

Table des matières

Introduction générale.....	10
Chapitre I : Etude bibliographique	16
I.1. Introduction :.....	16
I.2. Electrodeposition en cellule Hele-Shaw	17
I.2.1. Les principales étapes de la formation des branches ramifiées.....	19
I.2.2. Les différentes morphologies.....	25
La Dense Branching morphologie (DBM) :.....	26
La morphologie fractale :	27
Morphologie dendritique.....	28
I.2.3 Diagramme des morphologies.....	29
I.3. Formation de zone de charge d'espace: Modèle de Chazalviel.....	31
I.4. Nucléation et croissance des cristaux formant la microstructure	36
I.5. Présence de convection	39
I.6. Influence des paramètres opératoires sur les morphologies des dépôts obtenus.....	47
a. Concentration en électrolyte	48
b. intensité de courant.....	49
c. Contre-ions présents en solution.....	50
d. pH.....	51
e. Stabilité de l'espèce déposée et de la solution électrolytique	53
I.7. Méthodes de récupération de dépôts	58
a. Immobilisation du dépôt.....	58
b. Fragmentation du dépôt.....	61
I.8. Applications	65
I.9. Conclusions et problématiques scientifiques	67
Références bibliographiques	69
Chapitre II : Matériels et méthodes	78
II.1. Introduction:	78
II.2. Préparation des solutions d'électrolytes	78
II.3. Préparation de la cellule et de l'électrolyse galvanostatique	79
II.4. Suivi de la croissance des branches par visualisation optique	82
II.5. Méthode de récupération des dépôts et préparation des échantillons pour le MEB	82
II.6. Mesure des champs de concentration par interférométrie	85
II.6.1. Principe de l'interférométrie.....	87
II.6.2. Dispositif expérimental.....	88

II.7. Suivi des mouvements des particules	89
II.7.1. Optical flow	90
II.7.2. Superposition d'images.....	91
Références bibliographiques	93
Chapitre III : Étude de la macrostructure des branches ramifiées électrocrystallisées	98
III.1. Introduction :	98
III.2. Observations macroscopiques	99
III.3. Non-respect du temps de Sand	107
III.4. Présence de mouvements convectifs	112
III.4.1. Convection naturelle.....	113
III.4.2. Electroconvection.....	117
III.5. Mesure du champ de concentration par interférométrie couplée au suivi des traceurs optiques.	118
III.6. Conclusions	120
Références Bibliographiques.....	122
Chapitre IV : Étude de la microstructure des branches ramifiées électrocrystallisées.....	128
IV-1 Introduction.....	128
IV.2. Effet de la métallisation de la surface interne de la cellule sur la microstructure des branches.	129
IV.3. Etude de la microstructure des branches obtenues	134
IV.4. Formation de la microstructure et transition morphologique	150
IV.4.1 Modélisation du processus de nucléation / croissance	150
IV.4.2. Analyse de la stabilité de forme d'une particule en croissance au sommet d'une branche ..	156
IV.4.3. Rôle de la charge d'espace sur la stabilité de forme d'une particule en croissance au sommet d'une branche.....	161
IV.4.4. Effet de la présence d'un temps d'induction avant chaque nucléation	163
IV.5. Etude de l'influence du type de métal	165
IV.6. Conclusions	173
Références bibliographiques	175
Conclusions générales.....	182
Annexe : Estimation de la variation du potentiel dans la région de charge d'espace.....	188
Références bibliographiques	193
Nomenclature	195

Introduction
générale

Introduction générale

Des formes de croissance ramifiées, générées par des processus complexes, sont observées dans différents systèmes. Des exemples de formes ramifiées abondent dans la nature ; de l'échelle du millimètre jusqu'à celle du kilomètre, en partant des nervures sur les feuilles des arbres à certaines fougères, des dendrites minérales aux réseaux fluviaux.... Différentes expériences ont été mises en place pour mimer le développement de ces ramifications et essayer de les étudier : la solidification, les digitations visqueuses et les croissances bactériennes font partie de ces systèmes expérimentaux. Les dépôts obtenus par réduction électrochimique peuvent également, dans certaines conditions, croître sous forme ramifiée : typiquement, l'*electrodeposition* en couche mince, est une expérience modèle, permettant d'obtenir ces formes, qui a suscité un certain engouement depuis les années 80.

Ces différents systèmes ont un dénominateur en commun, il s'agit de « croissances Lapaciennes » : une interface entre deux phases qui avance avec une vitesse locale proportionnelle au gradient d'un champ diffusif. Cette limitation du transport par diffusion et en l'absence d'effets stabilisants, pousse l'interface à évoluer vers une forme ramifiée qui maximise sa surface.

Cependant, les effets microscopiques propres à chacun de ces systèmes, peuvent influencer la morphologie à grande échelle du dépôt. Bien que les paramètres pertinents qui déterminent la forme des dépôts, et les critères permettant de prévoir, entre autres, leurs vitesses de croissance ou leurs densités, aient été identifiés, le transfert de l'information entre le niveau microscopique et la forme macroscopique est encore mal connu.

Ainsi, nombreuses sont les études conduites dans cette problématique générale de ramification qui se justifient par, la fascination et la volonté de comprendre les mécanismes régissant la croissance des diverses formes, d'appréhender les origines de formation des branches et les fonctionnalités éventuelles qu'elles peuvent avoir. De la même manière, le domaine des branches électrocristallisées a également fait l'objet de nombreuses études.

Nombre des travaux réalisés consistaient à étudier et à comprendre l'aspect macroscopique de la croissance ramifiée et peu de travaux se sont intéressés aux mécanismes microscopiques. Des diagrammes de prédominance des principales morphologies ont été établis, mais ces derniers sont souvent contradictoires d'une étude à une autre. En outre, ces études ont abordé l'impact de certaines conditions opératoires (mouvements convectifs, présence d'impuretés ou

d'anisotropie,...) sur la morphologie macroscopique de ces formes. Une des raisons expliquant la rareté des travaux à l'échelle microscopique est la fragilité du dépôt.

Comprendre les mécanismes de formation de ces formes ramifiées et identifier les paramètres pour contrôler la taille des nanocristaux composant les branches et orienter éventuellement vers une forme donnée, est extrêmement intéressant pour construire des nouvelles voies de synthèse alternative de nanoparticules, exploitables dans différentes applications comme la catalyse hétérogène (surface spécifique élevée) ou l'optique (via l'interaction lumière/métal).

Par ailleurs, la formation des branches électrocristallisées offre certains avantages :

- moins coûteuse par rapport à une technique utilisant des réactifs chimiques
- pas d'utilisation de produits toxiques
- pureté des produits finals.

Aussi, avancer dans la compréhension de cette croissance, passe par une étude approfondie des processus de nucléation / croissance, et des paramètres pouvant l'impacter et induire des transitions morphologiques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cet objectif de compréhension des mécanismes qui régissent la croissance ramifiée des dépôts métalliques de l'échelle macroscopique (morphologie des branches) à l'échelle microscopique (structure et morphologie des cristaux constituant les branches).

Le manuscrit est constitué de quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique de l'état de l'art sur l'*electrodeposition* en couche mince, en commençant par un rappel général des concepts d'électrochimie, spécifiquement ceux de l'*electrodeposition* en couche mince. Les différentes étapes de formation des branches ramifiées ainsi que les principales morphologies observées seront présentées en suivant, avant de développer les mécanismes d'*electrodeposition*, tels que proposés principalement par Chalzavie pour la macrostructure et Fleury pour la microstructure. Nous détaillerons les paramètres opératoires et leur influence sur le déroulement de la croissance. Une revue des techniques de récupération et d'exploitation de la microstructure obtenue sera également présentée.

Le chapitre II décrit l'appareillage utilisé et les différentes techniques de caractérisation et de traitement des données mises en œuvre. Ils y sont typiquement présentés : i) le dispositif expérimental employé pour la formation des branches ramifiées, ii) le protocole mis en place

pour la récupération des dépôts sans endommagement, et iii) les différentes techniques de suivi de la croissance et de caractérisations du dépôt.

Les deux derniers chapitres présentent les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Le chapitre III sera dédié à l'étude de la macrostructure et plus précisément au suivi de la croissance des branches, au moyen de diverses techniques dont : i) la visualisation optique, ii) la détection de la présence de flux non diffusifs, iii) une technique d'interférométrie (accès aux champs de concentration bidimensionnels autour des dépôts). L'idée est ici de comprendre l'impact des phénomènes de transport sur la morphologie des dépôts d'essayer d'apporter des réponses sur certaines tendances et transitions morphologiques inattendues.

Le chapitre IV synthétise les résultats concernant la caractérisation de la microstructure des dépôts à différentes localisations des branches par microscopie électronique à balayage. Le rôle des conditions opératoires sur le passage d'une morphologie vers l'autre (transition des cristaux non dendritiques p.ex. vers des cristaux dendritiques) sera discuté en détail, en couplant : i) le modèle de Fleury (de nucléation oscillatoire), ii) le modèle de l'instabilité de forme d'une particule en croissance (instabilité de Mullins et Sekerka adaptée au cas électrochimique), et iii) un modèle théorique élaboré dans cette étude.

Une conclusion générale vient faire la synthèse des résultats obtenus et se termine par les perspectives envisagées pour approfondir les mécanismes impliqués dans la formation de ses branches ramifiées.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction :

Ce chapitre présente l'état de l'art sur la croissance de branches ramifiées métalliques formées par électrocristallisation en couche mince. Après une brève revue des principes généraux de l'*electrodeposition*, les principales étapes de la formation des branches ramifiées sont détaillées et les différentes morphologies pouvant être obtenues présentées.

Par la suite, sont présentées les dernières avancées dans la compréhension des mécanismes régissant l'*electrodeposition* en couche mince; les mécanismes menant à une telle croissance seront expliqués aussi bien à l'échelle macroscopique en prenant en compte le modèle de Chazalviel qu'à l'échelle microscopique, en se basant sur le modèle de nucléation oscillatoire de Fleury. Dans les deux modèles présentés, l'effet de la convection a été négligé en faisant l'hypothèse que le solvant est immobile. Or la présence des mouvements convectifs influe fortement la croissance des branches, ce qui sera montré dans la cinquième section de ce chapitre.

De même, certaines observations concernant l'impact des conditions opératoires, tels que la concentration, l'intensité de courant, la présence d'impuretés ou encore une variation de pH, seront rapportées.

La dernière section porte sur les applications envisageables par l'exploitation de la micro (nano)structure de ces branches ramifiées. Les techniques permettant la récupération des structures formées seront également présentées.

I.2. Electrodeposition en cellule Hele-Shaw

L'electrodeposition en couche mince est devenue un modèle paradigmique pour l'étude de la formation de motifs de croissance depuis une cinquante d'année, comme l'indiquent les travaux menés par Chazalviel [1], Rosso [2], Matsushita et al [3] et Marshall [4].

La plupart des études utilisent une cellule électrochimique de type Hele-Shaw constituée de deux plaques de verre ou de plexiglas faiblement espacées, entre lesquelles l'électrolyte contenant le sel d'un métal est introduit soit par capillarité soit par des connectiques microfluidiques.

Il existe deux types de géométries : 1) rectangulaire, couramment appelée linéaire, (fig. I-1) où deux fils ou plaques métalliques de diamètre ou d'épaisseur calibrée jouent les rôles à la fois d'écarteurs et d'électrodes, 2) la deuxième géométrie est circulaire, et dans ce cas, un fil métallique est introduit au centre de la plaque supérieure, autour duquel sera placé un anneau jouant le rôle d'anode. Quelle que soit la configuration géométrique, l'anode est toujours constituée du métal déposé. Cela permet d'éviter la contamination de la solution par une autre espèce (anode sacrificielle).

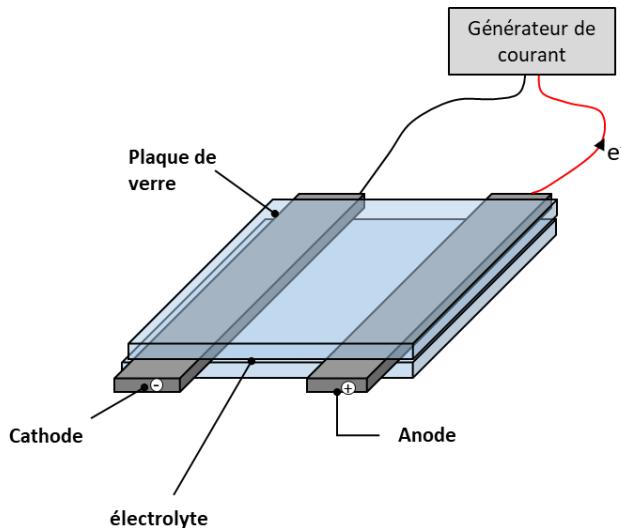


Figure I-1 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec une géométrie parallèle : une fine couche d'électrolyte déterminée par l'épaisseur des électrodes est maintenue entre deux plaques de verre.

Cette cellule présente différents avantages tels que sa faible épaisseur qui permet a priori d'éviter l'effet de convection naturelle et sa transparence qui facilite l'observation et le suivi de la croissance in situ tout au long de l'expérience.

Lorsqu'une intensité de courant est appliquée à travers la couche de l'électrolyte dans le canal de la cellule Hele-Shaw, la réduction des cations métalliques sur la cathode (équation I-1) provoque la formation d'un dépôt ramifié qui avance progressivement dans le plan de la cellule.



Le processus de formation de la phase métallique peut être classiquement divisé en plusieurs sous-processus résumés schématiquement dans la *Figure I-2*:

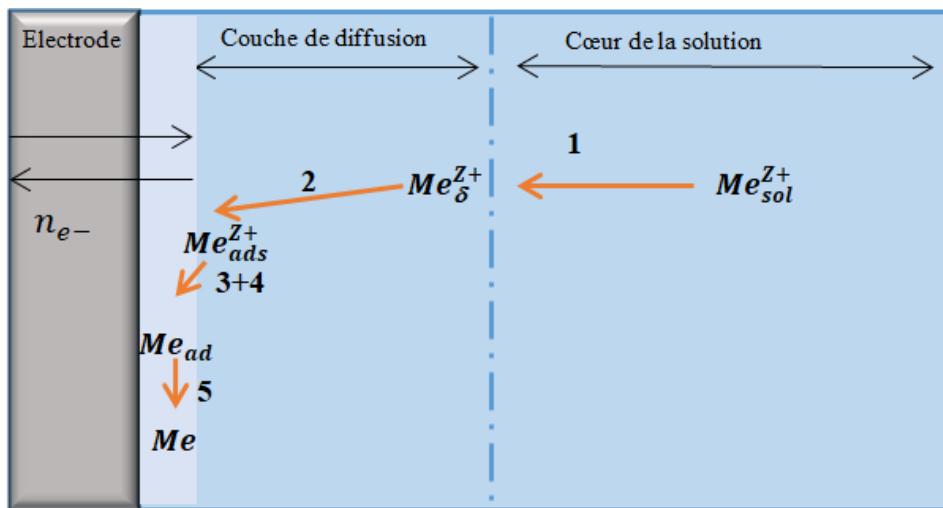


Figure I-2: Schéma d'un processus cathodique simplifié comportant une étape d'adsorption à l'électrode.

- 1) un déplacement de l'espèce en solution jusqu'au voisinage de la surface de l'électrode par le transport de matière (advection éventuelle, diffusion et migration).
- 2) adsorption de l'ion
- 3) l'ion métallique est ensuite réduit en adatome sur la surface lors du transfert de charge
- 4) diffusion de l'adatome sur la surface
- 5) nucléation puis croissance d'un germe métallique.

Dans le contexte des branches ramifiées, ces différents sous-processus seront détaillés dans les sections suivantes.

I.2.1. Les principales étapes de la formation des branches ramifiées

En contrôle galvanostatique (imposition d'un courant électrique au travers de la cellule), les principales étapes de formation des branches sont visibles sur l'évolution temporelle de la tension de cellule, voir *fig.I-3*.

Lors d'une première étape, la tension de cellule diminue rapidement. Cela est dû à l'effet capacitif aux travers des doubles couches à la surface des électrodes, (partie 'a' *fig.I-3*).

Ensuite la tension de cellule augmente. Cela est dû, en partie, à l'appauvrissement en électrolyte (sel métallique) à proximité de la cathode. En effet, la solution n'étant pas agitée, les espèces ne sont pas renouvelées à l'électrode, ce qui engendre la formation d'une zone de déplétion où la conductivité est moindre, (partie 'b' *fig.I-3*).

Après un certain temps, la tension atteint un maximum. À partir de cet instant, les branches sont visibles à l'œil nu et elles commencent à croître, (partie 'c' *fig.I-3*).

La tension de cellule diminue, à cause du rapprochement entre le front cathodique (sommet des branches) et l'anode (qui est maintenue à une position que l'on peut considérer comme fixe car il s'agit de l'oxydation d'un métal sous forme compact). La résistance de la cellule diminue, ce qui engendre une diminution de la tension sous contrôle galvanostatique, (partie 'd' *fig.I-3*).

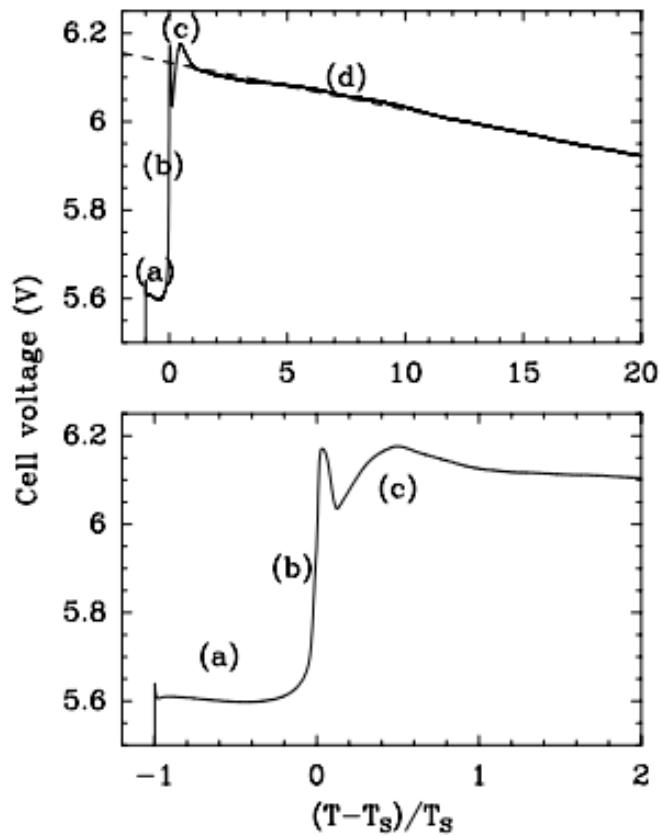


Figure I-3 : Différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du temps réduit avec T_s le temps de Sand. Electrolyte : $[Cu(NO_3)_2] = 0,5M$; densité de courant $j = 65 \text{ mA/cm}^2$; Géométrie de la cellule : $w=5\text{cm}$, $L = 5\text{cm}$ et $e = 50 \mu\text{m}$ [5]

Lors de l'étape d'appauprissement (partie 'b' sur la fig.I-3), comme représenté sur la fig. I-4, le profil de concentration en électrolyte « s'étale » dans la direction perpendiculaire à l'électrode. Cela a notamment été vérifié par interférométrie (fig.I-4). Les profils de concentration sont déterminés par les différents modes de transport et par la condition limite à l'électrode, reliant le gradient de concentration au courant (loi de Faraday).

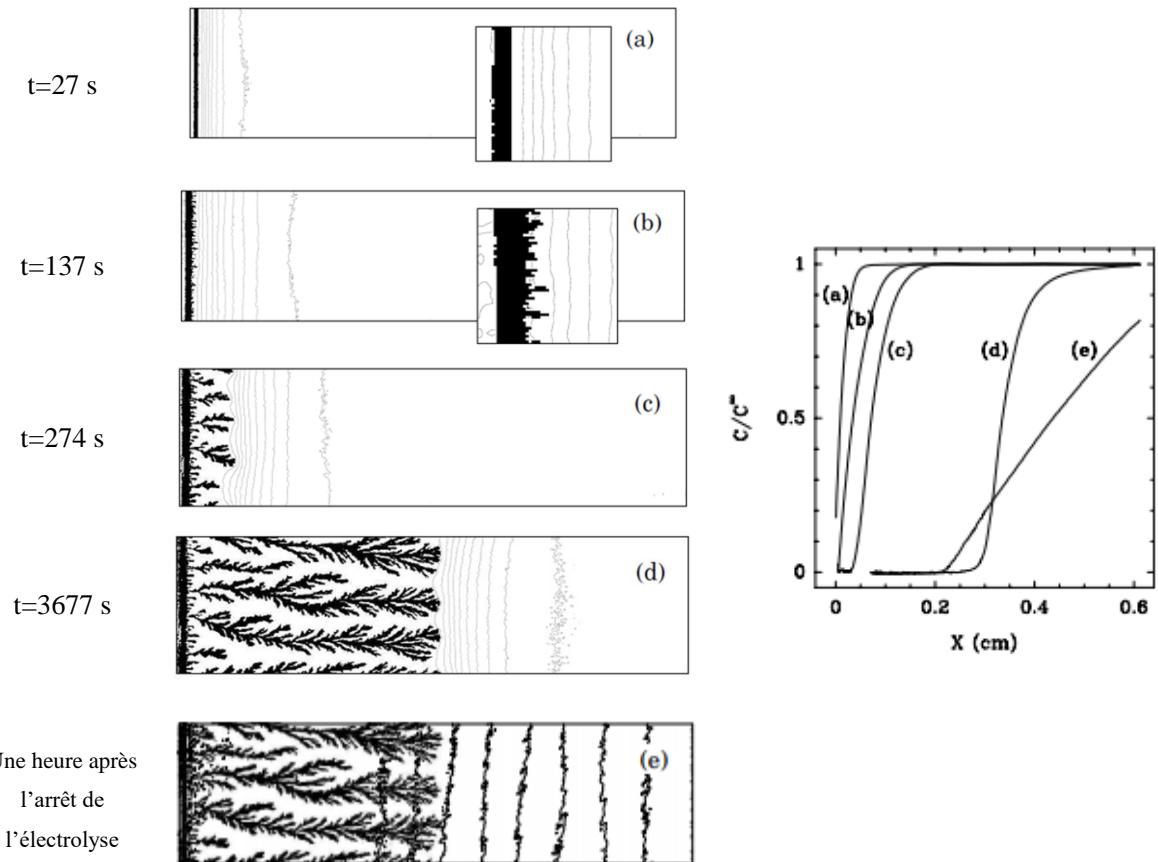


Figure I-4 : Visualisations par interférométrie du champ de concentration en électrolyte autour d'un dépôt de cuivre et leurs profils de concentration unidimensionnels. Paramètres : $[CuCl_2] = 0,5\text{ M}$, $j = 40\text{ mA/cm}^2$, géométrie de la cellule : $L=5\text{ cm}$, $l=5\text{ cm}$ et $e=50\text{ }\mu\text{m}$, (a) $t=27\text{ s}$, (b) $t=137\text{ s} \approx t_S$, (c) $t=274\text{ s}$, (d) $t=3677\text{ s}$ juste avant que le courant soit coupé, (e) une heure après l'arrêt du courant. Entre chaque ligne d'iso concentration, $\Delta C \approx c_0/10$.(extraite de [5])

En supposant que la solution reste immobile, les 2 modes de transport, qui doivent être considérés, sont la diffusion et la migration (absence d'électrolyte support). En considérant l'électroneutralité de la solution ($z_c c_c = z_a c_a$). Le problème de transport peut s'écrire comme un problème sous limitation par diffusion [6] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot D \nabla c \quad \text{Eq.I- 2}$$

Où $D = (\mu_c D_a + \mu_a D_c)/(\mu_c + \mu_a)$ (μ_c et μ_a sont respectivement la mobilité des cations et des anions) et $c = c_c = c_a$ (en considérant un électrolyte symétrique et monovalent $|z_c| = z_a = z$). La condition de flux à la paroi fait intervenir le nombre de transport $t_c = \mu_c/(\mu_a + \mu_c)$ [6] :

$$\frac{j}{zF} = \frac{D}{1 - t_c} \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{\text{surface de l'électrode}} \quad \text{Eq.I- 3}$$

Pour des problèmes monodimensionnels, l'équation I-2, associée à la condition limite 3, admet la solution suivante :

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = 1 + \frac{j(1 - t_c)}{FDc_0} \left\{ 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\} \quad \text{Eq.I- 4}$$

Avec c_0 la concentration initiale du précurseur métallique, F la constante de Faraday, D le coefficient de diffusion et j la densité de courant et x la distance à l'électrode.

