surface du métal ne conservera d'activité que dans les zones défectueuses de ces couches passivantes, soit vraisemblablement au droit des défauts structuraux du réseau métallique sous-jacent. C'est en ce sens que nous pouvons dire que l'émergence d'une macle, par exemple, constitue un site superficiel de moindre inhibition. On s'explique ainsi l'importance fondamentale des macles, aussi bien pour la poursuite de la croissance cristalline (I. EPELBOIN, 1969) que dans les expériences de corrosion (K. HASHIMOTO, 1963 ; G. MAURIN, 1970).

Dans la logique de cette conception, c'est donc au niveau des interactions entre les inhibiteurs potentiels de l'interface et les défauts structuraux de la couche métallique en formation que l'on peut fonder quelque espoir de mettre en évidence des effets différentiels d'inhibition. On peut déjà tirer des résultats consignés dans le chapitre précédent quelques indications qui vont dans ce sens : ainsi avons-nous remarqué la très nette corrélation entre la présence d'hydroxyde colloïdal et l'augmentation de la densité des dislocations d'une part, la disparition des macles accidentelles d'autre part. Une augmentation de l'inhibition par l'hydrogène semble au contraire favoriser la formation de ces mêmes macles.

Cependant la vérification sérieuse d'une telle hypothèse exigera encore des efforts expérimentaux dans deux directions principales :

- une description structurale plus précise des cristallites typiques de chaque mode de croissance, de manière à déterminer quels éléments structuraux en constituent le faciès en régime stationnaire de croissance et lesquels sont particulièrement actifs pour entretenir la cristallisation.

- un recensement complet des espèces chimiques susceptibles d'être formées, soit directement à l'interface, soit dans le catholyte, par suite des réactions qui s'y produisent. Ces réactions impliquent naturellement les cations de la solution  $\text{Ni}^{++}$  et  $\text{H}^+$ , mais aussi des ions complexes tels que  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  ou  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ , des molécules neutres, voire même des espèces anioniques. Cet effort de cinétique électrochimique ne devra pas ignorer non plus la description structurale de la surface cathodique : nombre de ces réactions qui se produisent directement sur cette surface risquent en effet d'être affectées par l'ordre cristallin du réseau métallique et d'être donc très différentes d'un endroit à l'autre de la cathode, ainsi que le suggèrent les résultats de l'épitaxie  $\langle 110 \rangle^A$  ou  $[210]$  sur substrat  $[100]$ .

## V,2 IMPLICATIONS

Les résultats de ce travail conduisent à une révision fondamentale du concept de texture, révision qui laisse présager des répercussions autant au niveau théorique qu'au niveau pratique :

- Nous venons de voir qu'au niveau théorique l'accent porté sur l'importance de l'inhibition invite à s'interroger plus avant sur la nature des espèces inhibitrices et les interactions probables de ces espèces avec les éléments structuraux de la cathode en cours de croissance, notamment les défauts de structure qui selon nous constituent des sites privilégiés de l'électrocristallisation.
- Au niveau pratique, il semble maintenant difficile de dissocier les propriétés physicochimiques d'un dépôt électrolytique de nickel de cette propriété structurale essentielle que représente sa texture puisqu'aussi bien celle-ci implique une organisation intragranulaire particulière, une inhibition spécifique de l'interface, des espèces incorporées différentes,

enfin un mode de croissance propre faisant intervenir des arrangements caractéristiques de défauts structuraux.

Enfin on peut se demander, au terme d'un travail exclusivement consacré au nickel, dans quelle mesure les conclusions ici dégagées pourraient éventuellement s'appliquer aux dépôts texturés d'autres métaux. Si la réponse semble évidente pour ceux du groupe du fer qui présentent de nombreuses analogies avec le nickel, elle l'est beaucoup moins pour des systèmes moins inhibés, tel le cuivre en solution aqueuse d'un sel simple, dont les interactions avec l'hydrogène cathodique sont bien moins contraignantes et dont les textures sont -dans le même temps- nettement moins marquées que celles du nickel.