Les profils de concentration correspondants à différentes situations sont présentés dans la figure I-5.

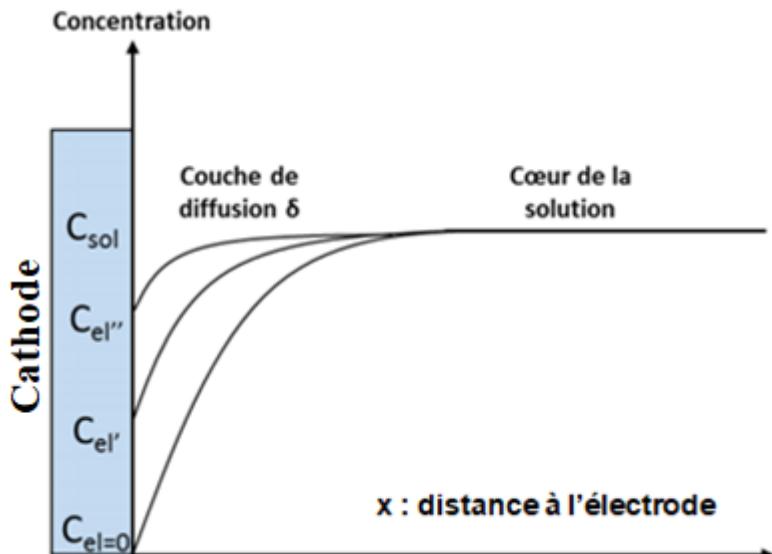


Figure I-5: Profils de concentrations dans la cellule [7]

La concentration en électrolyte à l'électrode tend vers zéro. De ce fait, la conductivité de l'électrolyte tend aussi vers zéro alors que le courant reste constant. Dans l'électrolyte, en considérant le mouvement des charges (ions) par diffusion et migration, la densité de courant est donnée par :

$$j = z^2 F^2 c(x) (\mu_a + \mu_c) \frac{\partial \phi}{\partial x} + zF(D_c - D_a) \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Eq.I- 5}$$

Où ϕ est le potentiel électrique. En négligeant le terme de diffusion dans l'éq I-5, à l'électrode, si $c \rightarrow 0$, on voit que le champ électrique (et donc la tension de cellule) doit

diverger. Chazalviel propose de lever cette divergence en arrêtant de considérer l'électroneutralité de la solution. En prenant en compte l'équation de Poisson, il résout le problème de Poisson-Nernst-Planck et obtient une relation pour relier la tension de cellule, la concentration et la densité de courant. Il montre qu'il doit exister une région à proximité de l'électrode où la solution est chargée en cations et pratiquement totalement appauvrie en anions, c'est la région de charge d'espace. Son épaisseur dépend des paramètres opératoires. [1], [8], [9].

Le champ électrique à l'électrode n'en reste pas moins très intense, si bien que pour qu'un courant continue à circuler dans la cellule, il faut soit que l'interface se déforme pour avancer vers les zones concentrées en ions métalliques (étape de déstabilisation) (selon Chazalviel [1]), soit qu'une autre réaction électrochimique entre en jeu (réduction du solvant), soit les deux simultanément.

Dans plusieurs travaux [10], la valeur de la tension est discutée. Sa valeur maximale (au pic) peut être mesurée relativement par rapport à la tension après l'étape capacitive et avant l'appauvrissement (le minimum de la tension entre ces 2 étapes) (*fig.I-6*). L'amplitude du pic est toujours ~ 1 V (bien supérieure aux surtensions d'activation ~ 100 mV) et décroît faiblement avec le courant appliqué [8], [9]. Le fait que ce voltage dépende peu des conditions opératoire suggère qu'il soit associé à la charge d'espace elle-même [11].

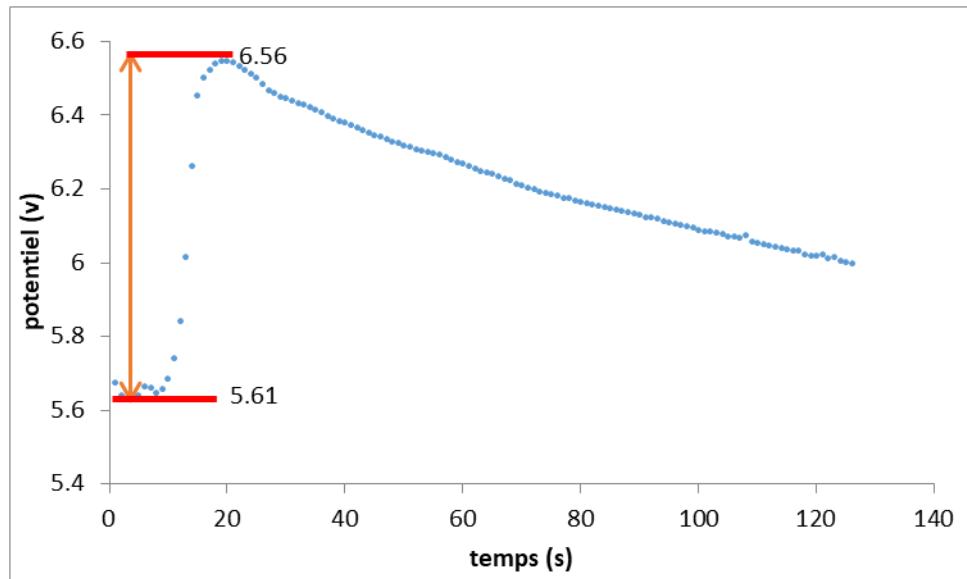


Figure I-6: Mesure de l'amplitude du pic d'un chronopotentiogramme entre la tension après l'étape capacitive et avant l'appauprissement et celle de début de croissance pour un dépôt de cuivre obtenu avec : $[CuSO_4]=0,5\text{ M}$ et sous une densité de courant $j=133\text{ mA/cm}^2$ dans une cellule Hele-Shaw d'épaisseur $50\text{ }\mu\text{m}$.

Concernant le temps pour lequel la tension de cellule est maximale (pic), il a été montré qu'il correspond approximativement au temps à partir duquel la formation des branches est visible.

De plus, ces temps sont proches du temps de Sand, défini comme le temps pour annuler la concentration à l'électrode à partir de la solution théorique Eq.I-5 :

$$\sqrt{t_s} = \frac{zFC_0\sqrt{D_0\pi}}{2j(1-t_c)} \quad \text{Eq.I- 6}$$

Et il est représenté schématiquement au point 'c' de la courbe de la variation de la tension de cellule dans la figure I-3 d'un dépôt de cuivre fait par Léger [5].

Dans l'expérience présentée, Léger a mesuré la tension de la cellule en fonction du temps et a identifié quatre étapes : a) une montée rapide de $V(t)$ puis une stabilisation à une tension légèrement inférieure en quelques secondes; b) une augmentation de $V(t)$ avant la première apparition d'une croissance ramifiée sur la cathode induite par l'appauprissement au niveau de la cathode, c) un pic distinct correspondant au temps à partir duquel il y a formation des branches suivi d) d'une diminution linéaire en fonction de la croissance de l'agrégat.

Certains auteurs prédisent un temps de Sand macroscopique et un temps de Sand microscopique. La courbe de la figure I-7 est obtenue par Argoul et Al.[12] lors d'une expérience de dépôt de Zinc à densité de courant constant :

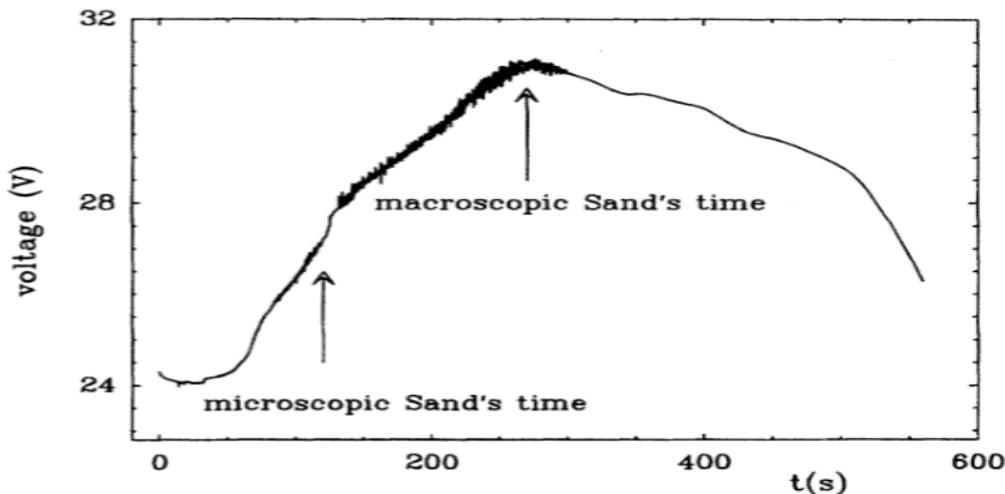


Figure I-7 : Evolution temporelle du potentiel d'une cellule électrochimique lors d'un dépôt de zinc. Solution de ZnSO_4 à 1 mol.L^{-1} et $j=150 \text{ mA/cm}^2$ [12].

Argoul et al [12] expliquent ces deux temps de Sand par la convection : au cours de la première étape de la croissance, à l'intérieur du rouleau convectif, l'épuisement de l'interface est plus lent. Et il existe donc un temps de Sand microscopique qui est en fait le temps réel où la concentration interfaciale de l'électrolyte atteint des valeurs arbitrairement faibles et où l'électrode se déstabilise pour la première fois. La deuxième instabilité doit se produire lorsque ces déformations atteignent la taille du vortex interne du rouleau.

Après la déstabilisation, qui induit l'apparition des premières ramifications, le dépôt pousse vers l'anode, ce qui induit une diminution linéaire de la tension (en mode galvanostatique) à cause de la diminution de la résistance de la cellule (proportionnel à la distance inter-électrodes).

I.2.2. Les différentes morphologies

La vitesse de croissance du dépôt étant relativement grande ($\sim 10 \text{ }\mu\text{m/s}$) pour la formation d'un dépôt métallique : le dépôt est poreux. Il s'organise spatialement sous forme de branches ramifiées.

3 principales morphologies sont souvent relayées dans la bibliographie, en fonction des paramètres opératoires et du métal utilisé.

La Dense Branching morphologie (DBM) :

La morphologie de ramification DBM se caractérise par une structure dense ramifiée, croissant derrière un front de croissance plat. Aux grandes échelles de longueur, ces structures ne sont pas fractales, car elles remplissent l'espace uniformément et le dépôt ramifié semble se re-stabiliser en adoptant une forme simple [5].

Des morphologies similaires ont également été observées dans des systèmes de croissance assez différents, tels que la digitation visqueuse [13], les processus de solidification [14], de la croissance bactérienne [15] ou la combustion.

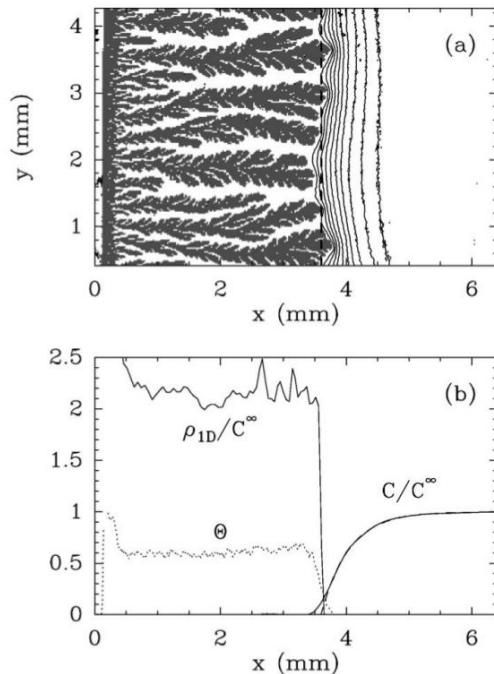


Figure I-8 : Caractérisations d'un dépôt dense obtenu à partir d'une solution d'acétate de cuivre à 0,2 M et sous $j=12 \text{ mA/cm}^2$: a) images interférométriques avec les branches du dépôt en noir et une représentation des champs de concentration avec les lignes noires. b) profil de concentration du cuivre à droite, concentration de cuivre à l'intérieur du dépôt (trait continu à gauche) et pourcentage d'espace occupé par le dépôt (en trait pointillé) [5].

Le front de croissance plat envahit la cellule à vitesse constante et son avancée vers l'anode peut facilement être suivie (fig.I-8).

Ce régime de croissance stationnaire a été modélisé macroscopiquement par un modèle 1D diffusif (en supposant un front plat) comme le montre la figure I-8. L'équation pour le profil de concentration s'écrit :

$$\frac{C(x') - C^\infty}{(C^\infty - C^0)} = \exp\left(\frac{-x'}{L_d}\right) \quad \text{Eq.I- 7}$$

Avec $x' = x - v t$ la distance relative au front du dépôt, v est la vitesse moyenne de croissance selon la direction x , $c^0 = c(x' = 0)$ et c^∞ est la concentration initiale (loin du front).

La longueur de diffusion $L_d = \frac{D}{\bar{v}_g}$ est l'échelle de longueur naturelle de l'étalement de la couche de diffusion devant le dépôt avec D le coefficient de diffusion[33] avec \bar{v}_g la vitesse moyenne d'avancée du dépôt, définie par $\bar{v}_g = d\bar{x}_f/dt$ où \bar{x}_f est le front du dépôt.

Cette vitesse \bar{v}_g est égale, comme démontré dans les travaux de Fleury et al[10], à la vitesse de retrait des anions v_a :

$$v_a = z_a F \mu_a E_0 \quad \text{Eq.I- 8}$$

Où E_0 est le champ électrique moyen.

Cette vitesse peut aussi être exprimée en fonction de la densité de courant j et la concentration initiale de l'électrolyte c_0 lorsqu'elle est déduite de ($j = -z^2 F^2 (\mu_a + \mu_c) c_0 E$) l'expression générale de la densité de courant:

$$v_a = \frac{1 - t_c}{zF} \frac{j}{c_0} \quad \text{Eq.I- 9}$$

La morphologie fractale :

La morphologie fractale est obtenue quand le processus est limité purement par la diffusion et qu'aucun effet stabilisant n'est présent (énergie de surface, cinétique) [17].

Contrairement à la morphologie DB, les branches ne sont plus « emprisonnées » derrière un front plat. Le modèle théorique pour cette morphologie est le modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation [18]). L'obtention de cette morphologie est rendue difficile en partie à cause des effets de convection (qui sont difficilement évitables [20]). Cependant, Argoul et al [21] ont réussi à obtenir un dépôt fractal très similaire à un dépôt DLA obtenu numériquement, *fig.I- 9*.

Sawada et al [22] ont mesuré la dimension fractale en divisant le motif en boîtes de taille p , puis en comptant le nombre de cases contenant des pixels occupés en fonction de p , obtenant ainsi d_f la dimension fractale (box counting method). Il semble y avoir une divergence aux niveaux de ces dimensions fractales : une grande valeur $d_f = 1,8 \pm 0,2$ à des échelles supérieures à une longueur δ et à une valeur beaucoup plus petite d'environ $1,4 \pm 0,2$ à des échelles plus petites.

D'autre part, les études expérimentales sur les propriétés fractales des agrégats métalliques bidimensionnels menées par Argoul et al en 1988 ont donné des valeurs de la dimension fractale variant de $1,66 \pm 0,03$ à $1,75 \pm 0,03$.

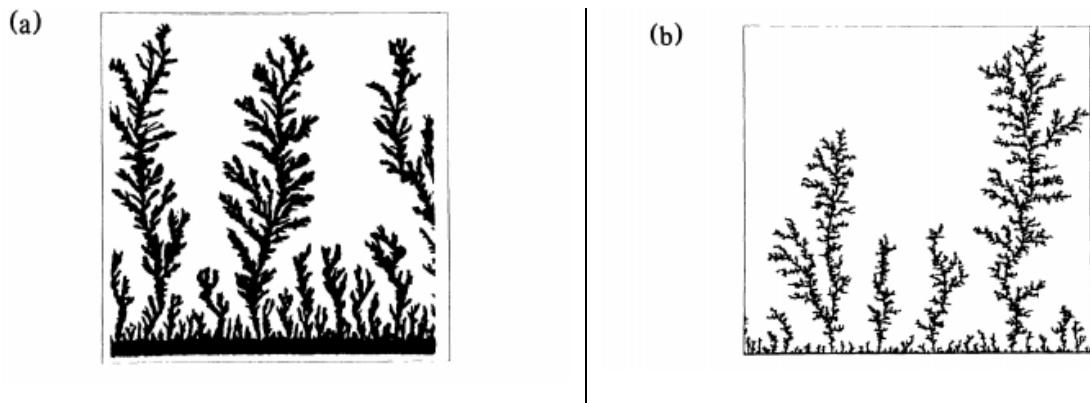


Figure I- 9 : a) Dépôt expérimental de 5 mm de longueur, photographié 15 min après le début de croissance b) Croissance simulée par le modèle DLA. Les images numérisées a et b ont $1,6 * 10^4$ sites. [21]

Ces variations, dans les mesures des dimensions fractales obtenues, montrent la difficulté d'obtention de cette morphologie et la présence de facteurs impactant la croissance.

Morphologie dendritique

La morphologie dendritique est caractérisée par une forme ordonnée (à grande échelle) qui reflète la structure cristalline sous-jacente. Elle est essentiellement composée de monocristaux qui se développent rapidement et dans des directions préférentielles. Cette morphologie n'est obtenue que pour certains métaux ayant des caractéristiques d'anisotropie précises comme l'argent et le zinc.

En effet, Grier et al [23] rapportent une série d'expériences lors du passage d'une morphologie à une autre, montrant le rôle essentiel des différences dans l'anisotropie des cristaux. Les auteurs n'ont pas pu observer le passage de la morphologie fractale ou DB à la morphologie dendritique dans le cas du cuivre qui, selon eux, de par sa structure cubique, ne

montre pas une anisotropie importante. A noter que dans le cas du zinc, (qui a une structure cristalline hcp qui lui confère une anisotropie plus importante que pour le cuivre), la morphologie dendritique est observée.

De plus, les pointes de ces dépôts de zinc produisent des diagrammes de diffraction de la structure hcp perpendiculaire au plan de dépôt. Aucune corrélation de ce genre n'est évidente dans la forme DLA. Cela confirme fortement l'affirmation selon laquelle la structure du plan empilé de lhcp du zinc est la source microscopique de l'anisotropie qui stabilise la croissance des structures dendritiques du zinc.

Ceci indique que le paramètre pertinent dans la transition structurelle macroscopique dans le système est la formation initiale du cristal microscopique.

1.2.3 Diagramme des morphologies

Plusieurs études expérimentales ont porté sur la construction de diagrammes empiriques permettant de délimiter la zone d'existence de chaque morphologie.

De fortes différences dans ces diagrammes peuvent être trouvées dans la bibliographie en fonction des contraintes expérimentales appliquées. Ces écarts ont été en partie attribués aux impuretés incontrôlées dans la solution des cations métalliques, mais il semble que même dans des expériences convenablement conditionnées, le dépôt présente une sensibilité très forte aux conditions initiales (qui pourraient être intrinsèques) (voir section I-6).

Sawada et al .[22] et Grier et al.[23] construisent chacun des diagrammes différents de morphologies ; typiquement le diagramme de Grier et al [24] montre une classification des dépôts en 3 régions :

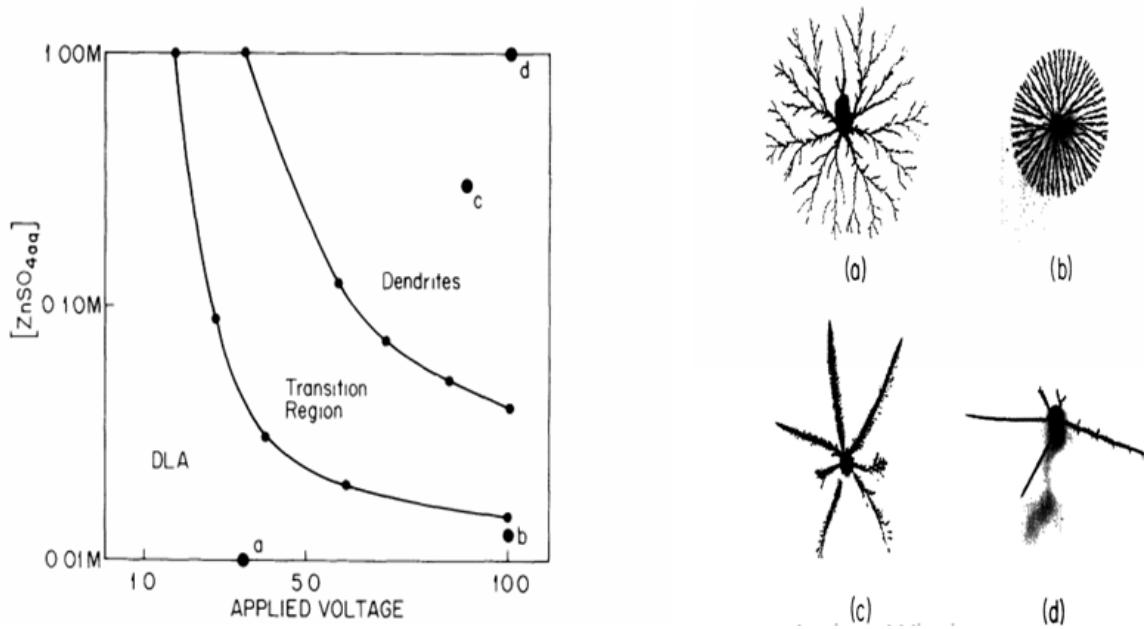


Figure I-10: Diagramme de morphologies montrant les différents types de formes de dépôts en fonction de la concentration de l'électrolyte et du voltage appliqué, profondeur de cellule $= 100 \mu\text{m}$ [24].

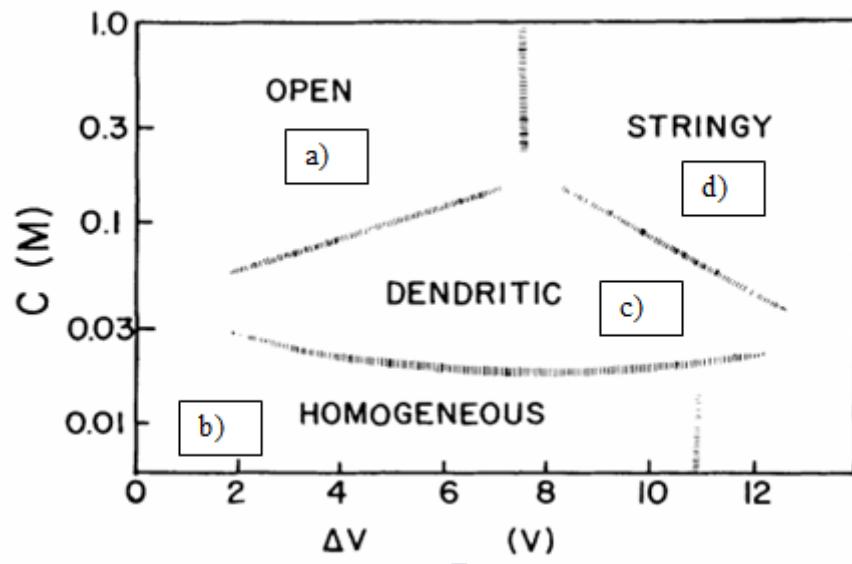


Figure I-11: Diagramme de distribution de morphologies des dépôts électrochimiques obtenus dans une cellule d'épaisseur $100 \mu\text{m}$. Les dépôts correspondants obtenus dans le cas du zinc sont : a) fractal b) dense c) dendritique et d) en aiguille à la limite du domaine dendritique. [23]

Sawada et al.[22] évoquent quatre régimes de croissance, qualitativement distincts, résumés dans la figure I-11 qui repose sur la croissance d'une soixantaine de cas en variant la concentration et le voltage imposé.

- a) pour des concentrations inférieures à environ 0,01 M et des tensions $\Delta V < 30V$, les dépôts sont des structures ramifiées avec un front plat pendant toute la période de croissance. C'est le modèle homogène ou dense branching (homogeneous)
- b) pour une large gamme de concentration et faible ΔV , et des ramifications sont obtenus, le dépôt est fractal (open)
- c) il existe une gamme intermédiaire qui produit une croissance dendritique et chacune des dendrites semble être un monocristal. Les branches secondaires émergent régulièrement des tiges principales (dendritic)
- d) Enfin pour une haute concentration et une tension élevée, la croissance est extrêmement rapide et des structures sous forme d'aiguilles fines sont obtenues (stringy).

Sawada et al. [22] ont tracé la vitesse moyenne d'avancée du front en fonction de la tension appliquée et ont mis en évidence des changements soudains de la pente de la courbe de vitesse lorsque la morphologie changeait. Les premières hypothèses sur ces discontinuités, à la fois en pente et en intensité sur la vitesse moyenne en fonction des paramètres de croissance, tendent vers une transition accompagnée d'une modification de la microstructure du dépôt.

La formation de ces branches ramifiées sous leurs différentes morphologies a été modélisée par Chazalviel en se basant sur la création d'une zone de charge d'espace suite à l'étape de déplétion. Ce modèle est présenté dans ce qui suit.

I.3. Formation de zone de charge d'espace: Modèle de Chazalviel.

Dans ses travaux, Chazalviel [1] considère la croissance d'un dépôt ramifié sous la forme d'un film à front plat situé à une distance \bar{x}_f de l'électrode.

Devant ce front $x \geq \bar{x}_f$, le transport des ions dans le cas d'une solution aqueuse d'un électrolyte binaire stagnant est alors gouverné par les équations :

- équations de conservation des espèces chimiques :

$$\frac{\partial c_c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_c \quad \text{Eq.I- 10}$$

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_a \quad \text{Eq.I- 11}$$

Avec \vec{j}_i la densité de flux des particules de type i et c_i la concentration en ions de type i .

(L'indice c est utilisé pour désigner les cations et l'indice a pour désigner les anions)

- Expression des flux de diffusion (loi de Fick) et de migration

$$\vec{j}_c = -D_c \nabla c_c + z_c \mu_c F c_c E \quad \text{Eq.I- 12}$$

$$\vec{j}_a = -D_a \nabla c_a + z_a \mu_a F c_a E \quad \text{Eq.I- 13}$$

Où μ_i est la mobilité de l'ion i , D_i le coefficient de diffusion associée à l'ion i et E le champ électrique : L'équation de Poisson s'exprime :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} (z_c c_c + z_a c_a) \quad \text{Eq.I- 14}$$

Si on combine les équations I-10 à I-14 on obtient :

$$\frac{\partial c_c}{\partial t} = z_c \mu_c F \frac{\partial}{\partial x} \left(c_c \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + D_c \frac{\partial^2 c_c}{\partial x^2} \quad \text{Eq.I- 15}$$

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = z_a \mu_a F \frac{\partial}{\partial x} \left(c_a \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + D_a \frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2} \quad \text{Eq.I- 16}$$

En considérant le front en mouvement unidimensionnel et la coordonnée

$x' = x - \bar{x}_f(t) = x - \bar{v}_g t$, les équations I-14, I-15 et I-16 deviennent:

$$0 = z \mu_c F \frac{d}{dx'} \left(c_c \frac{d\phi}{dx'} \right) + D_c \frac{d^2 c_c}{dx'^2} + \bar{v}_g \frac{dc_c}{dx'} \quad \text{Eq.I- 17}$$

$$0 = -z \mu_a F \frac{d}{dx'} \left(c_a \frac{d\phi}{dx'} \right) + D_a \frac{d^2 c_a}{dx'^2} + \bar{v}_g \frac{dc_a}{dx'} \quad \text{Eq.I- 18}$$

$$\frac{d^2 \phi}{dx'^2} = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} (z_c c_c - z_a c_a) \quad \text{Eq.I- 19}$$

En cherchant les conditions aux bords des deux électrodes, pour tracer les profils de concentrations, Chalzavel développe une résolution analytique qui montre l'apparition dans la solution de deux zones distinctes [1]:

- Une zone neutre qui occupe la plus grande partie de la cellule pour $L' \geq x' \geq x_I$ ($L' = L - \bar{x}_f$), et où la neutralité des charges est respectée $z_c C_c = -z_a C_a$
- Une zone de charge d'espace qui s'étend de $x' = 0$ à $x' = x_I$, où il n'y a presque plus d'anions $c_c \gg c_a$.

Dans la zone électroneutre, en combinant les équations I-17 et I-18 et en utilisant la condition limite sur le flux molaire total de cations ($\frac{j}{nF} = \frac{D}{1-t_c} \frac{dc}{dx'} \Big|_0$), un profil exponentiel de la concentration est obtenu :

$$\frac{c_c(x') - c^*}{c_0 - c^*} = \frac{c_a(x') - c^*}{c_0 - c^*} = 1 - \exp\left(-\frac{x' - x_I}{L_D}\right) \quad \text{Eq.I- 20}$$

Avec $c^* = c_c(x' = x_I) = c_a(x' = x_I)$ et $L_D = D/\bar{v}_g$

La densité de courant j est exprimée:

$$j = z^2 F^2 c_c(x') (\mu_a + \mu_c) \frac{d\phi}{dx'} + zF(D_c - D_a) \frac{dc_c}{dx'} \quad \text{Eq.I- 21}$$

Au voisinage du front de croissance $x' \rightarrow x_I$, lorsque la concentration tend vers zéro à la cathode (durant la phase d'appauvrissement), comme évoqué précédemment, l'équation I-21 montre que le gradient de potentiel électrique doit diverger $\phi(x' \rightarrow x_I) \rightarrow -\infty$. De ce fait, et sachant que la concentration des anions, en intégrant l'équation I-18, est égale à :

$$c_a(x') = c_0 \exp\left(\frac{\bar{v}_g(L' - x')}{D_a} - \frac{z\mu_a F}{D_a} \phi(L')\right) \exp\left(\frac{z\mu_a F}{D_a} \phi(x')\right) \quad \text{Eq.I- 22}$$

La concentration $c_a(x' \rightarrow x_I) \rightarrow 0$ dans la zone de charge d'espace, comme le montre la figure I-12.

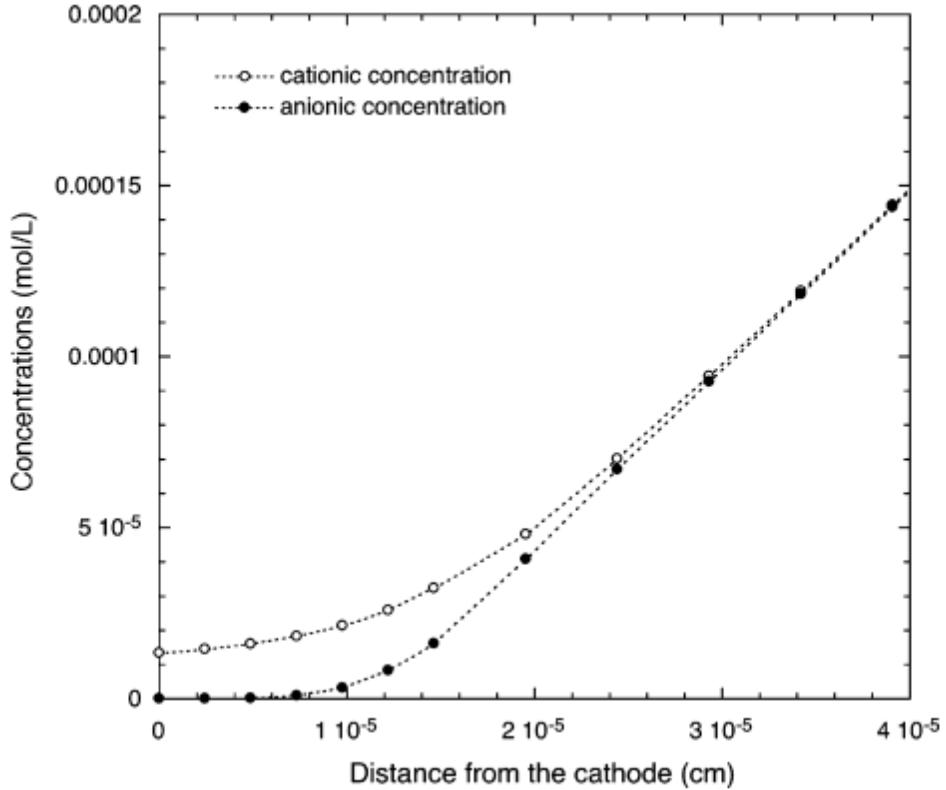


Figure I-12: Variation des concentrations cationique et anionique au voisinage de la surface de la cathode [19].

Dans la zone de charge d'espace, l'équation de Poisson devient :

$$\frac{d^2\phi}{dx'^2} = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} z c_c \quad \text{Eq.I- 23}$$

En raison du champ électrique élevé dans la région de la charge d'espace, le transport des cations est principalement dû à la migration:

$$\frac{j}{zF} = z\mu_c F c_c \frac{d\phi}{dx'} \quad \text{Eq.I- 24}$$

En combinant les équations I-23 et I-24 et après intégration entre x' ($\leq x_I$) et x_I (en considérant $c_c(x_I) \gg c_c(x')$):

$$c_c(x') = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0}{2(zF)^3\mu_c} \frac{j}{(x_I - x')} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.I- 25}$$

La même démarche est suivie pour ϕ (en considérant $\frac{d\phi}{dx}\Big|_{x'} \gg \frac{d\phi}{dx}\Big|_{x_I}$):

$$\phi(x') = \phi(x_I) - \frac{2}{3} \left(\frac{2j}{\varepsilon \varepsilon_0 (zF) \mu_c} \right)^{1/2} (x_I - x')^{3/2} \quad \text{Eq.I- 26}$$

En introduisant la chute de potentiel dans la région de la charge d'espace $\delta V = \phi(x_I) - \phi(0)$ dans l'équation I-26, l'épaisseur de la couche de charge d'espace x_I est donnée par:

$$x_I = \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} \delta V^{2/3} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 zF \mu_c}{2j} \right)^{1/3} \quad \text{Eq.I- 27}$$

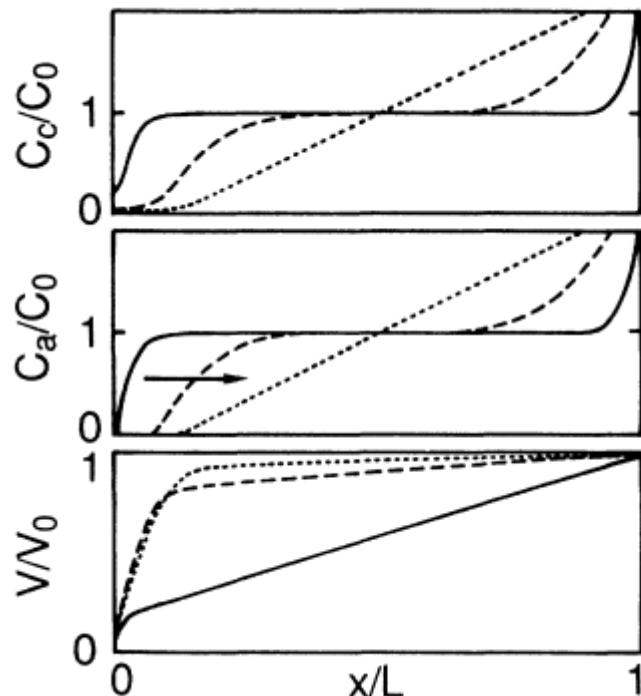


Figure I-13 : Profil de concentration des ions et du potentiel électrique dans une cellule en couche mince d'espace inter électrode L , pour différents temps en fonction de la distance adimensionnée : (ligne en continue) $t=100$ s, (en trait discontinu) $t=1000$ s (en pointillé) $t=10000$ s. [1]

Le modèle de Chazalviel fut utilisé dans de nombreuses études [10], [24]–[26] qui se sont intéressées à la croissance des branches ramifiées et plus précisément aux étapes préliminaires

de leurs formations. Le travail de Fleury [26] en fait partie, il utilisa ce modèle pour expliquer la structure « granulaire » (microstructure) des branches de dépôts fractals et DB.

I.4. Nucléation et croissance des cristaux formant la microstructure

Comme évoqué précédemment, la plupart des études se sont concentrées sur la structure à grande échelle des dépôts, mais peu de travaux se sont intéressés à la microstructure des branches. En effet, la fragilité du dépôt rend sa récupération et sa caractérisation difficile.

Fleury [26] a développé une méthode permettant la récupération du dépôt par fonctionnalisation de la plaque inférieure de la cellule Hele-Shaw, en utilisant un fin dépôt d'or, sur lequel les branches adhèrent. Ce qui a permis leur observation sous Microscope électronique à balayage (MEB).

Une constatation essentielle est alors faite grâce à ces observations: Les branches sont constituées d'un empilement de grains collés au substrat alors que le motif forme un arbre ressemblant à une fractale à grande échelle comme le montre la figure I-14:

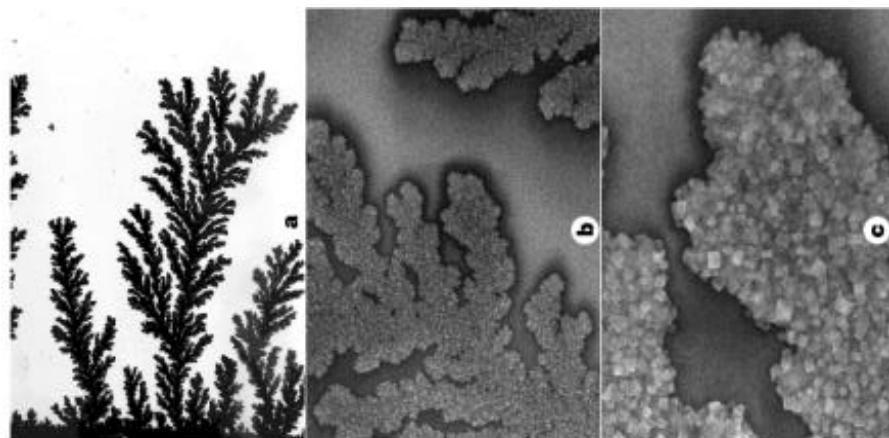


Figure I-14: Dépôt multi-échelle de cuivre réalisé en cellule de 100 μm d'épaisseur avec une solution de sulfate de cuivre 0.01 M et sous un courant constant de 5 μA . (Extrait de [27] : les grossissements utilisées : a) x 45 b) x 1780 et c) 7580)

Les expériences montrent aussi qu'à mesure que la vitesse de croissance diminue, la taille des grains augmente.

En partant du principe que les structures polycristallines sont constituées de grains d'une taille donnée, Fleury a proposé que, à l'échelle du grain, la croissance est régie par une cinétique de nucléation oscillante (modèle de nucléation / croissance)[26].

Ce modèle considère les branches comme un empilement de grains sphériques. Le taux de croissance d'un grain, situé au sommet d'une branche, est supposé constant (concept lié au contrôle galvanostatique de l'électrolyse). Au début, juste après son apparition par nucléation sur le grain précédent, la vitesse de sa surface est très grande. Au fur et à mesure, la vitesse de la surface diminue. Après un certain temps, cette vitesse devient inférieure à la vitesse des anions. Il se crée alors une charge d'espace, la tension de cellule augmente ainsi que le champ électrique à la surface de la particule. Quand le champ électrique dépasse une certaine valeur critique, un nouveau germe nucléé et croît ; et le cycle se répète.

Ceci donne un champ électrique oscillatoire, comme présenté sur la figure I-15, avec une période T correspondant au temps de croissance d'un germe. Un des résultats importants de ce modèle est la relation entre la fréquence de nucléation T^{-1} , la taille des grains et la vitesse des anions (Eq. I-8):

$$\frac{R_{\text{grain}}}{T} = \mu_a E_0 \quad \text{Eq.I- 28}$$

Où E_0 est le champ électrique moyen dans la cellule. En fin de croissance, l'évolution temporelle de la charge d'espace et du champ électrique est presque linéaire, car elle est liée à la récession (lente) linéaire des anions qui migrent sous l'influence du champ électrique. La vitesse de croissance de la ligne de grains n'est pas constante mais oscille autour d'une moyenne.

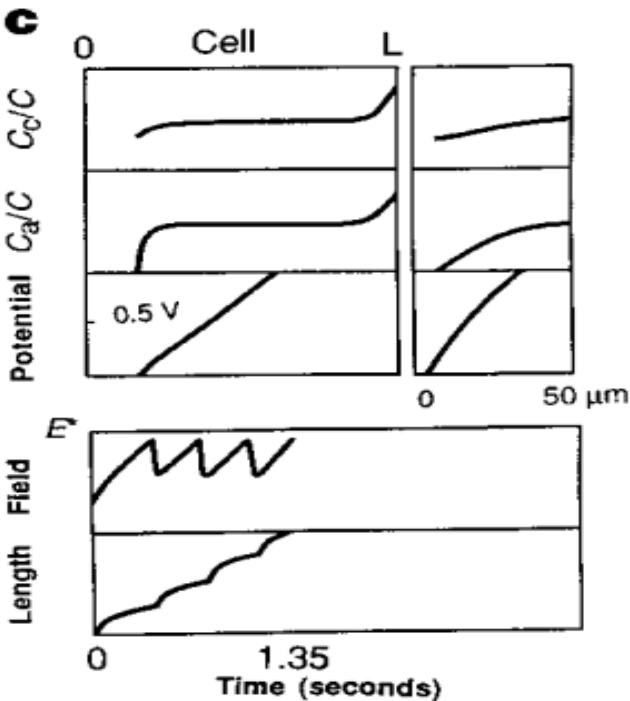


Figure I-15: Evolution temporelle des certains paramètres durant la croissance d'une ligne de grains déposée par des événements de nucléation et de croissance (extraite de [26]). Obtenus par résolution numérique du problème de Poisson-Nernst-Planck (Chazalviel).

Les courbes du haut indiquent la concentration en cations C_c , la concentration en anions C_a et le potentiel électrostatique à la fin de la croissance dans la cellule (cathode à gauche en 0, anode à droite en L). Les deux courbes du bas représentent le champ électrique à la surface des grains en fonction du temps et la longueur du dépôt.

En plus de ces événements successifs de nucléation croissance, Fleury et Barkey [25] ont montré, dans le cas d'une cellule fonctionnalisé avec une couche de PTFE, que la forme initiale du nuclei est importante et influence aussi bien la microstructure que la macrostructure. Ils ont montré que pour le cas du sulfate de cuivre, en dessous de $j = 0,2$ mA/cm², la morphologie est facettée sur une échelle de 1 à 100 μm. Cette morphologie à facettes n'est pas composée de monocristaux, mais de noyaux assemblés sous forme d'aiguilles avec - assez souvent - une structure pentagonale. Ils conduisent à la croissance de cristaux icosaédriques et décaédriques, à très faible courant et à la croissance de lignes droites avec une section pentagonale à des courants légèrement supérieurs. Ils admettent que l'origine des paracristaux réside dans le fait que les amas icosaédriques et décaédriques ne nécessitent qu'un seul événement de nucléation, alors que les amas cubiques nécessitent un événement de nucléation sur chaque facette. En conséquence, les noyaux pseudo-pentagonaux croissent plus

rapidement que les noyaux cubiques ou octaédriques. Finalement, les petits noyaux deviennent macroscopiques, ils conservent leur symétrie pentagonale en se développant comme le montre la figure I-16 :

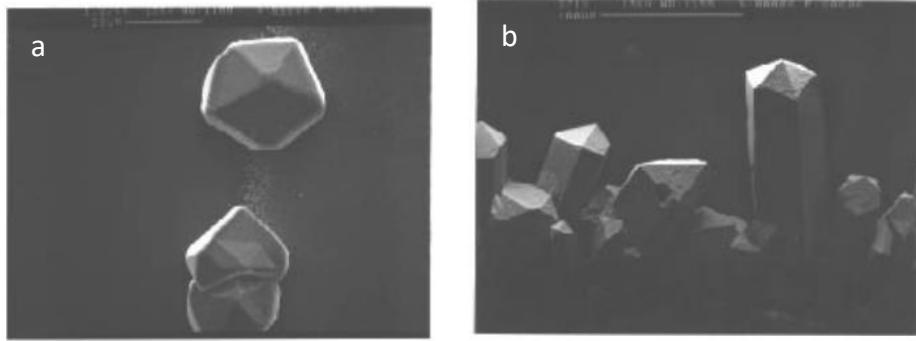


Figure I-16 : Paracristaux de cuivre obtenus en cellule Hele-Shaw à partir d'une solution de sulfate de cuivre par fonctionnalisation de surface au PTFE et une intensité de courant a) $2\mu\text{A}$ et b) $10\mu\text{A}$ [25].

Des dendrites submicrométriques ont été obtenues par Iranzo et al [27]–[29], avec des tailles différentes dans le cas de synthèse de nanoparticules de Fer assistée par des vibrations acoustiques (cette méthode sera décrite dans la section I.7).

Ces observations de dendrites submicrométriques ou des cristaux en forme d'aiguilles suggèrent l'éventuelle présence d'une transition à l'échelle des cristallites non encore caractérisée.

L'ensemble de ces expériences montre que les dépôts ont une microstructure très intéressante à étudier, à caractériser plus spécifiquement et éventuellement à exploiter dans diverses applications. Ceci est confronté à une problématique de taille, justifiant la rareté des travaux à cette microéchelle, qui est la difficulté de récupérer le dépôt. Des méthodes de récupération de cette microstructure sont présentées ultérieurement dans ce manuscrit.

I.5. Présence de convection

Dans les sections précédentes, le problème de la convection a été écarté en faisant l'hypothèse que la solution était immobile. Si ce n'est pas le cas, on doit ajouter aux équations des flux de termes $C_i \vec{v}$ qui rendent compte de l'entrainement des ions à une vitesse \vec{v} .

Nombreuses études soupçonnent la présence de flux non diffusifs lors du déroulement de l'*electrodeposition*: principalement la convection naturelle [30]–[33] et l'électroconvection [12], [32], [34], [35].

La convection naturelle est induite par les gradients de densité de la solution. L'électroconvection est due à la mise en mouvement du liquide sous l'effet du champ électrique au niveau de la zone de charge d'espace. Ces mouvements de fluides modifient le champ de concentration en électrolyte par rapport à un cas limite où seule la diffusion et la migration assureraient le transport des ions (comme évoqué précédemment cette situation limite sans convection est équivalente à une situation sous limitation diffusionnelle, voir section I.3).

La convection naturelle peut être initialement générée par le gradient de concentration qui se développe à la cathode selon l'équation I-4, qui conduit à son tour à un gradient de densité (fig.I-17). De même, à l'anode, la concentration en ions augmente, à cause de l'oxydation du métal, et la convection s'y développe également [8].