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

J. AMBLARD, M. FROMENT et G. MAURIN  
Comptes Rendus Acad. Sci., 272C (1971) 995.

J. AMBLARD, M. FROMENT et G. MAURIN  
Electrodepos. Surf. Treatment, 2, (1974) 205.

J. AMBLARD  
Thèse d'Etat (Paris 1976)

J. AMBLARD, M. FROMENT et N. SPYRELLIS  
Surf. Technol., 5, (1977) 205.

J. AMBLARD, M. FROMENT et S. VITKOVA  
Comm. à la 28<sup>e</sup>, réunion de l'ISE, Varna, (1977a) 427.

J. AMBLARD, Th. COSTAVARAS, A. HUGOT-Le GOFF et N. SPYRELLIS  
Oberfläche - Surface, 18 (1977b) 1.

J. AMBLARD et M. FROMENT  
Faraday Disc. of the Chemical Society, n°6, Faraday Symposium  
12, (1978) 83.

J. AMBLARD, G. MAURIN et R. WIART  
Techniques de l'Ingénieur D 906, (1978a) 14.

J. AMBLARD, I. EPELBOIN, M. FROMENT et G. MAURIN  
J. Appl. Electrochem. 9, (1979) 233.

J. AMBLARD, M. FROMENT, G. MAURIN et N. SPYRELLIS  
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 6, (1981) 311.

J. AMBLARD, M. FROMENT, G. MAURIN, D. MERCIER et E. TREVISAN-PIKACZ  
J. Electroanal. Chem, 134 (1982a) 345.

J. AMBLARD, G. MAURIN, D. MERCIER et N. SPYRELLIS  
Scripta Met., 16 (1982) 579.

T.R. ANANTHARAMAN et J.W. CHRISTIAN  
Acta Cryst., 9 (1956) 479.

B.C. BANERJEE et A. GOSWAMI  
J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 20, 590.

S.I. BEREZINA, L.V. BURNASHEVA, A.N. GIL'MANOV, I.Kh. MUZEEV  
et R.M. SAGEEVA  
Elektrokhimiya, 10 (1974) 948.

B. BETHUNE, R.C. FURNEAUX et G.C. WOOD  
J. Mater. Sci. 12 (1977) 1764.

W.A. BLUM et W.R. MEYER  
In A.G. GRAY, Modern electroplating, John Wiley and Sons (New York, 1953).

J.O'M. BOCKRIS et G.A. RAZUMNEY  
Fundamental aspects of electrocrystallization, Plenum Press (New-York, 1967).

A.H. BOERDIJK  
Philips Res. Rep. 7 (1952) 303.

R. BÖTTGER  
Ann. Chem., 47 (1843) 342.

R.M. BOZORTH  
Phys. Rev., 26 (1925) 390.

A. BRENNER, V. ZENTNER et C.W. JENNINGS  
Plating, 39 (1952) 865.

H. BROWN  
Plating, 55 (1968) 1047.

H. BROWN  
Comptes Rendus de Interfinish, (Bâle, 1972) 114.

J. CHEVALET et V. ZUTIC  
Electroanal. Chem., 44 (1973) 411.

H.J. CHOI et R. WEIL  
158ème réunion de l'Electrochemical Society (Hollywood, Florida)  
Proceedings (1981) 169.

B.D. CULLITY  
Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley (Reading, 1967).

F. DENISE et H. LEIDHEISER Jr  
J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 490.

R.K. DORSCH  
J. Electroanal. Chem. 21 (1969) 495.

I. DUBSKY et P. KOZAK  
Metalloberfläche, 24 (1970) 423.

A.H. DUROSE  
Comptes Rendus de Interfinish (Hanovre, 1968) 54.