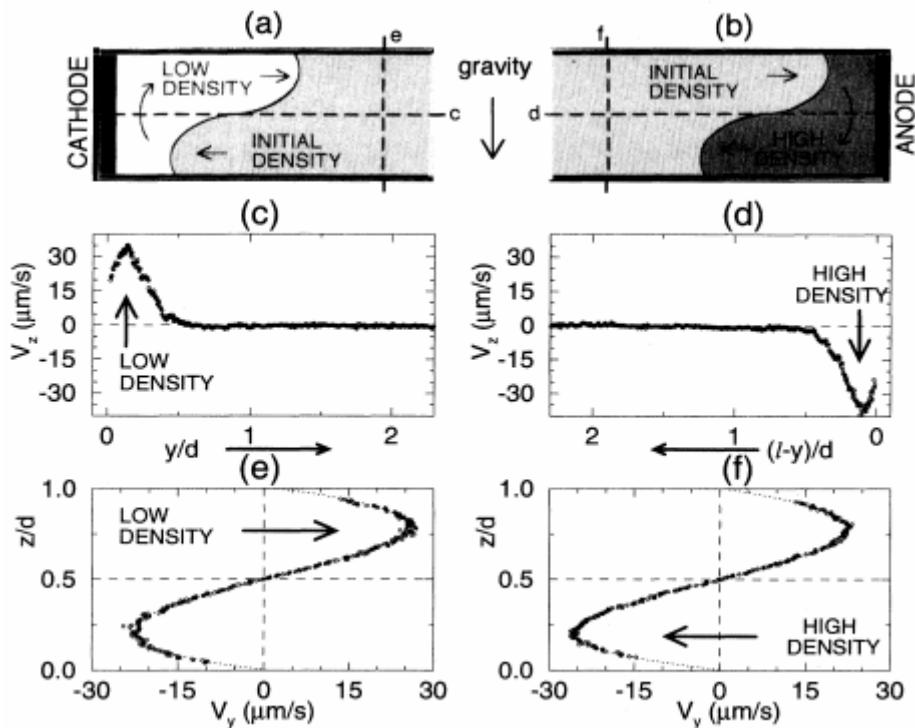


Figure I-17: a) et b) Schémas indiquant la différence de masse volumique qui induit un mouvement convectif lors d'un dépôt de zinc obtenu à partir $[ZnSO_4] = 0.2 \text{ M}$, et $j = 40 \text{ mA/cm}^2$ dans une cellule de dimension : $17 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 250 \mu\text{m}$. La ligne en pointillé correspond à l'emplacement des graphes (c, d, e et f) où la vitesse de la solution a été mesurée. (Extraite de [31]).

Différents moyens expérimentaux ont été utilisés pour confirmer la présence de ces mouvements :

Sawada et al.[22] ont mis en évidence le mouvement du fluide dans la cellule en rajoutant un colorant soluble inerte. Le mouvement sur des échelles supérieures à la profondeur de la couche n'a pas été détecté à concentration et tension appliquée modérées. Cependant, le mouvement à l'échelle de la profondeur de la couche près de l'interface est présent. Pour Sawada et al.[22], une variation de la densité pourrait induire un mouvement en plus de celui induit par un champ électrique. La même méthode de colorant a été utilisée par Grier et al. en 1986 [23]. Ils ont observé la présence d'une agitation sur une petite échelle (0,05 mm), dans une cellule de 0,1 mm d'épaisseur.

Argoul et Huth [31] ont montré, par l'addition de particules d'asphalte recouvertes d'un surfactant anionique, que la première source de mouvement du fluide est dû au fait qu'à la cathode, le processus de réduction produit un fluide plus léger, tandis qu'à l'anode, le processus d'oxydation produit un fluide plus lourd (dissolution du métal) formant ainsi deux rouleaux de convection comme le montre la figure I-18.

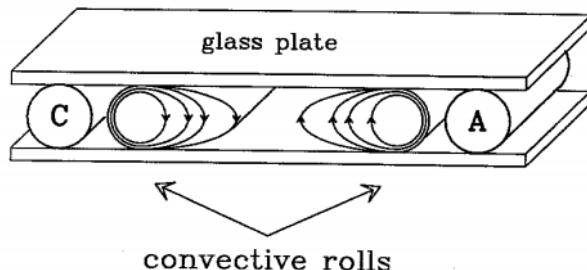


Figure I-18 : Représentation schématique des mouvements de convection naturelle, observées lors d'une electrodeposition en couche mince [20].

Argoul et Kuhn [20] ont observé que la taille des rouleaux, initiés par les gradients de concentration aux deux électrodes, variait avec l'épaisseur de la cellule. Les rouleaux sont initialement confinés dans une bande étroite proche de l'électrode, dont la taille est la profondeur de la cellule (fig.I-18). Au fil du temps, cette perturbation convective se propage à travers la cellule.

Wang et al.[35] ont pu visualiser les effets de l'électroconvection directement, dans le cas de branches de fer formées à partir de FeSO_4 . Ces effets convectifs modifient les dépôts et génèrent un modèle de « maille » se refermant sur elle-même (fig.I-19), une morphologie qui n'a pas été signalée précédemment. Les micrographies des dépôts obtenus par microscopie

électronique à transmission suggèrent que l'effet de la convection sur la morphologie du dépôt persiste jusqu'à la plus petite échelle de longueur analysée.

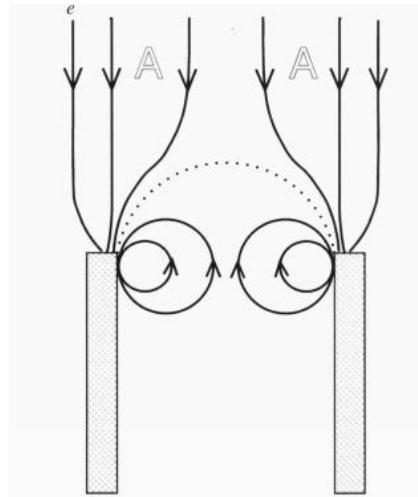


Figure I-19: Schéma des lignes de Flux autour de deux sommets de branches voisines d'un dépôt [35].

Une observation de transition morphologique vers une morphologie dense a été effectuée par Fleury et al.[24] en présence de convection naturelle. Les auteurs expliquent cette transition en suggérant qu'un flux d'électrolyte concentré, ramené par le vortex de convection, réduisait la vitesse de croissance par différents mécanismes. Et dans ce cas, le dépôt grossissait plus lentement. L'effet local d'une convection naturelle serait alors de ralentir les pointes les plus actives, car le flux de fluide y est plus rapide (rôle stabilisant).

L'effet global de la convection naturelle est d'homogénéiser la solution afin d'amener l'électrolyte concentré, des zones concentrées vers les zones appauvries, où la croissance peut se poursuivre. En conséquence, dans les cas où la convection naturelle est forte, on peut s'attendre à des dépôts plus « compacts ».

Concernant l'électroconvection, Fleury, Chazalviel et Rosso [34] ont proposé un modèle pour expliquer le profil de la concentration en forme d'arc devant les branches de dépôt(voir figure I-20). Ce modèle vient à la suite d'observations de ce mouvement électroconvectif par le suivi de gouttelettes d'huile ajoutées à la solution [36]. Ce modèle idéalise le pattern des branches en considérant qu'il s'agit de pointes d'aiguilles pour avoir une estimation de l'ordre de grandeur et de l'allure du champ de vitesse du mouvement convectif.

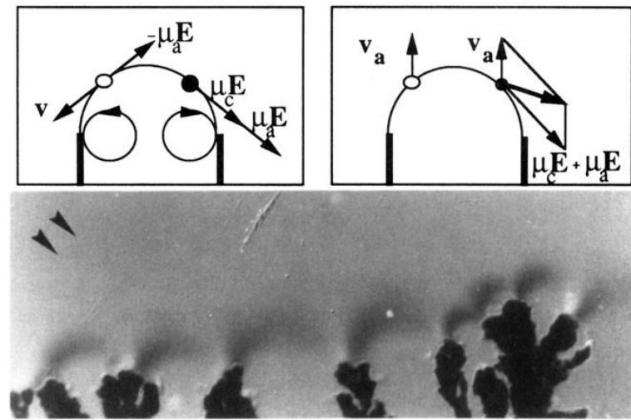


Figure I-20: Schématisation par Fleury et al. des mouvements électroconvectionnels sur les pointes des branches ; extraite de [36].

Huth et al. [31] confirment la présence de ce flux électroconvectionnel par l'addition de microsphères inertes dans une solution électrolytique et déterminent leur vitesse de déplacement. Cette même technique a également été utilisée par Kuhn et al.[20].

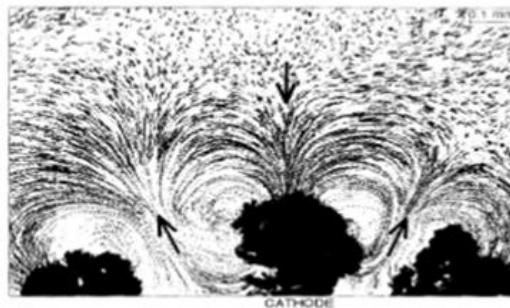


Figure I-21 : Electroconvection dans une cellule Hele-Shaw observée et schématisée par Kuhn et al.[20]

Dans ce modèle, les charges positives sont supposées exister dans le liquide juste au voisinage des pointes des branches. La croissance du dépôt est supposée être égale à la vitesse à laquelle les anions sont retirés du dépôt.

Pour que la convection soit initiée, une force locale, agissant sur le fluide à proximité de la pointe des branches de dépôt, est requise. Fleury et al [24], [36] ont suggéré qu'un excès d'ions métalliques « près des extrémités des branches de dépôt » (dû à la charge d'espace) couplé à l'intense champ électrique local induit localement une force qui déclenche ce mouvement convectif.

Deux vortex entre les pointes voisines des branches sont attendus comme le montre la figure suivante, *fig. I-20*: Les plus grandes boucles des vortex forment un arc qui sépare deux zones: une zone appauvrie (la zone située sous l'arc) et une zone à concentration constante (au-dessus de l'arc).

Dans le domaine de concentrations constantes, les lignes de flux convergent vers les pointes des branches et il n'y a pas de circulation, contrairement à la région supérieure, dans la zone appauvrie, le fluide circule.

Quelques conséquences de l'électroconvection sur la morphologie des branches sont décrites par Fleury et al.[24] : la forme du vortex favorise la croissance du sommet de la branche et réduit les ramifications latérales (aspect fractal). En effet, la partie interne des vortex, et donc les côtés des branches, sont appauvris en cations, des structures filamenteuses sont alors observées et la ramification latérale ne se produit plus, ce qui tend à limiter le « tip splitting ». Une ramification ne se produit que par la formation concomitante d'une nouvelle paire de vortex au sommet de la branche et cela n'est possible qu'à des vitesses de croissance modérées.

Les premières étapes du « tip splitting » passent par une ouverture en "fourche" de la partie croissante de la branche. Si la vitesse de croissance est trop grande, il se produit une rupture de symétrie lors de la division de la branche et, au lieu de générer deux vortex symétriques, le processus électrochimique oblige une des extrémités à pousser vers le vortex existant, tandis que l'autre extrémité est écartée dans le sens opposé vers la zone appauvrie où il cesse de croître. Par conséquent, une transition des filaments ramifiés à des filaments « droits » est observée lorsque la vitesse de croissance augmente.

Les phénomènes convectifs compliquent considérablement le processus d'*electrodeposition* et il est légitime de chercher à s'en affranchir. Plusieurs techniques permettant d'éviter ou de réduire cet effet existent, parmi celles-ci, on distingue :

- des expériences en microgravité en effectuant l'*electrodeposition* au cours de vols paraboliques. Ces essais (*fig.I-22*) permettent d'avoir un profil de concentration expérimental à 0 g proche du profil théorique [37]. Ce type d'expérience permet de clairement mettre en évidence l'effet de la convection naturelle sur la morphologie du dépôt,*fig.I-22*.

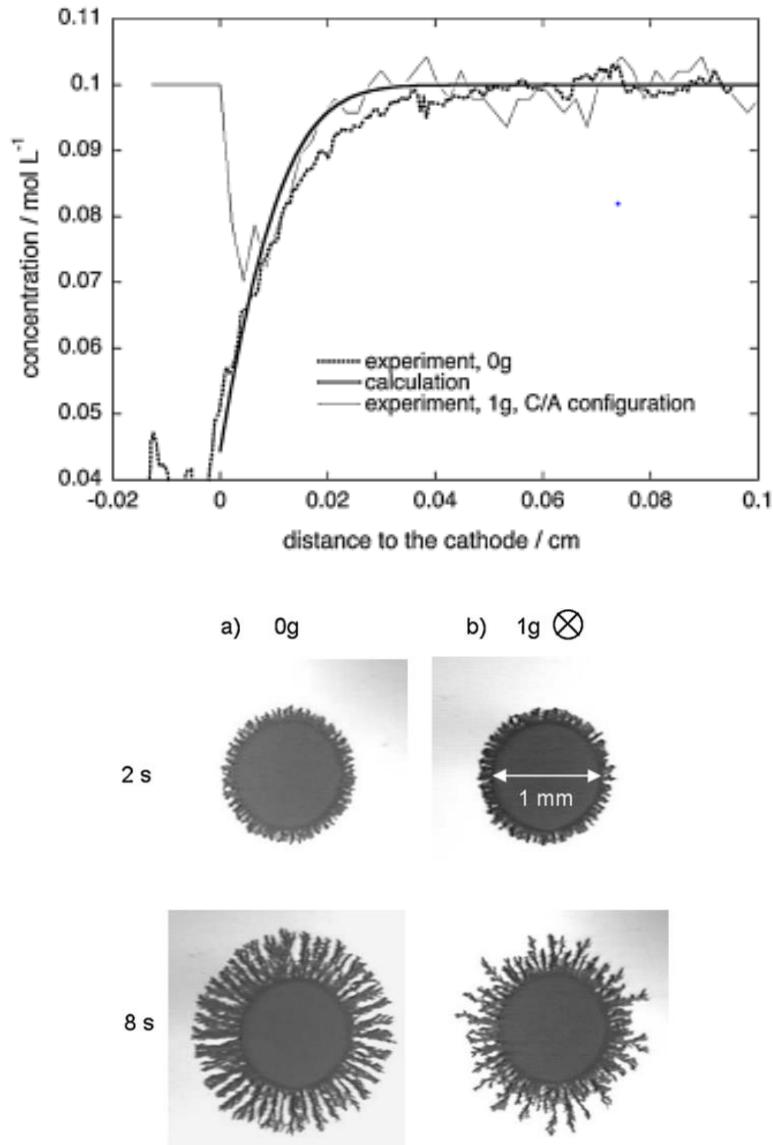


Figure I-22: Comparaison des profils de concentration et des formes de dépôts de cuivre, obtenus sans (0 g) et avec (1 g) gravité. Les profils de concentration ont été obtenus par interférométrie en vol (conditions de microgravité) [37]

- L'augmentation de la viscosité de la solution par l'ajout d'un gélifiant, comme le montre les travaux de Fleury et al [24], où les auteurs arrivent à retrouver un profil de concentration concordant avec un modèle purement diffusif (fig.I-23).

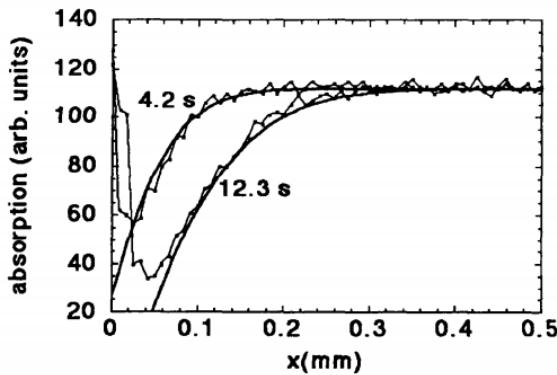


Figure I-23 : Concentration expérimentale et théorique (représentée par l'absorption UV) à proximité de la cathode avant l'apparition des branches dans un électrolyte gélifié pour deux temps opératoires [24].

- L'electrodeposition en couche mince permet aussi de s'affranchir de la convection si l'épaisseur de l'électrolyte est faible. Chazalviel prévoit que l'effet de la convection naturelle est trop faible pour être observable à partir d'une épaisseur inférieure à ($e < 70 \mu\text{m}$). De même celle-ci n'est pas observable dans des cellules en position verticale, avec la cathode placée vers le haut (fig.I-24). Cependant, on observe tout de même un effet stabilisant de la convection naturelle avec cette orientation de cellule : toutes les branches ont la même longueur (et le pattern est différent de celui obtenu avec la cellule à l'horizontale). Si une branche devient plus longue que les autres, de la convection naturelle apparaît en son sommet, ce qui tend à réduire sa vitesse de croissance et permet aux autres de la rattraper.
- les essais avec des électrolytes de très faible concentration (épaisseur $< 30 \mu\text{m}$, $C < 0,01 \text{ mol/L}$). La vitesse du fluide due à la convection naturelle est moindre lorsque la concentration en sel est diminuée, mais les effets du champ électrique sont alors accrus et les phénomènes électroconvectifs sont amplifiés.

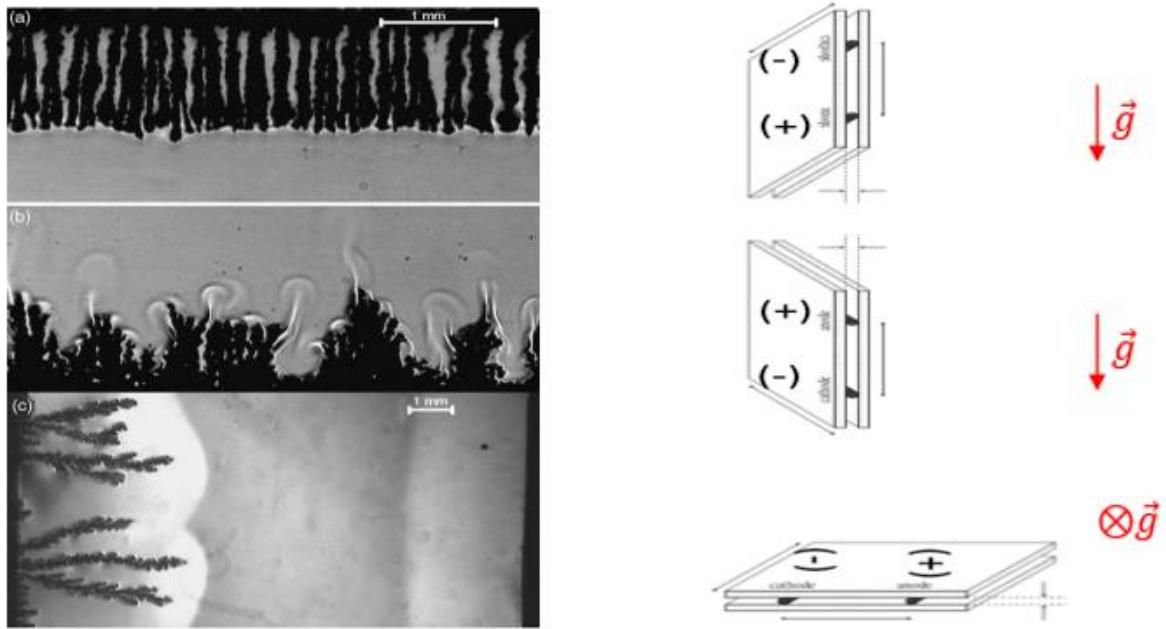


Figure I-24: Images de cellules Hele Shaw durant la formation de dépôts : (a) cellule en position verticale avec la cathode au-dessus de l'anode ; (b) cellule verticale avec l'anode au-dessus de la cathode ; (c) cellule en position horizontale. Une méthode Schlieren, sensible aux gradients d'indices de réfraction, est utilisée pour mettre en évidence les gradients de concentration dans la cellule [4].

I.6. Influence des paramètres opératoires sur les morphologies des dépôts obtenus

Les morphologies présentées dans la section I.2.2, dépendent des conditions opératoires. En effet, le dépôt d'un métal sera influencé par un grand nombre de paramètres opératoires tels que la densité du courant locale, la concentration d'électrolyte, les agents complexants, le pH, les tensioactifs, les contaminants, la température, l'agitation, les propriétés du substrat.

Le moindre changement de paramètres induit une modification importante comme le montre la figure I-25 qui présente trois morphologies totalement différentes, induites par des légères modifications dans les conditions opératoires.

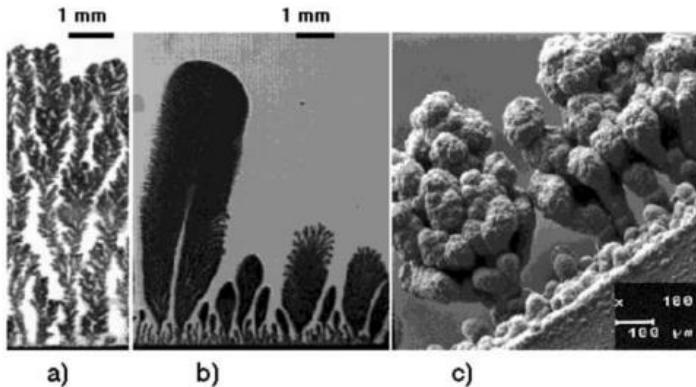


Figure I-25 : Dépôts de cuivre de trois morphologies différentes, obtenus à partir d'une solution de $CuSO_4$. (a) : conditions standards de déposition ; (b) ajout d'oxyde de polyéthylène à 2% ; (c) dépôt en courant pulsé. (Extraite de [38]).

Ces paramètres agissent sur la structure du dépôt, sa composition, et ses propriétés. Par conséquent, la détermination de ces paramètres est très importante et elle est faite souvent empiriquement.

Dans ce qui suit, l'influence de certains paramètres va être détaillée.

a. Concentration en électrolyte

La concentration en électrolyte est un paramètre clé qui a été exploité entre autres par Rosso[2], Devos [39] et Fleury et al [10] afin d'obtenir des agrégats de formes différentes.

Schématiquement, une morphologie de type fractale a été observée à faible concentration, une croissance dendritique à forte concentration et enfin une morphologie "dense", avec de petits filaments ramifiés est obtenue avec des faibles concentrations, et pour des valeurs intermédiaires d'intensité de courant. Ces observations sont indiquées dans les diagrammes de Grier et al [23] et Sawada et al [22].

Ces différentes morphologies sont représentées par le diagramme de la figure I-26 de Sagués et al [40] présentant les variations de structures d'un dépôt de zinc en fonction de la concentration.

Cependant, ce diagramme n'est pas exhaustif puisque une grande dispersion subsiste au niveau des différents résultats obtenus précédemment.

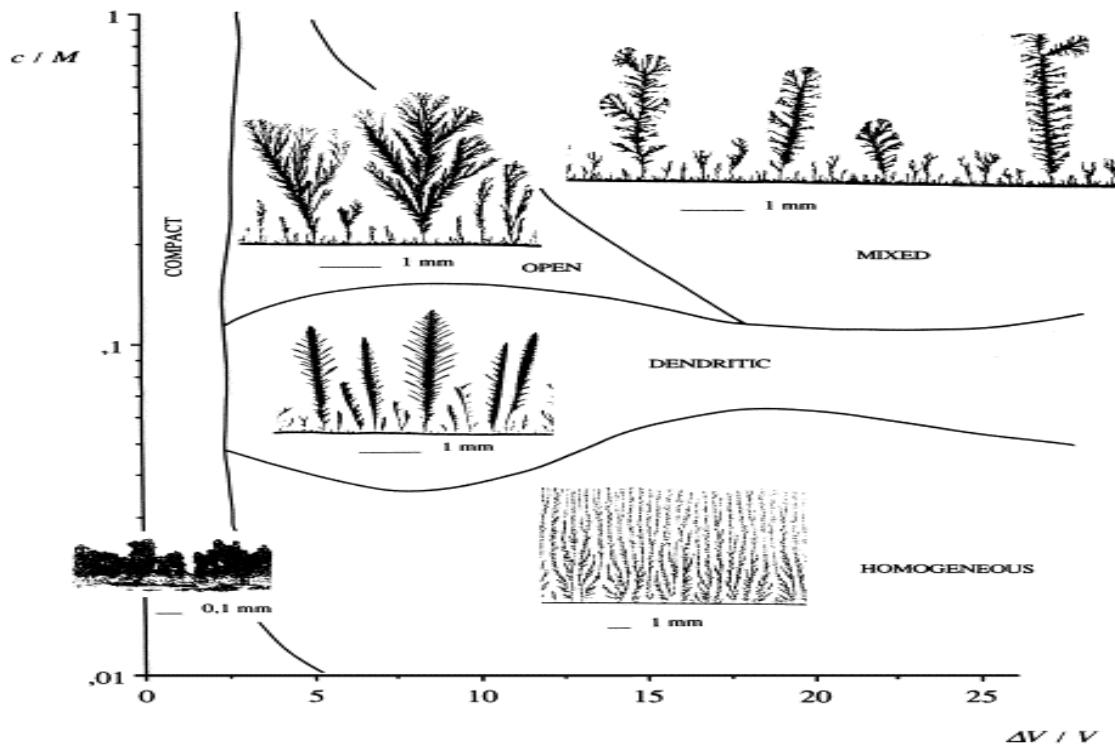


Figure I-26: Diagramme concentration en fonction de la tension de la cellule, présentant les morphologies de dépôts de zinc obtenus à partir d'une solution non-désaérée de $ZnSO_4$ dans une cellule Hele-Shaw d'épaisseur : $70\mu\text{m}$ [40].

b. intensité de courant

En général, les études précédentes s'accordent sur l'effet de l'intensité de courant : les électrolyses à faible densité de courant produisent une structure de dépôt fractale. L'augmentation de la densité du courant entraîne un dépôt DBM ou dendritique. Selon les conclusions de Fleury [25] ; la structure locale dépend de la densité de courant locale et de la durée pendant laquelle une branche a été exposée à cette densité de courant locale. En effet, un dépôt compact composé de polycristaux facettés de cuivre est obtenu en électrolytant avec une densité de courant inférieure ou égale à 0.20 mA/cm^2 , et une concentration inférieure ou égale à 0.1M .

Lorsque la densité de courant est supérieure à environ $>0.20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, de multiples grains se forment et la morphologie polycristalline devient instable. Une structure ramifiée émerge, qui est ramifiée à grande échelle (jusqu'à 2 cm) et polycristalline à petite échelle.

Pour une densité de courant élevée, une morphologie DBM a été observée [36], [38].

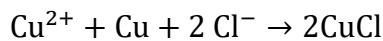
La morphologie dendritique a été observée [25] quant à elle en induisant une fonctionnalisation de la surface induisant une anisotropie forcée. Ce qui s'accorde avec les travaux de Grier et al.[38], montrant une différence significative de microstructure entre un dépôt dendritique et un dépôt de type fractale (ou DB) lorsqu'ils comparent les diagrammes de diffraction des rayons X: isotropes pour les dépôts de type fractale (suggérant une structure polycristalline), anisotropes pour chaque aiguille d'une dendrite (suggérant un cristal unique).

Les mesures des vitesses de croissance ont montré que les «arbres» croissaient beaucoup plus rapidement dans le régime dendritique que dans le régime « tip splitting » (fractal/DB)[25].

c. Contre-ions présents en solution

L'influence de la composition de la solution d'électrolyte a été largement étudiée. Texier et al.[42], ont étudié le rôle de l'adsorption des anions sulfate sur la modification de la direction préférentielle de la croissance des cristaux de cuivre ; ils notent que l'adsorption des anions peut retarder ou supprimer la réduction du métal.

Dans une autre étude, Léger et al.[43] ont montré que lorsque les sulfates sont remplacés par des anions chlorures, le voisinage de la branche appauvrie en Cu(II) est progressivement reconstitué par CuCl lorsque le courant est coupé. La recombinaison de Cu(II) avec Cu(0) produit du chlorure cuivreux reconnaissable à sa couleur blanche. Cette recombinaison se fait comme suit :



Léger [5] a montré aussi que la nature de l'anion impacte la présence de l'électroconvection, il suggère que la présence des charges sur les pointes du dépôt, induisant le mouvement électroconvectif, est liée à l'adsorption d'anions sur l'interface métallique et le champ électrique près de la cathode est écranté par l'accumulation d'ions non électroactifs. Il a démontré entre autres que, dans le cas d'une solution de sulfate de cuivre à 0,2 M, l'électroconvection est visible quel que soit le courant, alors que dans le cas d'une solution à 0,5 M, elle ne semble intervenir que pour $j > 40 \text{ mA/cm}^2$. Pour les solutions d'acétate de cuivre à 0,2 M, l'apparition de mouvements électroconvectifs ne se fait qu'à partir de $j > 60$

mA/cm². Pour d'autres solutions comme le Nitrate de cuivre ou le nitrate d'argent, l'électroconvection n'a pas été observée.

d. pH

La composition et la structure des dépôts sont dépendantes aussi du pH du milieu.

La morphologie du dépôt est impactée par la formation de bulles d'hydrogène, induite par la réduction des protons. Dans le cas de la formation de branches de fer, Wang et al [35] suggèrent que les ions H₃O⁺, accumulés autour du front croissant dans la solution acidifiée sont responsables de la convection. Lors de l'*electrodeposition*, le H₃O⁺s'accumule progressivement devant le front de croissance.

Lorsque la concentration de H₃O⁺ est suffisamment élevée, ce dernier se réduit, simultanément avec le Fe²⁺, en hydrogène formant des bulles qui créent de la convection et qui engendrent la diminution de la concentration globale de H₃O⁺ dans la solution. Une fois que la concentration de H₃O⁺ a diminué suffisamment, la formation des bulles, et donc la convection engendrée, s'arrêtent. Cette atténuation de la convection est alors responsable de la modification de la morphologie du dépôt de fer. De plus, les bulles de H₂ étant isolantes, elles créent une augmentation locale du champ électrique, ce qui tend à modifier la morphologie du dépôt.

Les résultats expérimentaux de Hsu et al.[44], confirment ce changement morphologique et montrent que lorsque le dégagement d'hydrogène se produit, la morphologie du dépôt DBM et ramifié du zinc devient dendritique.

Argoul et al [43] ainsi que Texier et al [42] ont montré aussi l'implication de la consommation des protons près de l'interface ; à ce moment-là, la solution devient basique et l'oxyde cuivreux précipite selon la réaction : $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$.

Ces auteurs ont aussi montré que dans des solutions acides, le Cu(I) est instable et la réduction de Cu²⁺ donne directement le cuivre. De plus, lorsqu'une électrode de cuivre est plongée dans une solution basique de sulfate de cuivre, le cuivre se recombine avec les ions de Cu (II) pour former l'oxyde cuivreux.

Ceci a été observé par Argoul et al [43] par indicateur pH coloré où ils ont vu une coloration différente autour des branches (soulignant la formation d'ions H⁺) et que l'oxyde cuivreux remplace le cuivre métallique à la surface du dépôt (par une spectroscopie confocale Raman).

En plus de ces observations, les suivis de la tension de cellule au cours du temps et de la position du front du dépôt ont montré que le démarrage de la croissance des branches prend plus de temps à bas pH (voir *fig.I-27*, comparaison entre deux *electrodepositions* à pH 2 et 4). De même, les observations interférométriques de cette étude [43] (*fig.I-28*) ont montré une nette différence au niveau de la distribution des gradients de concentration tout comme la morphologie du dépôt obtenue.

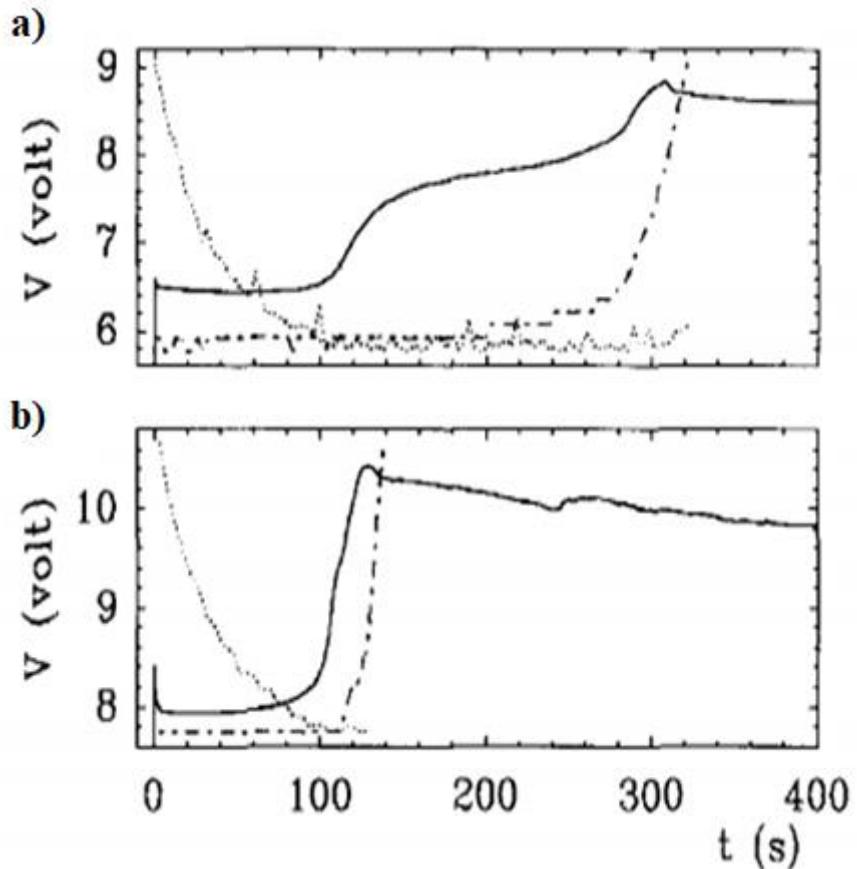


Figure I-27: Evolutions temporelles des : potentiel de la cellule (ligne continue), concentration obtenue par analyse interférométrique (pointillée), et position du front (ligne interrompue) pour : a) pH=2,2 et b) pH=4. $[CuSO_4]=0,2\text{ M}$, $j= 12\text{ mA cm}^{-2}$, $e=50\text{ }\mu\text{m}$ (extraite de[43])

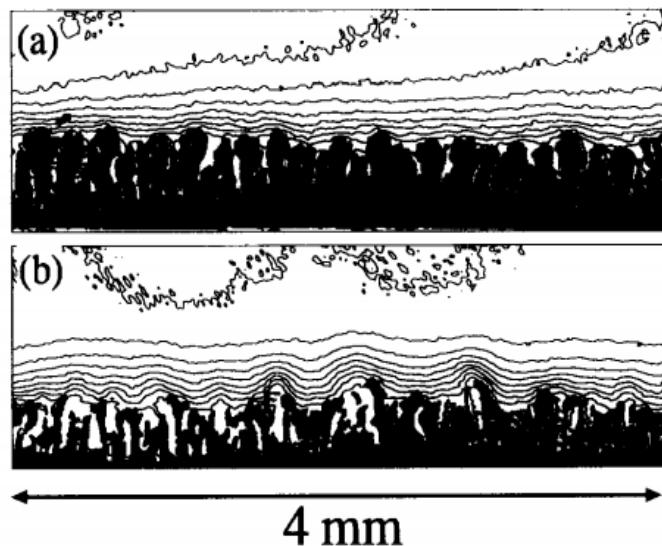


Figure I-28 : Visualisation interférométrique de l'influence de pH de la solution de sulfate de cuivre ($0,2\text{ M}$) avec $j=25\text{ mA.cm}^{-2}$. (a) $\text{pH}=2,5$, temps d'enregistrement = 137 s, (b) $\text{pH}=4$, temps d'enregistrement = 113 s. (Extraite de [43])

e. Stabilité de l'espèce déposée et de la solution électrolytique

Outre les paramètres opératoires (concentration et courant), d'autres facteurs peuvent induire des modifications importantes. Le vieillissement de la solution électrolytique au contact de l'atmosphère (enrichissement en oxygène dissous, en partant d'une solution initialement désaérée) en est un parmi d'autres.

Kuhn et Argoul [20] ont mis en évidence la sensibilité des dépôts de cuivre, de zinc et d'étain à l'oxygène de l'air. L'oxygène dissous est en revanche sans effet sur d'autres métaux tels que l'argent. Certains résultats pour le cas du cuivre et de l'étain sont présentés dans la figure I-29.

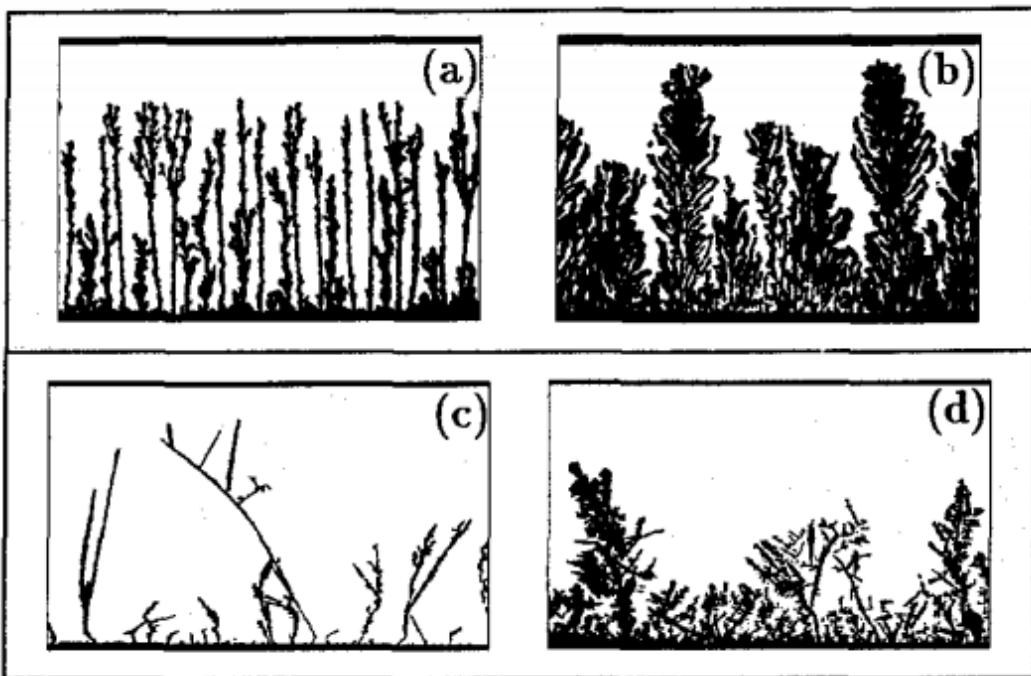


Figure I-29 : Effet du vieillissement sur la morphologie des dépôts électrolytiques de cuivre (a et b ; $j = 120 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{CuSO}_4] = 0,1 \text{ M}$) et d'étain (c et d ; $j = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $[\text{SnCl}_2] = 0,1 \text{ M}$). (a) et (c) : solutions désoxygénées. (b) et (d) : solutions saturées en oxygène sous pression atmosphérique. (extraite de [20])

Pour pouvoir quantifier l'effet de l'oxygène, au lieu de le faire barboter directement dans l'électrolyte, Argoul et Kuhn[20] ont ajouté du peroxyde d'hydrogène dans la solution de sulfate de zinc. H_2O_2 se décompose en oxygène et en H_2O . Les auteurs utilisent le rapport $r = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Zn}^{2+}]$ pour voir l'impact sur la morphologie.

Il a été observé que si r augmente, l'organisation dendritique disparaît progressivement et cède la place à un motif plus dense/ramifié. Le nombre et la régularité des branches latérales augmentent et des dendrites avec beaucoup de branches latérales sont obtenues.

Un autre effet observé par plusieurs auteurs, induisant un changement soudain de couleur, de rugosité et de nombre de branches à une distance fixe entre l'anode et la cathode, est l'effet Hecker. Pas moins de cinq transitions morphologiques différentes ont été rapportées dans la littérature [20]. La propriété remarquable de cette transition morphologique est que l'endroit où elle se produit varie avec la taille de la cellule. Fleury[45] note en outre que le front des branches où la transition se produit, imite la forme de l'anode, c'est-à-dire l'électrode vers laquelle le dépôt avance.

Le fait que la morphologie du dépôt puisse changer brusquement au cours du processus de croissance, alors que la densité de courant est maintenue à une valeur constante à travers la cellule, est lié, selon l'étude d'Argoul et Kuhn [20], à une modification subite de la composition chimique de la solution autour des pointes de branches. Les auteurs expliquent ceci par la diminution, pendant le processus de croissance, de la concentration du cation qui peut modifier le processus de réduction du métal, soit par adsorption, soit par réduction à la surface du métal. Cette diminution de concentration est due au non renouvellement de cette espèce par l'oxydation à l'anode sacrificielle.

Fleury [10], [45] ont montré que les positions de cette transition par rapport à la longueur de la cellule (distance anode-cathode) est prédictible et dépend de la vitesse de migration des anions et de celles des impuretés chargées positivement:

$$V_g = \tilde{\mu}_a \cdot E_0 \text{ et } V_{imp} = \tilde{\mu}_{imp} \cdot E_0$$

Où $\tilde{\mu}_{imp}$ et $\tilde{\mu}_a$ sont les mobilités électrophorétiques des impuretés chargées positivement et des cations.

La position de la transition est alors égale à la distance d par rapport à la cathode [45] :

$$d = \left[L \times \left(\frac{\tilde{\mu}_a}{\tilde{\mu}_a + \tilde{\mu}_{imp}} \right) \right] \quad \text{Eq.I- 29}$$

Au-delà de cette zone de transition, les branches poussent dans une solution dont la composition est différente ce qui affecte la structure du dépôt.

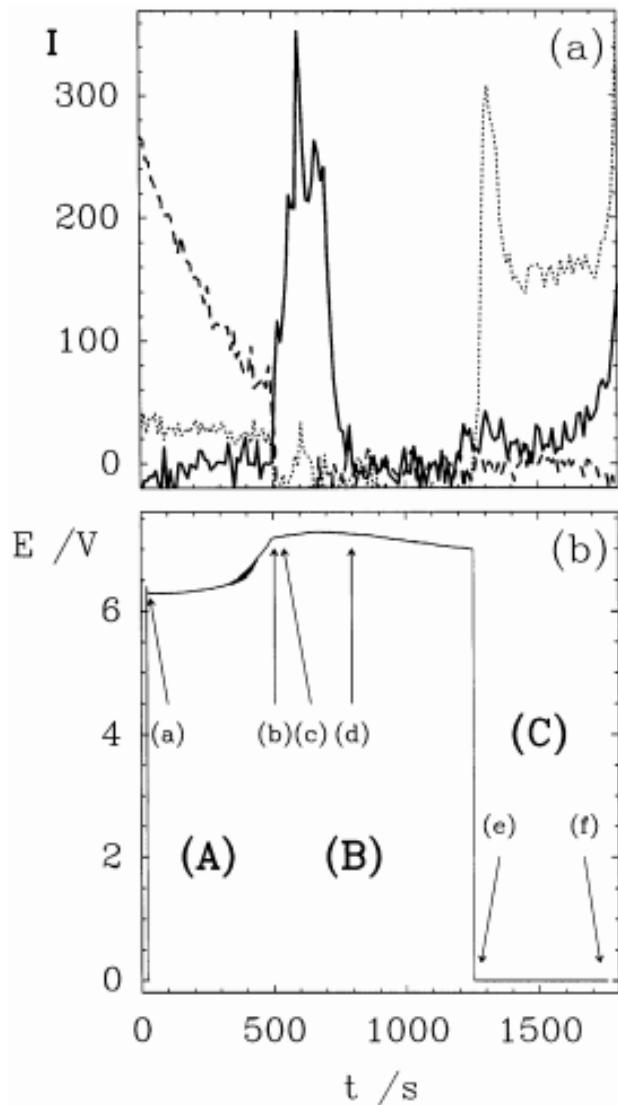


Figure I-30 : Evolution temporelle de quelques paramètres durant un dépôt de cuivre ; densité de courant $j = 46 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$. (Extraite de [42])

(a) Intensité Raman de bandes spécifiques correspondant :

- aux anions sulfate (courbe en tirets obtenue en intégrant, durant 3 s, la bande dans la zone $971 \leftrightarrow 993 \text{ cm}^{-1}$) ;
- aux anions sulfate adsorbés (courbe continue obtenue en intégrant, durant 3 s, la bande dans la zone $946 \leftrightarrow 983 \text{ cm}^{-1}$) ;
- à l'oxyde cuivreux (courbe en pointillé obtenue en intégrant, durant 3 s, la bande dans la zone $338 \leftrightarrow 672 \text{ cm}^{-1}$).

(b) Evolution temporelle de la tension de la cellule.

Un autre phénomène évoqué dans la section concernant l'impact du pH, est la formation d'oxyde cuivreux.

Lopez et al. [46] affirment que l'oxyde cuivreux (Cu_2O) est un intermédiaire de réduction possible, et apportent la preuve de sa formation dans un électrolyte binaire de sulfate de cuivre sans électrolyte support ; ils effectuent pour cela des mesures *in situ* de diffraction des rayons X sur la poudre de dépôt récupérée pour démontrer l'inclusion de l'oxyde cuivreux dans le dépôt de cuivre.

Ceci a été confirmé par Texier et al [42], qui ont réalisé des mesures au Raman confocal (*fig.I-30*) pendant la phase de relaxation ; ils ont observé l'apparition (courbe en pointillé) d'un spectre caractéristique de l'oxyde cuivreux et ont confirmé cela par une visualisation du champ de pH, en utilisant le Bromocresol comme indicateur coloré. Des zones jaunes, dues à une acidification de la solution émanant des extrémités des branches, s'étendent progressivement en produisant une couche jaune vif qui entourent l'avant des extrémités (*fig. I-31*). L'origine de cette acidification locale obtenue en absence de polarisation peut être attribuée à une réaction chimique aux extrémités des branches qui produit l'acide cuivreux.

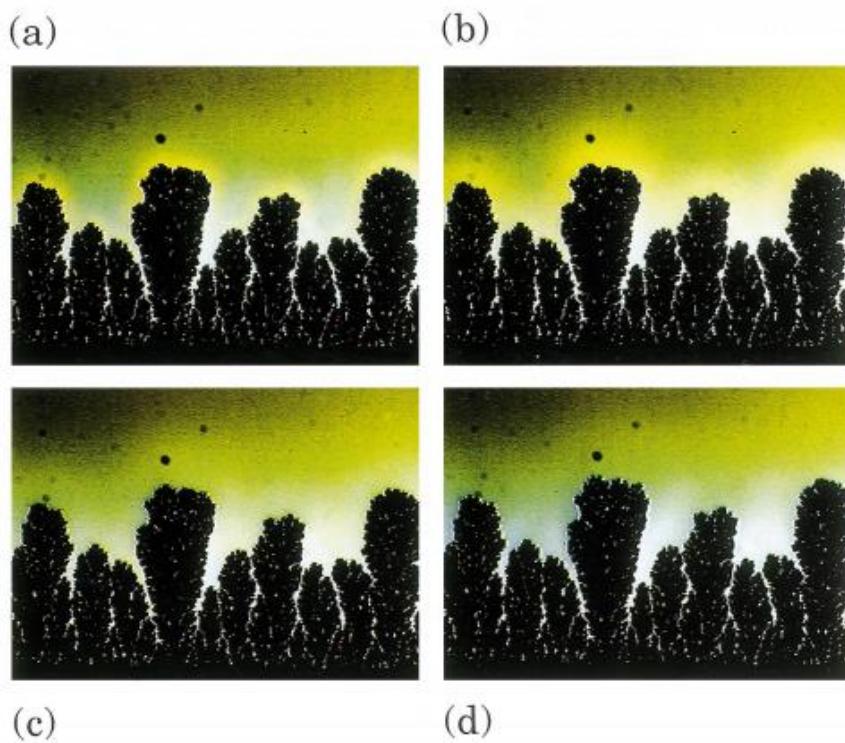


Figure I-31 : Variation de pH au voisinage d'un dépôt de cuivre obtenu avec $[CuSO_4]=0,5\text{ M}$ et sous $j=60\text{ mA/cm}^2$. Coloration obtenue par ajout de Bromocresol (indicateur coloré dans la zone $3,6 < pH < 5,2$). Intervalle entre chaque image : 20 s. (extraite de [42])

Ce phénomène se concentre sur les pointes des branches (pendant la phase de relaxation lors de l'imposition d'un courant pulsé), car celles-ci sont plus facilement alimentées en Cu^{2+} par diffusion.

Une autre observation faite par Texier et al [42], est un mouvement collectif bref et rapide des branches lorsque le courant est activé et désactivé. Ceci paraît être due soit à une modification des forces électrostatiques répulsives agissant entre les branches, soit à une modification de la tension superficielle de l'électrode lorsque le courant est activé / désactivé.