G. EICHKORN et H. FISCHER  
Z. Metallkde, 57 (1966) 457.

- I. EPELBOIN, M. FROMENT et G. MAURIN  
Plating, 56 (1969) 1356.
- I. EPELBOIN, M. FROMENT et G. MAURIN  
Comm. à la 28<sup>e</sup> réunion de l'ISE, Varna, (1977) 371.
- D.J. EVANS  
Trans. Far. Soc. 54 (1958) 1086.
- G.I. FINCH et C.H. SUN  
Trans. Far. Soc., 32 (1936) 852.
- G.I. FINCH, H. WILMAN et L. YANG  
Disc. Far. Soc., 1 (1947) 144.
- H. FISCHER  
Electrodepos. Surf. Treatment, 1 (1972) 239,319.
- M. FROMENT  
J. Microscopie, 3 (1964) 61.
- M. FROMENT et A. OSTROWIECKI  
Métaux, Corrosion, Industrie n°487 (1966) 83.
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN  
Comptes Rendus Acad. Sci., 264C (1967) 1520.
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN  
Comptes Rendus Acad. Sci., 266C (1968) 1125.
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN  
J. Microscopie, 8 (1969) 521.
- M. FROMENT, G. MAURIN et J. THEVENIN  
Comptes Rendus Acad. Sci., 269C (1969a) 1367.
- F. FÖLL, P.S. HO et K.N. TU  
J. Appl. Phys. 52 (1981) 250.
- C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI  
J. Chim. Phys., 69 (1972) 737.
- O. GALDIKIENE, V. UKELIENE et J. MATULIS  
Liet. TSR Mosksly akad, darb., Ser B 4 63 (1970) 119.
- R. GLOCKER et E. KAUPP  
Z. Phys. 24 (1924) 121.
- K.M. GORBUNOVA  
2nd Conf. of Met. Corros. (Moscou, 1943) 2, 142.
- C. GOUX  
Mém. Sci. Rev. Métall., 58 (1961) 672.

- D.R. HAMILTON et R.G. SEIDENSTICKER  
J. Appl. Phys., 31 (1960) 1165.
- L.B. HARRIS  
J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1034.
- K. HASHIMOTO  
Trans. Jap. Inst. Metals, 4 (1963) 142.
- K. HASHIMOTO  
Trans. Jap. Inst. Metals, 6 (1965) 166.
- K. HASHIMOTO  
Trans. Jap. Inst. Metals, 7 (1966) 98.
- K.E. HEUSLER et L. GAISER  
Electrochim. Acta, 13 (1968) 59.
- M.R. HOARE et P. PAL  
J. Cryst. Growth, 17 (1972) 77.
- S. HOGMARK, H. SWAHN et O. VINGSBO  
Ultramicroscopy, 1 (1975) 113.
- M. JOUSSELLIN  
Thèse 3<sup>e</sup> cycle, (Paris 1981).
- A. JULG et M. BOURG  
Surf. Sci, 34 (1972) 77.
- R.J. KENDRICK  
Trans. Inst. Met. Finishing, 40 (1963) 19.
- R. KERN  
Bull. Soc. fr. Min. Crist., 84 (1961) 292.
- A. KNÖDLER  
Metalloberfläche, 20 (1966) 52.
- A. KNÖDLER et K.W. NEUGEBOHREN  
Metalloberfläche, 24 (1970) 78.
- K.R. LAWLESS  
Phys. thin films, 4 (1967) 191.
- H. LEIDHEISER Jr et A.T. GWATHMEY  
J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 225.
- H.T. LIU, A.F. ARMITAGE et D.P. WOODRUFF  
Surf. Sci. 114 (1982) 431.
- E.H. LYONS Jr  
J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 363, 376.
- R.S. Mc EWEN  
J. Phys. Chem., 75 (1971) 1782.

- J. MATULIS et R. SLIZYS  
Electrochim. Acta, 9 (1964) 1177.
- J. MATULIS et A. BODNEVAS  
Comptes Rendus de Interfinish (Bâle, 1972) 110.
- G. MAURIN et M. FROMENT  
Métaux, Corrosion, Industrie n°487 (1966a) 103.
- G. MAURIN et M. FROMENT  
Comptes Rendus Acad. Sci., 263C (1966b) 981.
- G. MAURIN  
Oberfläche-Surface, 11 (1970) 297-301, 309-314; 12 (1971)  
8-11, 24-31, 47-50, 54-62.
- G. MAURIN  
In Growth and properties of metal clusters, J. Bourdon Ed.,  
Elsevier, (1980) 101.
- C.J. MAUVAIS, R.M. LATANISION et A.W. RUFF Jr  
J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 902.
- A.J. MELMED et D.O. HAYWARD  
J. Chem. Phys., 31 (1959) 545.
- A.J. MELMED et R. GOMER  
J. Chem. Phys., 34 (1961) 1802.
- J.P. MUSCAT et D.M. NEWNS  
Surf. Sci., 105 (1981) 570.
- S. NAKAHARA  
J. Cryst. Growth, 55 (1981) 281.
- S. NAKAHARA et E.C. FELDER  
J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 45.
- P.R. NORTON, R.L. TAPPING et J.W. GOODALE  
Surf. Sci., 65 (1977) 13.
- N.A. PANGAROV  
Electrochimica Acta, 7 (1962) 139.
- N.A. PANGAROV  
Electrochimica Acta, 9 (1964) 721.
- N.A. PANGAROV  
J. Electroanal. Chem., 9 (1965) 70.
- N.A. PANGAROV, L.A. UVAROV et A.T. VAGRAMYAN  
Electrochimica Acta, 13 (1968) 1905.