Tous ces effets présentés montrent la sensibilité de la forme et de la composition des branches en fonction des conditions opératoires et l'importance d'un contrôle rigoureux de ces paramètres.

I.7. Méthodes de récupération de dépôts

Que cela soit pour pouvoir caractériser le dépôt ou l'exploiter, sa récupération est parmi les étapes importantes post électrolyse, qui restent à optimiser. Celle-ci peut se faire soit en essayant de récupérer le dépôt sans l'endommager en l'immobilisant ou en le fragmentant en nanostructures régulières.

a. Immobilisation du dépôt.

Comme cité précédemment, dans une cellule fine (sans fonctionnalisation de la surface), le dépôt est non adhérent et très fragile, et peut être endommagé dès le moindre mouvement de fluide ou l'ouverture de la cellule. Trouver un moyen de le récupérer sans l'altérer est intéressant, à la fois pour que celui-ci puisse être utilisé dans d'autres applications, mais aussi car cela facilitera l'étude via la caractérisation de la microstructure. La technique utilisant une fine couche d'or pour rendre le dépôt adhérant est intéressante mais nous montrerons dans le chapitre IV que la structure des branches est fortement affectée par cette couche.

Atchison et al [47] ainsi que Hibbert et Melrose [48] furent parmi les premiers à tenter d'immobiliser les dépôts pour les récupérer ; leur méthode consiste à faire croître des branches ramifiées de cuivre par électrolyse potentiostatique dans un papier filtre en cellulose utilisé généralement dans les techniques d'électrophorèse. Ce papier est clipsé à un anneau métallique jouant le rôle de cathode et est relié à un réservoir de solution électrolytique au niveau de l'anode.



Figure I-32: Micrographie extraite de [48] d'un dépôt de cuivre réalisé sous une tension de 1 V, sur papier filtre, à partir d'une solution de 0,25 M de $CuSO_4$ et 1 M de H_2SO_4 .

Cette technique préserve les échantillons comme le montre la figure I-32 permettant ainsi leurs passages aisés sous MEB. Elle permet également de limiter la formation de rouleaux convectifs (amortissement des mouvements de fluides par la structure poreuse du papier).

Un autre avantage de cette méthode est l'observation, durant la manipulation, des gradients de concentration par les différents tons bleus du sulfate de cuivre sur le papier [49]. Par contre, la densité de la fibre, peut créer une anisotropie et affecter la croissance des branches en plus d'augmenter la résistivité de la cellule.

D'autre part, la présence dans les papiers filtre des groupes carboxyles, susceptibles de s'ioniser, et donc de modifier le pH induit une modification de la morphologie du dépôt.

Une autre technique d'*electrodeposition* sur substrat a été proposée par Fleury et Barkey [50] et reprise par Bodea [51]. Elle peut se faire par deux manières différentes :

- croissance sur un substrat inerte isotropique sur une fine couche d'or déposée sur une plaque de verre.
- croissance anisotropique sur une fine couche d'or déposée sur du PTFE (Poly-Tetra-Fluoro-Ethylène).

Le choix du substrat induit une différence importante au niveau du pattern observé.

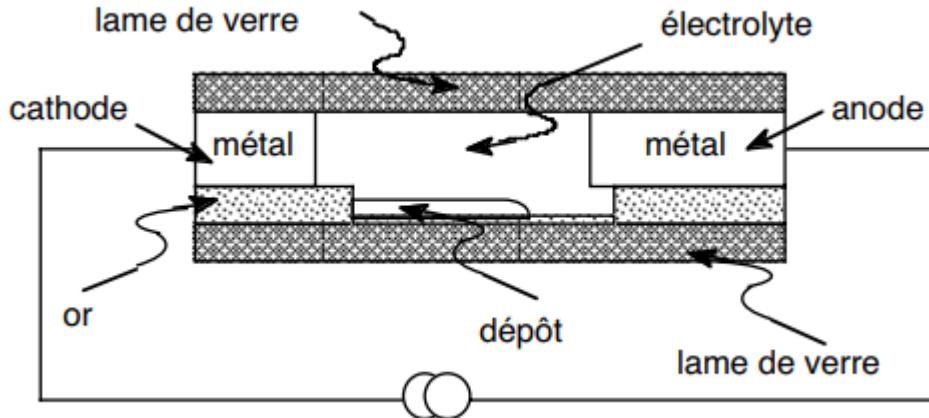


Figure I-33: Schéma (extrait de [51]) de la cellule Hele-Shaw avec fonctionnalisation de surface, utilisée par Fleury et Barkey [50] et reprise par Bodea [51].

Pour la préparation de leurs dispositifs, Fleury et Barkey [50][25] ainsi que Bodea [51] nettoient les plaques de verre en les plongeant dans une solution de détergeant moussant alcalin TDF₄ (4%) ; les plaques sont ensuite attaquées par l'acide sulfochromique, puis elles sont rincées avec de l'éthanol avant d'être soumises aux ultrasons pendant 30 minutes.

Une fine couche d'or (15 Å) est déposée par évaporation sous vide puis une couche plus importante de 1000 Å est déposée au niveau des électrodes comme le montre le schéma (fig.I-33) repris des travaux de Fleury [50]. Le PTFE est déposé en couche de 20 nm sur une plaque de verre chaude à 130 °C, selon une technique spécifique permettant de générer une anisotropie de l'état de surface de la cellule.

Une autre technique proposée par Imre [52] dans le cas de dépôt de Cobalt, consiste à faire l'électrolyse sous forte agitation, les parties fragiles seront cassées et emportées par le fluide et il ne restera que la partie robuste à chaque pas du dépôt.

Rosso et al. [53] proposent de faire un dépôt sous courant pulsé avec des temps de latences correspondant à la disparition des gradients de concentrations.

Les 4 méthodes citées (comparées dans la figure I-34 extraite de [50]) donnent des branches robustes et facilement récupérables.

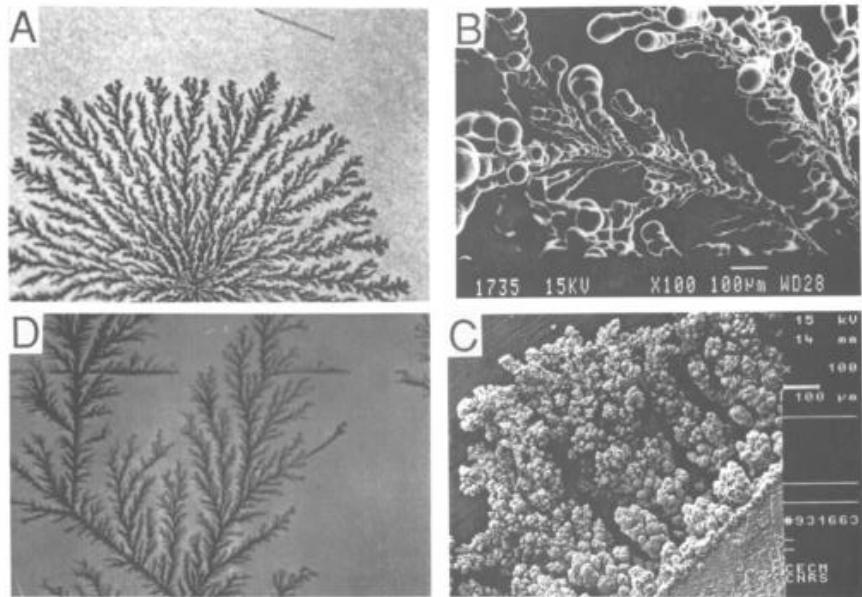


Figure I-34: Dépôts obtenus sous différentes conditions : A) dépôt sur papier filtre (échelle 2 cm) ; B) dépôt en milieu très agité ; C) croissance sous courant pulsé ; D) dépôt sur verre recouvert au préalable d'une fine couche d'or.[50]

Fleury [54] avait proposé aussi une deuxième fonctionnalisation des plaques de verre pour rendre le dépôt adhérant en déposant une fine couche de molécules hydrophobes à la surface. Ceci est fait par évaporation d'Heptane sur les plaques de verre (les auteurs admettent que le mécanisme d'adhésion n'est pas clair).

b. Fragmentation du dépôt

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la fragmentation contrôlée du dépôt, on note les ultrasons ou les vibrations acoustiques (basses fréquences).

Ces méthodes ont été utilisées par Iranzo et al.[27], [28] pour la fragmentation et la récupération des nanoparticules métalliques composant les branches ramifiées.

La dispersion du dépôt par ultrasons repose sur les principes de la sonoélectrochimie ; et utilise conventionnellement un bain à ultrasons dans lequel est immergée la cellule électrochimique contenant le dépôt. Ce bain est composé de transducteurs tout au long des parois qui émettent des ondes ultrasonores. Les ondes ultrasons peuvent être émises simultanément à la déposition, par pulses ou après sa réalisation et l'obtention du dépôt.

Cette première méthode utilisée par Iranzo et al. [29] consiste à séparer les nucléi, constituant le dépôt électrochimique (obtenu dans des conditions électrochimiques standards, avec

électrolyte support), de la surface de l'électrode sous l'action des ultrasons afin de les disperser dans le liquide comme le montre la figure I-35.

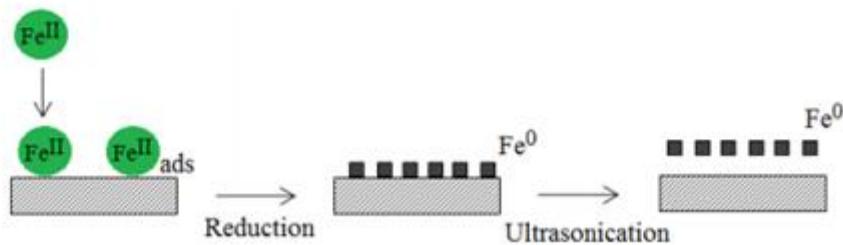
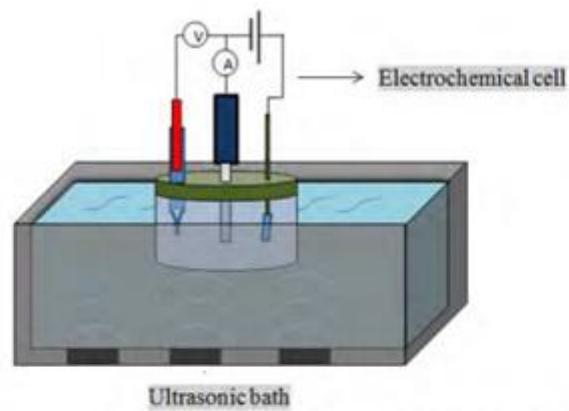


Figure I-35: Dispositif expérimental utilisé par Iranzo et al [29] et schéma de fragmentation par sonoélectrochimie

La deuxième méthode utilisant des vibrations basses fréquences dans une cellule de Hele-Shaw permet d'exploiter la nanostructure des branches ramifiées en les fragmentant (fig. I-36).

Les avantages de cette nouvelle technique mise au point par Iranzo et al. [27]–[29] sont entre autres:

- la fragmentation des branches est facilitée par leur porosité.
- l'utilisation de la cellule Hele-Shaw, qui présente un rapport surface / volume élevé permet d'obtenir des concentrations de nanoparticules plus élevées.
- Et enfin l'opération de purification des nanoparticules peut être réalisée *in situ*, simplement en imposant un écoulement d'eau pure pour rincer les branches avant leur fragmentation par activation de l'élément vibrant intégré (PZT).

Dans le contexte de la synthèse de nanoparticules métalliques en microréacteur, cela est clairement un avantage par rapport à la synthèse colloïdale classique (redox) où les nanoparticules produites doivent être purifiées par un autre procédé (centrifugation, dialyse, résine échangeuse d'ions) ne serait-ce que pour leur caractérisation par MEB.

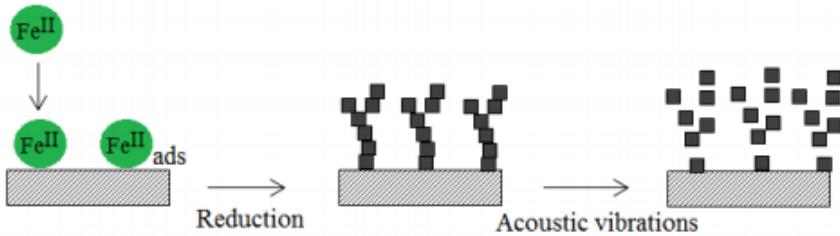


Figure I-36: Représentation schématique de la formation des dépôts cathodiques puis de leur fragmentation par vibrations acoustoufluidiques.[29]

Iranzo et al. [27], [28] ont appliqué ce principe à la synthèse de nanoparticules de fer à partir de la fragmentation de branches de fer. Le montage expérimental est composé (fig.I-37) de 2 plaques de fer d'une épaisseur de 50 μm jouant le double rôle d'électrode et de séparateur définissant la distance entre la plaque de verre du dessus et le disque de PZT. La croissance des branches de fer est accompagnée par la formation de bulles de H_2 [27]. Après la croissance et le rinçage, la vibration du PZT induit l'oscillation des bulles, ce qui génère du *microstreaming* (un écoulement stationnaire dû à l'oscillation des bulles). Cet écoulement est assez intense pour casser les branches et amener les fragments à la surface des bulles où ils sont fragmentés efficacement, générant ainsi les nanoparticules de fer [27], [28].

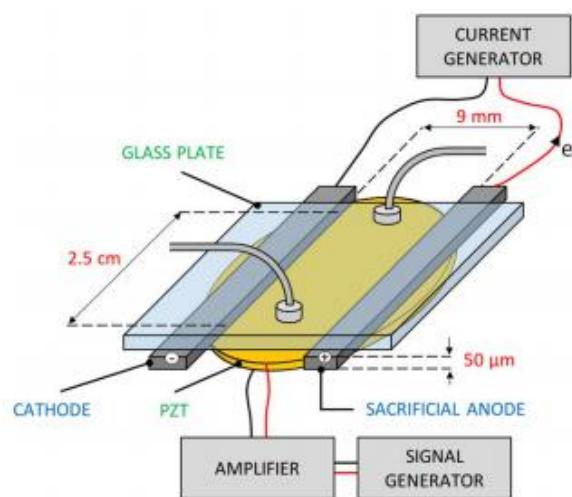


Figure I-37 : Cellule Hele-Shaw intégrant un PZT utilisée par Iranzo et al [27]

Cette présence de bulles est cruciale pour la fragmentation des branches ramifiées comme le montre la thèse d'Iranzo [29] dans sa comparaison entre la fragmentation des dépôts de cuivre (obtenus sans bulles de H_2) et les dépôts de Fer comportant des bulles d'hydrogène obtenues par réduction du proton.

Les images (fig. I-38), comparatives entre dépôts de fer et de cuivre, montrent une disparition plus rapide et plus marquée du dépôt de fer.

Le calcul de quantité de branches non fragmentées a été effectué par Iranzo par traitement d'images. Les résultats présentés dans la figure I-38 montrent que la fragmentation est quasi totale pour le dépôt de fer et partielle pour le dépôt de cuivre, malgré la présence d'une petite bulle due à l'air piégé sous l'électrode.

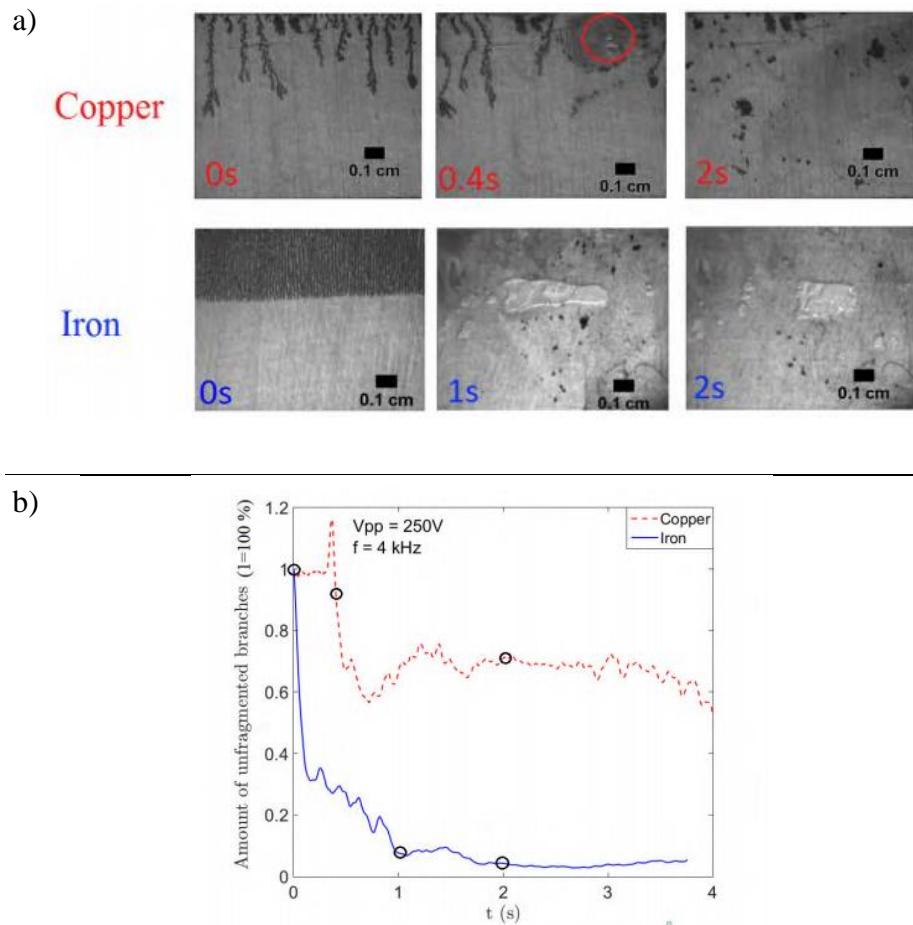


Figure I-38 : (a) Photographies prises durant la fragmentation d'un dépôt de cuivre (en haut) et d'un dépôt de fer (en bas) en cellule Hele Shaw [29].(b) Evolution de la quantité de branches non fragmentées en fonction du temps pour un dépôt de fer (courbe inférieure bleue ligne continue) avec bulles d'hydrogène, et un dépôt de cuivre sans bulles (courbe supérieure rouge ligne discontinue)

Les avantages de cette technique sont

- Un faible coût (équipement peu onéreux) ;
- L'utilisation de sels métalliques non toxiques ;
- Une pureté élevée des produits (Irango a obtenu une suspension de nanoparticules de fer pure à 83% [27]).

I.8. Applications

Lors de la déposition électrolytique de métaux à des fins industrielles (plaquage, revêtements de protection ou esthétique), l'objectif est d'obtenir des couches homogènes et uniformes. La formation d'un dépôt irrégulier est généralement considérée comme très dommageable : la croissance dendritique de lithium est, par exemple, un problème important dans la technologie des batteries. En effet, la haute densité théorique du lithium métal en fait une électrode très prometteuse pour les batteries rechargeables (secondaires). Cependant, les performances de cette batterie sont gravement affectées par la croissance dendritique pendant le processus de recharge [55]–[59]. Ces dendrites pourraient même déclencher un court-circuit interne lors du perçage du séparateur de batterie [60] (fig I-39).

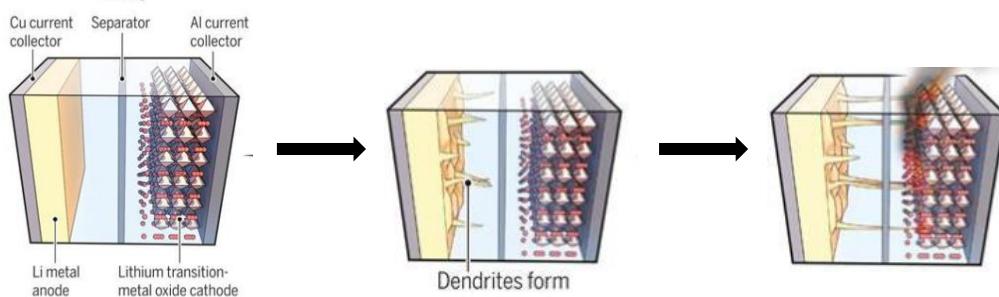


Figure I-39: croissance dendritique induisant un court-circuit dans une batterie lithium[60]

Comprendre les conditions de formation de ces dépôts, purement dendritique, peut permettre de les contrôler afin d'éviter leur formation.

Les dépôts ramifiés, du fait de leur nanostructure, peuvent trouver d'autres applications dans la catalyse (grande surface spécifique) ou l'optique (via l'interaction lumière/métal) : la nanostructure permettant d'exalter les spectres Raman, [61]–[63]. Cependant, l'exploitation de ce type de dépôt est rendu complexe, à cause de la difficulté de le récupérer.

Malgré ces difficultés, des conditions de travail ont été trouvées et elles ouvrent la voie à de possibles applications technologiques. Elles exploitent les propriétés spécifiques de la croissance électrochimique ramifiée (sans électrolyte support).

Iranzo et al. [29] [27] ont développé un microréacteur électrochimique et vibrant permettant de générer des branches puis de les fragmenter. Ce microdispositif permet de produire des nanoparticules de fer purifiées *in situ*. Cette technique présente des avantages, par rapport à la synthèse colloïdale classique, principalement en termes de pureté et de limitation du nombre de produits chimiques utilisés (juste le sel métallique).

D'autres applications ont été mentionnées par Rosso [2] concernent la génération contrôlée de nanostructures métalliques. Entre autres, il s'agit de la synthèse contrôlée de nanofils avec des diamètres submicrométriques dans une couche extrêmement faible d'électrolyte (~ 200 nm) en employant une technique particulière à basse température [64].

Une deuxième application donnée par Rosso est le revêtement de surfaces par des couches fines ayant des tailles de grains, une épaisseur et une vitesse de croissance contrôlée. Fleury et al. [65] ont trouvé une méthode pour métalliser électrochimiquement des substrats isolants avec du cuivre. Ils ont réussi à faire croître un film adhérant et sans ramifications, c'est-à-dire avec un front parfaitement plat et donc stable. Ils ont obtenu cette formation de film en appliquant des courants élevés. Ils expliquent cette étonnante stabilité par le fait que la taille caractéristique des zones à gradient de concentration (longueur de diffusion) peut devenir inférieure à la taille des grains métalliques constituant le film, ce qui rendrait le front stable.

Des métaux autres que le cuivre pourraient être obtenus par électrocrystallisation sans électrolyte support. L'argent peut former des branches et il se présente comme un matériau prometteur sur le plan technologique. Il a été largement utilisé dans les domaines du marquage et de la détection biologiques, de la catalyse et en tant qu'additif conducteur. Des nanostructures sophistiquées, telles que des particules d'argent hiérarchiques en forme de fleur, de dendrite ou en forme d'étoile sont fortement souhaités pour les applications optiques telles que la spectroscopie Raman exaltée par des surfaces « SERS » (Surface Enhanced Raman Scattering) [61].

Toutes ces applications envisagées encouragent l'approfondissement de la compréhension des différents phénomènes régissant la croissance de branches ramifiées

I.9. Conclusions et problématiques scientifiques

La majorité des travaux se sont concentrés essentiellement sur la compréhension des phénomènes, sur la base des observations effectuées à la macroéchelle du dépôt. Notamment, l'impact des conditions qui peuvent influer sur les propriétés finales du dépôt : la concentration en sel métallique, la densité de courant appliquée, le pH de la solution, la présence d'additifs....

Cependant, comme le montre la *fig.I- 40*, les branches ont une structure/morphologie multi-échelles, et leur microstructure a été assez peu étudiée et caractérisée, malgré la multitude d'applications pouvant être envisagées pour exploiter ses propriétés.

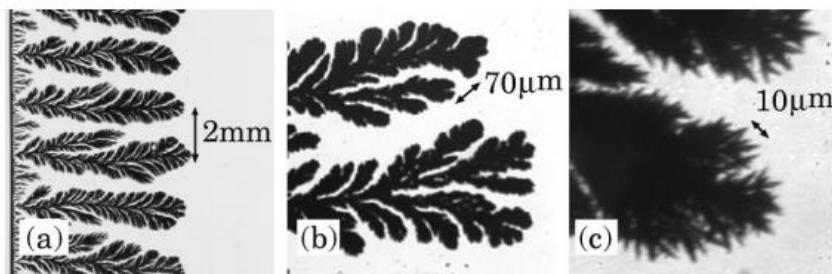


Figure I-40 : Photographies d'un dépôt de cuivre à différentes échelles (Paramètres : $[Cu(NO_3)_2]=0,5\text{ M}$; $j=50\text{ mA cm}^{-2}$). Extraite de [16]

Ceci est principalement dû à la difficulté de la récupération du dépôt. Les quelques méthodes de récupération proposées, sont essentiellement basées sur une fonctionnalisation de la surface de la cellule ; cette fonctionnalisation consiste à réaliser un dépôt préalable d'îlots d'or, pour « fixer » le dépôt à étudier à la surface interne de la cellule.

Ces méthodes ont permis de pouvoir observer la microstructure des branches et de constater que ces dernières sont constituées d'empilements de cristallites (morphologies fractal et DB). Ceci suggère que les branches se forment par des événements successifs de nucléation/croissance. Fleury a proposé une explication s'appuyant sur la dynamique de la charge d'espace qui est intimement liée à l'absence d'électrolyte support. Son modèle ne permet cependant pas d'expliquer l'apparition de dendrites correspondant à un régime où la croissance prédomine devant la nucléation.

De plus, les processus de nucléation et de croissance sont interconnectés et comme tous deux sont dépendants d'un grand nombre de paramètres, il est difficile de prévoir les microstructures et les propriétés des branches ramifiées, obtenues lors de l'électrolyse.

En outre, dans l'étude de Fleury, l'utilisation d'une cellule fonctionnalisée (branches adhérentes), affecte les conditions de nucléation et de croissance et rend la microstructure des branches dépendante de l'état de la paroi interne de la cellule.

Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse sont d'apporter des réponses complémentaires sur les phénomènes apparaissant lors de la croissance de branches électrocrystallisées, en faisant une étude multi-échelle, qui considère les mécanismes de nucléation/croissance à l'échelle de la microstructure, et aussi les phénomènes de transport à l'échelle macroscopique. Les avancées effectuées permettront d'améliorer le contrôle des nanostructures ainsi produites en vue de les mettre en œuvre.

Nous montrerons dans les chapitres suivants comment, grâce à un nouveau protocole expérimental (permettant la récupération du dépôt sans induire de modifications de sa morphologie), nous pourrons alors caractériser la structure microscopique localement et tenter de la corrélérer à la vitesse de croissance moyenne et locale ainsi que le flux de matière moyen et local.

Références bibliographiques

- [1] J. N. Chazalviel, « Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits », physiscal review A, vol. 42, no 12, p.7355, 1990.
- [2] M. Rosso, « Electrodeposition from a binary electrolyte: new developments and applications », Electrochimica Acta, vol.53, p.250-256, 2007.
- [3] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, et Y. Sawada, « Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition », Phys. Rev. Lett., vol. 53, no 3, p. 286-289,1984.
- [4] G. Marshall, F. V. Molina, et A. Soba, « Ion transport in thin cell electrodeposition:modelling three ion electrolytes in dense branched morphology under constant voltage and current conditions », Electrochimica Acta, Volume 50, , p 3436-3445, 2005.
- [5] C. Léger, « L'électrodéposition en cellule mince sous l'oeil d'un interféromètre : une étude expérimentale et théorique de processus limités par la diffusion », Thesis, Bordeaux 1, 1999.
- [6] J. Newman et K. E. Thomas-Alyea, « Electrochemical Systems ». John Wiley & Sons, 2012.
- [7] A. Nevers, « Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines », Thesis, Bourgogne Franche-Comté, 2017.
- [8] J.R. De Bruyn, « Physical and electrochemical contributions to the cell voltage in the thin-layer electrochemical deposition of copper at constant current », Physical Review E, vol. 56, no 3, p. 3326-3337, 1997.
- [9] J. R. De Bruyn, « Early stages of ramified growth in quasi-two-dimensional electrochemical deposition », Phys. Rev. E, vol. 53, no 6, p. R5561-R5564,1996.
- [10] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, et B. Sapoval, « The role of the anions in the growth speed of fractal electrodeposits », Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, vol. 290, no 1, p. 249-255, 1990.

- [11] V. Fleury, J. Kaufman, et B. Hibbert, « Evolution of the space-charge layer during electrochemical deposition with convection », *Physical Review E*, vol. 48, no 5, p. 3831-3840, 1993.
- [12] F. Argoul, E. Freysz, A. Kuhn, C. Léger, et L. Potin, « Interferometric characterization of growth dynamics during dendritic electrodeposition of zinc », *Phys. Rev. E*, vol. 53, no 2, p. 1777-1788, 1996.
- [13] J.-D. Chen, « Radial viscous fingering patterns in Hele-Shaw cells », *Experiments in Fluids*, vol. 5, no 6, p. 363-371, 1987.
- [14] S. Akamatsu, G. Faivre, et T. Ihle, « Symmetry-broken double fingers and seaweed patterns in thin-film directional solidification of a nonfaceted cubic crystal », *Phys. Rev. E*, vol. 51, no 5, p. 4751-4773, 1995.
- [15] E. Ben-Jacob, « From snowflake formation to growth of bacterial colonies II: Cooperative formation of complex colonial patterns », *Contemporary Physics*, vol. 38, no 3, p. 205-241, 1997.
- [16] C. Léger, J. Elezgaray, et F. Argoul, « Internal structure of dense electrodeposits », *Phys. Rev. E*, vol. 61, no 5, p. 5452-5463, 2000.
- [17] D. Barkey, F. Oberholtzer, et Q. Wu, « Kinetic Anisotropy and Dendritic Growth in Electrochemical Deposition », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no 16, p. 2980-2983, 1995.
- [18] T. A. Witten et L. M. Sander, « Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon », *Physical Review Letters*, vol. 47, no 19, p. 1400, 1981..
- [19] M. Rosso, J.-N. Chazalviel, et E. Chassaing, « Calculation of the space charge in electrodeposition from a binary electrolyte », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 587, no 2, p. 323-328, 2006.
- [20] F. Argoul et A. Kuhn, « The influence of transport and reaction processes on the morphology of a metal electrodeposit in thin gap geometry », *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 213, no 1, p. 209-231, 1995.
- [21] F. Argoul, A. Arneodo, G. Grasseau, et H. L. Swinney, « Self-similarity of diffusion-limited aggregates and electrodeposition clusters », *Physical Review Letters*, vol. 61, no 22, p. 2558, 1988.

- [22] Y. Sawada, A. Dougherty, et J. P. Gollub, « Dendritic and Fractal Patterns in Electrolytic Metal Deposits », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no 12, p. 1260-1263, 1986.
- [23] D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, et L. M. Sander, « Morphology and Microstructure in Electrochemical Deposition of Zinc », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no 12, p. 1264-1267, 1986.
- [24] V. Fleury, M. Rosso, et J.-N. Chazalviel, « Recent Progress in Electrochemical Deposition without Supporting Electrolyte », *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 367, 1994.
- [25] V. Fleury et D. Barkey, « Runaway growth in two-dimensional electrodeposition », *EPL*, vol. 36, no 4, p. 253, 1996.
- [26] V. Fleury, « Branched fractal patterns in non-equilibrium electrochemical deposition from oscillatory nucleation and growth », *Nature*, vol. 390, no 6656, p. 145-148, 1997.
- [27] A. Iranzo, F. Chauvet, et T. Tzedakis, « Synthesis of submicrometric dendritic iron particles in an Electrochemical and Vibrating Hele-Shaw cell: study of the growth of ramified branches », *Electrochimica Acta*, vol. 250, p. 348-358, 2017.
- [28] A. Iranzo et F. Chauvet, « Synthesis of in situ purified iron nanoparticles in an electrochemical and vibrating microreactor: study of ramified branch fragmentation by oscillating bubbles », *Microfluid Nanofluid*, vol. 23, no 3, p. 45, 2019.
- [29] A. Iranzo, « Electrosynthèse assistée par ultrasons de nanoparticules de fer à valence zéro : étude de la croissance de dépôts et de leur dispersion par ondes acoustiques », Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2016.
- [30] M. Rosso, J.-N. Chazalviel, V. Fleury, et E. Chassaing, « Experimental evidence for gravity induced motion in the vicinity of ramified electrodeposits », *Electrochimica Acta*, vol. 39, no 4, p. 507-515, 1994.
- [31] J. M. Huth, H. L. Swinney, W. D. McCormick, A. Kuhn, et F. Argoul, « Role of convection in thin-layer electrodeposition », *Physical Review E*, vol. 51, no 4, p. 3444-3458, 1995.
- [32] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, et M. Rosso, « Coupling of drift, diffusion, and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits », *Phys. Rev. E*, vol. 48, no 2, p. 1279-1295, 1993..

- [33] M. Rosso, E. Chassaing, et J.-N. Chazalviel, « Role of buoyancy in the onset of dendritic growth in thin layer electrodeposition », *Phys. Rev. E*, vol. 59, no 3, p. 3135-3139, 1999.
- [34] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, et M. Rosso, « Theory and experimental evidence of electroconvection around electrochemical deposits », *Physical Review Letters*, vol. 68, no 16, p. 2492-2495, 1992.
- [35] Mu Wang, W.J.P Van Enckevort, N.B Ming, et P. Bennema, « Formation of a mesh like electrodeposit induced by electroconvection », *nature*, vol. 367, 1994.
- [36] V. Fleury, J. H. Kaufman, et D. B. Hibbert, « Mechanism of a morphology transition in ramified electrochemical growth », *Nature*, vol. 367, no 6462, p. 435, 1994.
- [37] K. Nishikawa, F. yasuhiro, E. Chassaing, et M. Rosso, « Electrodeposition of metals in microgravity conditions », *Electrochimica Acta*, p. 342-349, 2013.
- [38] M. Rosso, E. Chassaing, V. Fleury, et J.-N. Chazalviel, « Shape evolution of metals electrodeposited from binary electrolytes », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 559, p. 165-173, 2003.
- [39] O. Devos, C. Gabrielli, I. Beitone, C. Mace, E. Ostermann, et H. Perrot, « growth of electrolytic copper dendrites. i: current transients and optical observation », *journal of electroanalytical chemistry*. p. 75-84, 2007.
- [40] F. Sagués, M. Q. López-Salvans, et J. Claret, « Growth and forms in quasi-two-dimensional electrocrystallization », *Physics Reports*, vol. 337, no 1, p. 97-115, 2000.
- [41] E. Ben-Jacob, P. Garik, T. Mueller, et D. Grier, « Characterization of morphology transitions in diffusion-controlled systems », *Phys. Rev. A*, vol. 38, no 3, p. 1370-1380, 1988.
- [42] F. Texier, L. Servant, J.L Bruneel, et F Argoul « In situ probing of interfacial processes in the electrodeposition of copper by confocal raman microspectroscopy », *journal of electroanalytical chemistry*, Volume 446, p 189-203, 1998
- [43] C. Léger, L. Servant, J. L. Bruneel, et F. Argoul, « Growth patterns in electrodeposition », *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 263, no 1, p. 305-314, 1999..

- [44] P.-C. Hsu et al., « Hydrogen Bubbles and the Growth Morphology of Ramified Zinc by Electrodeposition », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no 5, p. D400-D407, 2008.
- [45] V. Fleury, M. Rosso, et J.-N. Chazalviel, « Geometrical aspect of electrodeposition: The Hecker effect », *Phys. Rev. A*, vol. 43, no 12, p. 6908-6916, 1991.
- [46] M.-Q. Lopez-Salvans, F Sagués, J Claret, et J Bassas, « Fingering instability in thin layer electrodeposition : général trends and morphological transitions », *journal of electroanalytical chemistry*, Volume 421, p 205-212, 1997.
- [47] S. N. Atchison, R. P. Burford, et D. Brynn Hibbert, « Chemical effects on the morphology of supported electrodeposited metals », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 371, no 1, p. 137-148, 1994.
- [48] D. B. Hibbert et J. R. Melrose, « Copper electrodeposits in paper support », *Phys. Rev. A*, vol. 38, no 2, p. 1036-1048, 1988.
- [49] D. B. Hibbert et J. R. Melrose, « Electrodeposition in support: concentration gradients, an ohmic model and the genesis of branching fractals », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 423, no 1864, p. 149-158, 1989.
- [50] V. Fleury et D. Barkey, « Branched copper electrodeposition on a substrate », *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 233, no 3, p. 730-741, 1996.
- [51] S. Bodea, « Arborescences magnétiques de fer et de cobalt élaborées par électrodepositio », Thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble, 2000.
- [52] A. Imre, Z. Vértesy, T. Pajkossy, et L. Nyikos, « Morphology of cobalt electrodeposits », *Fractals*, vol. 01, no 01, p. 59-66, 1993.
- [53] Y. Hutt El, E. Chassaing, M. Rosso, et B. Sapoval, « Pulsed Electrodeposition of Tree-Like Copper Aggregates », *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 367, p. 177, 1994.
- [54] V. Fleury, « On a new example of ramified electrodeposits », *Journal of Materials Research*, vol. 6, no 06, p. 1169-1174, 1991.
- [55] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, et S. Lascaud, « Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells », *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, p. 925-929, 1999.

- [56] C. Monroe et J. Newman, « Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems A Propagation Model for Liquid Electrolytes under Galvanostatic Conditions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no 10, p. A1377-A1384, 2003.
- [57] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J-M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud « Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells », *Electrochimica Acta*, vol. 51, no 25, p. 5334-5340, 2006.
- [58] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, et J. Zhang, « A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 254, p. 168-182, 2014.
- [59] A. Teyssot, C. Belhomme, R. Bouchet, M. Rosso, S. Lascaud, et M. Armand, « Inter-electrode in situ concentration cartography in lithium/polymer electrolyte/lithium cells », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 584, no 1, p. 70-74, 2005.
- [60] L. Li, S. Basu1, Y. Wang, Z. Chen, P. Hundekar, B. Wang, J. Shi, Y. Shi, S. Narayanan, N. Koratkar « Self-heating–induced healing of lithium dendrites », *Science*, vol. 359, no 6383, p. 1513-1516, 2018.
- [61] C. J. Murphy, A-M. Gole, S-E. Hunyadi, J-W. Stone, P-N. Sisco, A. Alkilany, B-E. Kinarda, P. Hankinsa « Chemical sensing and imaging with metallic nanorods », *Chem. Commun.*, no 5, p. 544-557, 2008.
- [62] W. R. C. Somerville, E. C. Le Ru, P. T. Northcote, et P. G. Etchegoin, « High performance Raman spectroscopy with simple optical components », *American Journal of Physics*, vol. 78, no 7, p. 671-677, 2010.
- [63] M. Lamy de la Chapelle, « Nanoparticules métalliques », *Photoniques*, no 65, p. 31-35, 2013.
- [64] S. Zhong, Y. Wang, M. Wang, M. Zhang, X. Yin, R. Peng, and N. Ming « Formation of nanostructured copper filaments in electrochemical deposition », *Phys. Rev. E*, vol. 67, no 6, p. 061601, 2003.
- [65] V. Fleury, « Method for electrochemically metallizing an insulating substrate », US6764586 B1, 2004.

Chapitre II :
Matériels et
méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction:

Le second chapitre de ce manuscrit s'intéresse aux principaux dispositifs, aux techniques expérimentales et à la méthodologie qui ont été utilisés lors de cette thèse.

La première partie propose un aperçu de la préparation des solutions électrolytiques et des équipements utilisés durant l'étape d'*electrodeposition* : le montage expérimental de la cellule Hele-Shaw, les différents substrats et la préparation de surfaces.

Le suivi de la croissance par visualisation optique sera détaillé ; celui-ci permettra d'accéder à la morphologie à l'échelle macroscopique ainsi que la vitesse moyenne de croissance. Le protocole mis en place pour la récupération des branches ramifiées sera présenté. Cette étape permet par la suite d'accéder à la microstructure locale des branches.

Les mesures de champs de concentration, (contribuant à la compréhension des mécanismes de l'*electrodeposition*), seront effectuées par interférométrie, une technique dont on exposera le principe ainsi que le dispositif expérimental utilisé.

Enfin, la dernière partie est dédiée aux différentes techniques de traitement d'image utilisées pour le suivi des mouvements des particules (traceurs), ces techniques permettant en effet, de détecter la présence de flux autre que diffusifs et d'évaluer leurs impacts.

II.2. Préparation des solutions d'électrolytes

Toutes les expériences de croissance ont été réalisées en milieu aqueux. Les solutions de sels métalliques précurseurs utilisées, ont été confectionnées par dissolution dans l'eau ultra pure (18,2 MΩ.cm) des produits suivants :

- sulfate de cuivre (II) pentahydraté (>98%, Sigma Aldrich)
- nitrate d'argent (>99%, AcrosOrganics)
- sulfate de zinc (II)
- nitrate de cuivre (II)

Les solutions, fraîchement préparées en petit volume (~50 mL) sont soumises avant chaque électrolyse à un bullage d'Azote ou d'Argon, pendant 10 minutes, pour enlever l'oxygène

dissous et éviter sa réduction (qui pourrait influencer la morphologie des dépôts [1]-[3] (voir chapitre I section I.6).

La solution désaérée est par la suite collectée par une seringue (Hamilton 1 mL, 1001LT) en veillant à garder celle-ci verticalement et chasser toutes les bulles d'air. La seringue sera connectée au dispositif microfluidique présenté dans la section suivante.

II.3. Préparation de la cellule et de l'électrolyse galvanostatique

Le dispositif expérimental utilisée est une cellule semblable à celle décrite par Texier et al.[2]. C'est une cellule Hele-Shaw (fig.II-1), composée de deux lames de verre ($76 \times 56 \times 1$ mm). La lame du dessus est percée par une pointe diamantée et deux connectiques (nanoports Idex-hs) sont collées sur ces trous en utilisant une colle UV. Les lames de verre sont posées sur deux plaques métalliques (de dimensions latérales 100×5 mm), dont l'épaisseur peut varier de 25 à 100 μm . Les plaques métalliques jouent le double rôle d'électrode et de séparateur définissant l'épaisseur du compartiment électrolytique. Le métal utilisé pour les électrodes, et spécifiquement pour l'anode sacrificielle, sera le même que le sel métallique de la solution électrolytique ; cela permettra i) d'éviter l'ajout d'un autre cation métallique et ii) d'éventuelles modifications intempestives de la composition de la solution (pH, bulles...).

Des plaques de cuivre, d'argent et du zinc, à une pureté de 99.9% (Goodfellow), de diverses épaisseurs ont été utilisées.

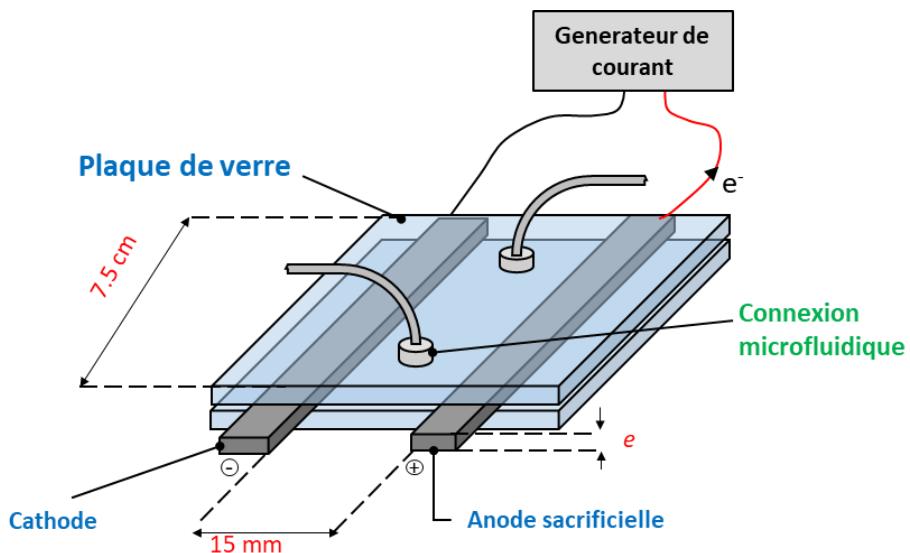


Figure II-1: Représentation schématique de la cellule Hele-Shaw utilisée

Avant chaque utilisation, les électrodes sont polies avec du papier abrasif (P1200) pour avoir un état de surface répétable, nettoyées avec de l'éthanol et rincées abondamment à l'eau ultra pure.

Selon le type de surface souhaitée (sur laquelle l'adhésion des branches sera exacerbée ou non) et l'expérience à réaliser, la face interne des plaques de verre peut être :

-nettoyée à l'éthanol, puis à l'eau ultapure.

-couverte d'une bande adhésive transparente ou de parafilm soigneusement déposé. Il s'agit d'éviter la formation d'irrégularités de surface qui pourront piéger l'électrolyte ou des bulles d'air ou modifier l'épaisseur du compartiment comme le montre la figure *II-2*. Celle-ci sera par la suite nettoyée à l'éthanol puis rincer à l'eau.

-plongée dans une solution commerciale rendant la surface hydrophobe (RainX)

-couverte par une bande de parafilm sur laquelle a été déposée par pulvérisation sous vide une fine couche d'or, (Emitech K550X SputterCoater), la durée de la métallisation variant de 5 à 60 secondes selon le cas et l'épaisseur de la couche d'or souhaitée, tout en gardant l'épaisseur de la couche d'or minimale pour ne pas créer de connexion électrique entre les électrodes et conduire à un court-circuit.

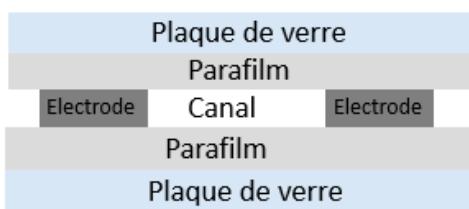


Figure II-2: Représentation schématique d'une coupe longitudinale de la cellule électrolytique comportant de plaques de verre couvertes sur leur face interne de parafilm.

Lorsque le montage est effectué, les bords de la cellule sont obstrués par une pate adhésive (patafix, UHU) pour rendre la cellule étanche et éviter toute fuite pouvant entraîner un mouvement du fluide lors de l'électrolyse. L'ensemble est alors placé dans un support en plexiglass et serré par des vis et écrous en veillant à le garder horizontalement pour limiter

l'effet de gravité pouvant induire un mouvement convectif [1], [4] (voir section chapitre I, I.3.2)

La seringue contenant la solution électrolytique maintenue verticalement (pour garder les éventuelles bulles d'air piégées au niveau du piston), est reliée au dispositif par l'un des nanoports (connexions microfluidiques) via un tube en PTFE de 0,8 mm de diamètre interne. Par la suite, le canal est rempli en évitant l'introduction de bulles d'air et en chassant minutieusement toutes les poches d'air.

Un autre tube est relié au deuxième nanoport et permet l'évacuation de l'excédent de la solution injectée et chasser les bulles d'air.

A noter que même si les deux plaques de verre ont été fermement pressées ensemble, il reste des espaces « vides » entre les électrodes et les plaques de verre (films minces) qu'il est difficile de supprimer. En raison de la capillarité, ces vides sont envahis par l'électrolyte dès que la cellule a été remplie, constituant des réservoirs parasites aux deux extrémités de la cellule et sur les surfaces latérales des électrodes.

Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante (~20 °C) par électrolyse galvanostatique. Lorsque un potentiostat (Autolab PGSTAT100N) est utilisé, la référence est connectée à la contre électrode puisque la cellule ne comporte que deux électrodes. Un générateur de courant (TDK-Lambda Gen2400W) pourra être également utilisé dans le cas de cellules très résistives (faible épaisseur et/ou faible concentration en électrolyte).