R.C.V. PIATTI, A.J. ARVIA et J.J. PODESTA  
Electrochim. Acta, 14 (1969) 541.

R. PIONTELLI  
Electrochimica Metallorum, 1 (1966) 5.

S. POLYMENIS, N. SPYRELLIS et P.O. SAKELLARIDIS  
Comptes Rendus du 5<sup>e</sup> Congrès Panhellénique de Chimie, 1  
(Athènes 1980) 114.

M. POURBAIX  
Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars, Paris (1963)

St. RASHKOV et N. ATANASOV  
Electrodepos. Surf. Treatment, 3 (1975) 105.

E. RAUB et O. LOEBICH  
Metalloberfläche, 16 (1962) 1.

E. RAUB et K. MÜLLER  
Metalloberfläche, 18 (1964) 161.

E. RAUB et K. MÜLLER  
Fundamentals of metal deposition, Elsevier (1967).

A.K.N. REDDY  
J. Electroanal. Chem., 6 (1963) 141.

A.K.N. REDDY et S.R. RAJAGOPALAN  
J. Electroanal. Chem., 6 (1963) 153, 159.

B. RIVOLTA, L. PERALDO BICELLI et G. RAZZINI  
J. Phys. D. 8 (1975) 2025.

G.T. ROGERS et K.J. TAYLOR  
Electrochimica Acta, 11 (1966) 1685.

W.M.H. SACHTLER, G. DORGELO et W. VAN DER KNAAP  
J. Chim. Phys., 51 (1954) 491.

J. SALAUZE  
Traité de galvanoplastie, Dunod (Paris, 1956).

N. SATO et G. OKAMOTO  
J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 897.

E.B. SAUBESTRE  
Guidebook of electroplating (1957) 348.

M. SCHLÖTTER  
Trans. Far Soc., 31 (1935) 1177.

H. SCHLÖTTERER  
Metalloberfläche, 18 (1964a) 33.

H. SCHLÖTTERER  
Z. Kristallogr., 119 (1964b) 321.

- N. SPYRELLIS  
D.E.A. en Chimie Appliquée (Paris, 1973)
- N. SPYRELLIS  
Thèse de 3ème cycle (Paris, 1974).
- N. SPYRELLIS et P.O. SAKELLARIDIS  
Comm. 4ème semaine de Chimie, C.R.N. DIMOKRITOS, Athènes, (1979).
- R.D. SRIVASTAVA et H. GESSER  
Electrochim. Acta., 9 (1964) 1405.
- J. THEVENIN  
Thèse d'Etat (Paris, 1974).
- J. THEVENIN  
J. Microsc. Spectrosc. électron., 1 (1976) 7.
- E. TREVISAN-PIKACZ  
Thèse 3è cycle, (Paris, 1981).
- C.D.S. TUCK  
Corros. Sci., 17 (1977) 777.
- A. VAN DER DRIFT  
Philips Res. Rep, 22 (1967) 267.
- S.K. VERMA et H. WILMAN  
J. Phys. D. 4 (1971) 2051.
- O.P. WATTS  
Trans. Amer. Electrochem. Soc., 29 (1916) 395.
- R.WEIL et H.J. READ  
J. Appl. Phys., 21 (1950) 1068.
- R. WEIL et R. PAQUIN  
J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 87.
- E. WESTON  
U.S. Patent 211.071 (1878).
- R. WIART  
Thèse d'Etat (1968) Paris; Oberfläche Surface, 9 (1968) 218,  
241, 275.
- H. WILMAN  
Trans. Ins. Met. Finishing, 32 (1955) 281.
- L. YANG  
J. Electrochem. Soc. 97 (1950) 241.
- M. ZAMIN et M.B. IVES  
Corrosion, 29 (1973) 319.