II.4. Suivi de la croissance des branches par visualisation optique

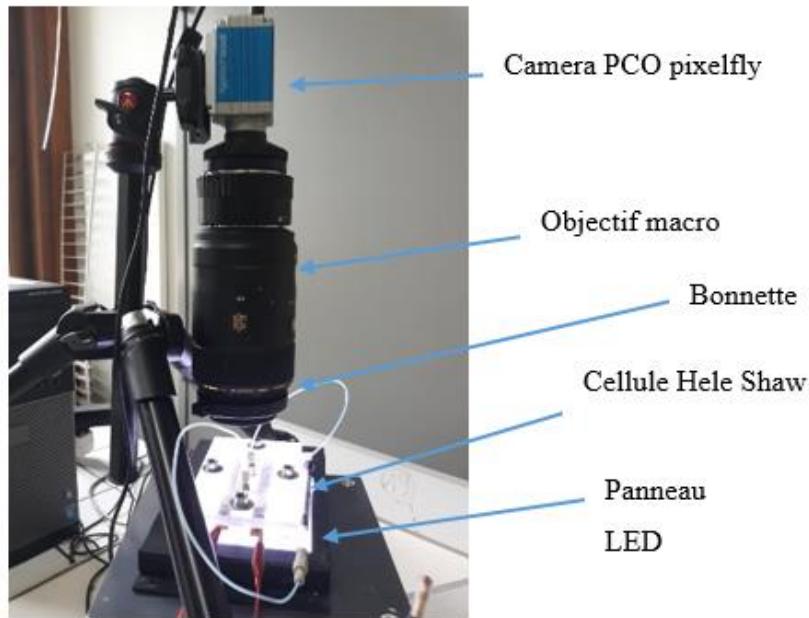


Figure II-3: Dispositif optique utilisé pour observer la croissance des branches

L'acquisition des images est déclenchée simultanément avec l'imposition du courant. La fréquence d'acquisition des images peut varier de 3.5 Hz à 0.5 Hz, en fonction de la vitesse de croissance. Le phénomène est observé par transmission en utilisant un panneau de LED sous la cellule et une caméra (PCO pixelfly d'une résolution de 1024 x 1360 muni d'un objectif macro de 105 mm) comme montré dans la figure II-3.

Le grossissement peut être ajusté en fonction des besoins en utilisant un jeu de bagues allonges et une bonnette macro Raynox.

Les images obtenues sont traitées par les logiciels ImageJ et FIJI ou en utilisant un traitement spécifique sous MATLAB ou PYTHON.

II.5. Méthode de récupération des dépôts et préparation des échantillons pour le MEB

Comme évoquée dans la section I.7 du chapitre I, un des principaux obstacles à la caractérisation microscopique des dépôts ramifiés, est leur grande fragilité. Une fois l'électrolyse achevée, une étape de rinçage peut entraîner une destruction partielle du dépôt et l'ouverture de la cellule, sa perte totale.

Pour remédier à cette contrainte, de nombreuses méthodes d’immobilisation ont été tentées [5][6] mais comme montré dans les résultats présentés ultérieurement dans ce travail, celles-ci peuvent induire une modification significative de la morphologie du dépôt à l’échelle macro et microscopique.

Un nouveau protocole expérimental a ainsi été mis en place pour faciliter la récupération et par suite l’observation des branches :

Une fois l’électrolyse terminée, la cellule est aspergée abondement d’un spray réfrigérant (pouvant abaisser la température localement jusqu’à -50 °C, RS Pro), afin d’immobiliser l’électrolyte présent dans la cellule durant le temps nécessaire à la connexion d’une autre seringue remplie d’eau ultra pure désaérée. L’injection de l’eau pour le rinçage et l’élimination de l’électrolyte se fait à débit contrôlé par un pousse seringue (PHD ULTRA, HAVARD apparatus) comme le montre la figure II-4.

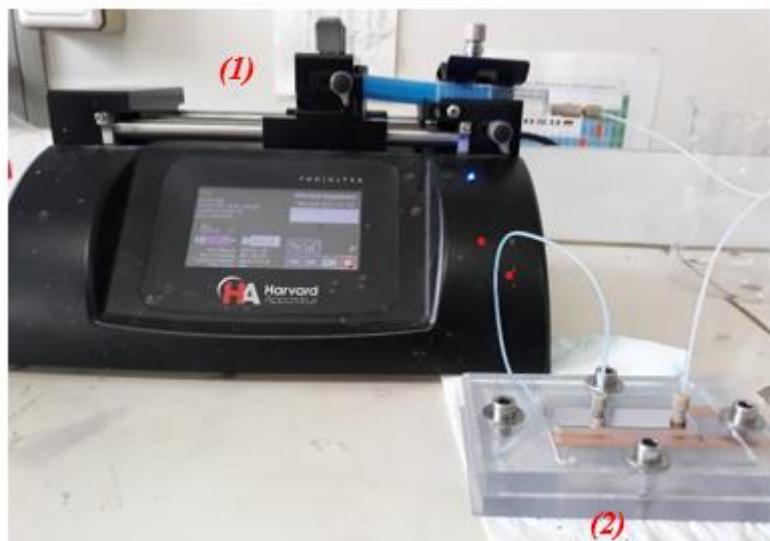


Figure II-4: Pousse seringue (1) utilisé pour le rinçage de la cellule (2).

Le débit de rinçage sélectionné sera celui induisant le minimum de mouvement de branches (<10 µl/min) et le volume total injecté sera supérieur à 20 fois celui du compartiment électrolytique (cette étape dure \approx 1h).

Le rinçage permet de limiter la quantité d’électrolyte restant dans le dépôt qui peut cristalliser et empêcher l’observation de la microstructure par MEB. Une illustration de l’effet néfaste de la présence des résidus d’électrolyte entre les branches est montrée dans la figure II-5, qui présente des images de dépôts insuffisamment rincés.

Les images montrées dans cette figure ont été réalisées par l'analyse par dispersion d'énergie de rayons (EDS), dans l'enceinte du microscope électronique. L'analyse permet également de déterminer une composition élémentaire locale, en surface.

La figure montre des traces d'électrolyte (présence de souffre et d'oxygène : code couleur vert et jaune) formant une croute sur le dépôt, empêchant la visualisation des cristaux de cuivre constituant les branches.

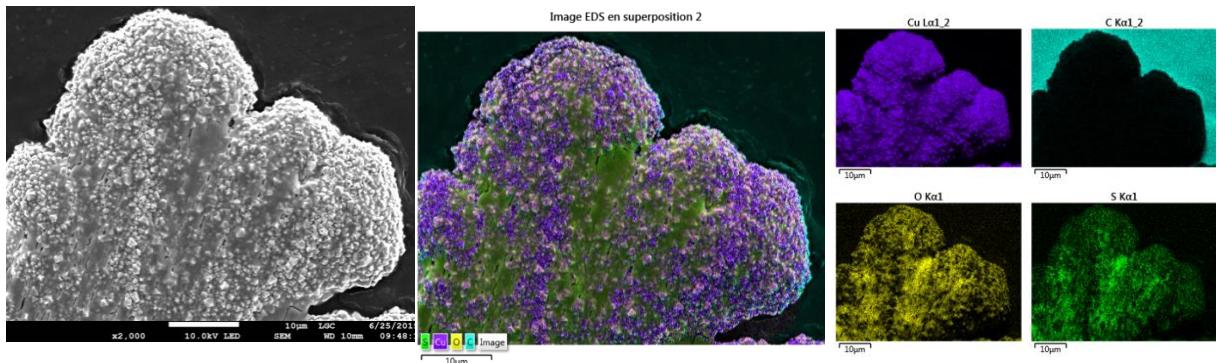


Figure II-5: Images MEB et EDS d'un fragment de dépôt insuffisamment rincé obtenu par électrolyse d'une solution de $CuSO_4$ à 0,5 M et une densité de courant de 66 mA/cm² dans une cellule Hele-Shaw d'une épaisseur de 50 μm.

La cellule Hele-Shaw est par la suite à nouveau aspergée par le spray réfrigérant (le temps de déconnecter la seringue) puis placée dans un congélateur pendant deux heures.

Un lit de glace sera entre temps préparé, sur lequel sera placée la cellule après la congélation afin d'être démontée très rapidement. Le dépôt sera pris dans une fine pellicule de glace qui sera transféré délicatement sur un scotch carbone.

Ce protocole permet de garder les branches entières afin de pouvoir les analyser par MEB comme le montre les 2 images de la figure II-6, où « a » représente l'image obtenue par visualisation optique à la fin de l'électrolyse et « b » l'image MEB du dépôt une fois la récupération et le transfert vers le carbone effectué.

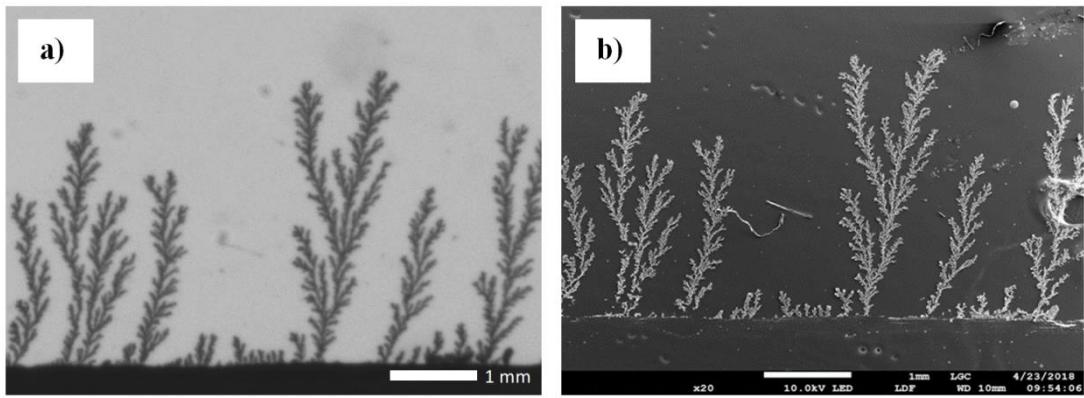


Figure II-6: Image optique (a) de branches de cuivre ramifiées prises lors d'une électrolyse galvanostatique dans la cellule de Hele-Shaw (temps écoulé = 220 s), $[CuSO_4] = 0,5 \text{ M}$ et sous une densité de courant $j = 133 \text{ mA / cm}^2$; Image MEB prise après la récupération du dépôt de la cellule (b).

En ce qui concerne l'observation microscopique, celle-ci a été effectuée par microscopie électronique à balayage en utilisant le MEB FEG JEOL JSM 7100F TTLS ou MEB FEG JEOL JSM 7800 EDS.

Les dépôts métalliques obtenus étant conducteurs, il est possible de les analyser sans métallisation néanmoins, lors des caractérisations, des accumulations de charges ont été observées. De ce fait, une fine couche d'or a été déposée sur les branches et le scotch carbone pendant 60 secondes (Emitech K550X SputterCoater).

II.6. Mesure des champs de concentration par interférométrie

Parmi les techniques de caractérisation in situ des phénomènes mis en jeu durant la croissance, Leger [7], Devos et al. [8] et Argoul et al. [9] ont utilisé une technique d'interférométrie à modulation de phase permettant de mesurer précisément les champs de concentration bidimensionnels autour des dépôts.

Cette technique s'est révélée être très efficace pour l'obtention des informations sur les différents processus qui peuvent survenir dans les cellules électrochimiques. Le grand avantage de l'analyse interférométrique vient du fait que même sur des images statiques, la façon dont les franges sont réparties autour de l'agrégat métallique donne des informations sur la dynamique du processus de croissance et aide à prédire l'évolution future du dépôt. L'interférométrie est bien adaptée à l'étude de la croissance des branches ramifiées car il s'agit d'une méthode non intrusive et non perturbatrice en temps réel.

Argoul et al [9] ont également utilisé l'interférométrie pour mesurer le champ de concentration autour du dépôt d'électrode de zinc, dans une géométrie d'espace mince. Ils ont construit pour cela un interféromètre Mach-Zehnder dont sera inspiré le dispositif utilisé dans cette étude.

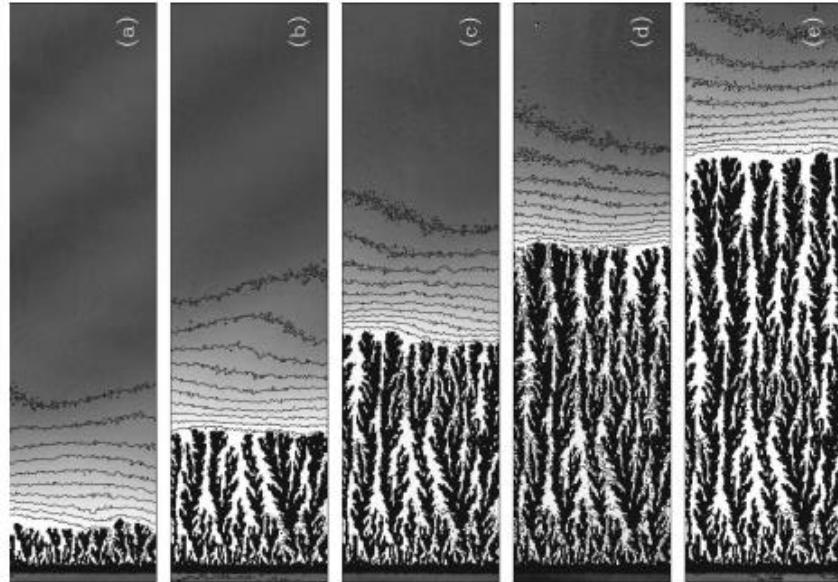


Figure II-7: Images d'un dépôt dense obtenu par électrodéposition d'une solution d'acétate de cuivre en cellule Hèle-Shaw. Sur chaque segment de la figure, sont superposées les images de la morphologie du dépôt et celles des mesures interférométriques avec la couleur noir pour désigner la concentration initiale de la solution et blanc la concentration nulle. Cette photo est extraite de [10].

Les auteurs ont mis en évidence la forme des contours d'iso-concentration autour des branches et montré entre autres que la concentration en électrolyte est proche de zéro au voisinage du front du dépôt. De plus, comme le montre la figure II-8, cette technique a permis de montrer qu'il existe essentiellement deux types de contours iso-concentrations différents.

Dans le premier cas les iso-concentrations ont un contour conforme à la morphologie des branches alors que dans le deuxième cas, il y a la formation d'arcs entre les branches, qui ont été corrélées à l'électroconvection.

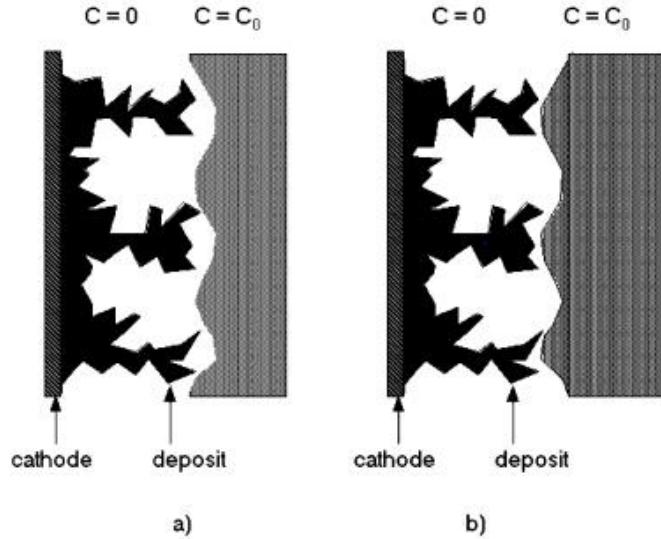


Figure II-8: Allure des 2 types d'iso-concentrations obtenues par interférométrie
(extraite de [11])

II.6.1. Principe de l'interférométrie

Le principe de l'interférométrie à déphasage repose sur la séparation d'une onde optique en deux ondes distinctes (en divisant généralement un faisceau lumineux en deux). Ces deux ondes empruntent des chemins optiques différents et sont ensuite recombinées de façon à ce qu'elles interfèrent entre elles. L'onde résultante arrive au niveau du détecteur d'une caméra.

Dans le cas de cette étude, cette différence de chemin optique est due à des modifications de l'indice de réfraction à l'intérieur de la cellule électrolytique, elles-mêmes induites par les gradients de concentration.

Il en résulte que l'image renvoyée par la caméra est constituée de franges d'interférences dont l'espacement permet de remonter à la valeur locale de la concentration. Il faut noter, que cette méthode n'est pertinente que si le champ de concentration est bidimensionnel (pas de gradients de concentration dans l'épaisseur de la cellule).

Le déphasage (total) entre les deux ondes $\Delta\psi$ est donné par [7] :

$$\Delta\psi = 2\pi \frac{e}{\lambda_0} \frac{\partial n}{\partial c} c^\infty \quad \text{Eq.II- 1}$$

Où λ_0 est longueur d'onde utilisée, $\frac{\partial n}{\partial c}$ la variation de l'indice de réfraction avec la concentration en électrolyte et c^∞ la concentration initiale. Entre chaque frange, le déphasage est de $\Delta\psi/(2\pi)$, ce qui correspond à une différence de concentration de $\frac{\lambda_0}{e} \left[\frac{\partial n}{\partial c} \right]^{-1}$.

Les images sont d'abord converties en champ de phase $\psi(x, y)$ à partir d'un traitement de « unwrapping » puis la concentration locale est déduite de la relation :

$$d\psi = 2\pi \frac{e}{\lambda_0} \frac{\partial n}{\partial c} dc \quad \text{Eq.II- 2}$$

II.6.2. Dispositif expérimental

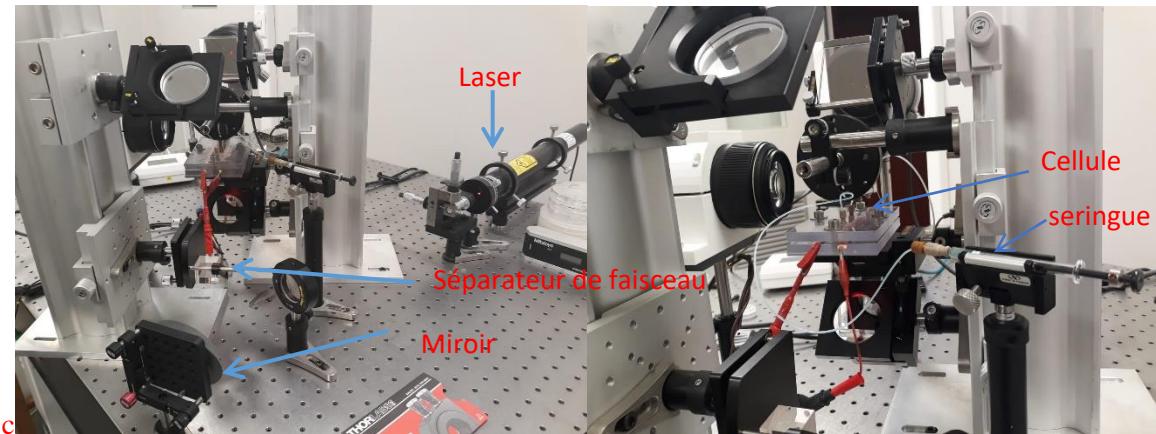


Figure II-9: Dispositif expérimental des mesures interférométriques utilisé (banc d'interférométrie Mach-Zehnder du laboratoire TIPS de l'ULB)

Les mesures d'interférométrie ont été réalisées au Laboratoire TIPS de l'ULB dans le cadre d'une collaboration avec le LGC.

Le montage expérimental (banc d'interférométrie Mach-Zehnder), est présenté dans la *Figure II-9: Dispositif expérimental des mesures interférométriques utilisé* figure II-9. Il est inspiré du montage utilisé dans les travaux d' Argoul et al [9] et schématisé dans la figure II-10.

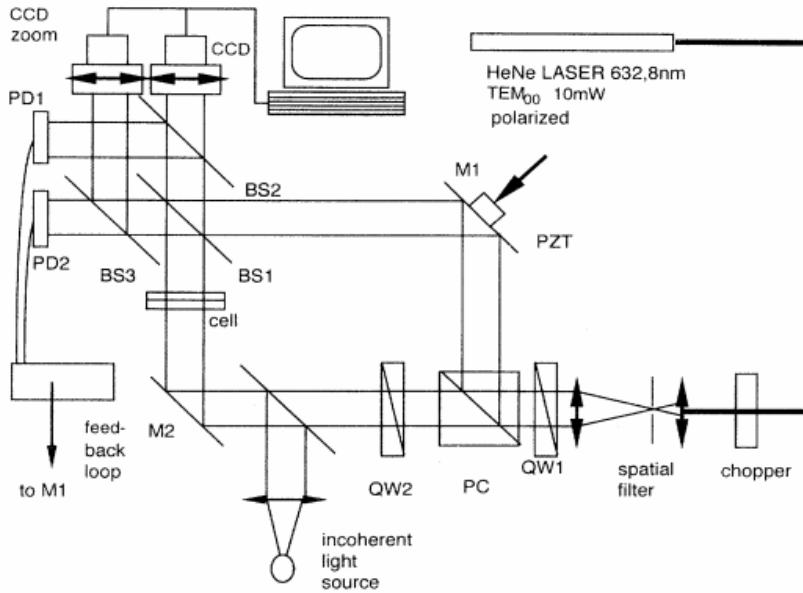


Figure II-10 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par Argoul et al [9] pour les mesures interférométriques lors de l'electrodeposition

La source lumineuse utilisée est un laser Hélium-Néon ($\lambda_0=632,8$ nm). La sortie de ce laser He-Ne est filtrée spatialement, polarisée et divisée en deux à l'aide d'un séparateur de faisceau (QW1) et un cube polarisant (PC). Un deuxième filtre (QW2) égalise la polarisation des deux faisceaux à la sortie de l'interféromètre. Après réflexion, sur les miroirs M1 ou M2, les deux faisceaux se superposent sur une lame semi réfléchissante. Ce faisceau arrive sur le capteur d'une première caméra.

Une deuxième caméra est disposée pour suivre (classiquement) la croissance et aussi le mouvement de particules traçantes (avec lesquelles la solution a été préalablement ensemencée).

La planéité de la cellule est respectée pour éviter toute variation de chemin optique induite par une variation de l'épaisseur.

Une image de référence est prise au début de chaque expérience pour pouvoir situer l'électrode et une image finale est prise en bloquant l'obturateur au niveau du bras de référence de l'interféromètre pour obtenir un masque du dépôt final.

II.7. Suivi des mouvements des particules

Afin de suivre et d'estimer les déplacements de fluide induits par la présence de convection, des microparticules sphériques inertes de polystyrène (Sigma Aldrich) de diamètre 5 ou 15 μm ont été rajoutées aux solutions (préparées comme indiqué dans la section II.2

« préparation des solutions d'électrolytes ») juste avant le prélèvement par la seringue. Ces microparticules, ayant au minimum la taille d'un pixel sur les images, vont jouer le rôle de traceur optique.

Durant l'électrolyse et l'observation de la croissance du dépôt, il est nécessaire de veiller à régler finement la résolution, de manière à voir distinctement les particules.

Les images acquises seront par la suite traitées numériquement par deux méthodes :

II.7.1. Optical flow

Cette méthode est souvent utilisée pour tracer et quantifier les déplacements d'un objet en mouvement.

Elle se base sur le suivi du déplacement de structures ayant des intensités de niveau de gris différentes du reste de l'image.

La fonction d'intensité d'un objet d'intérêt dans l'image $I(x, y, t)$ peut s'exprimer comme suit :

$I(x, y, t) = I(x + \delta x, y + \delta y, t + \delta t)$, avec δx et δy les déplacements du point à (x, y, t) après une durée δt .

Cette équation peut être modifiée après un développement en série de Taylor comme suit [12]:

$$\nabla^T I \cdot v + I_t = 0 \quad \text{Eq.II- 3}$$

Avec $\nabla^T I = (I_x, I_y)^T$ est le gradient, I_t est la dérivée temporelle de $I(x, t)$ et v est la vitesse de l'objet.

Ceci est valable en supposant que tous les pixels dans une région précise ont la même vitesse.

Comme expliquée dans [12] et [13], le calcul des dérivées spatio-temporelles permet d'obtenir le vecteur vitesse des objets en mouvement. Cependant pour que le flow optique renseigne exactement le mouvement de la particule, un certain nombre de conditions doivent être remplies, notamment :

a) l'éclairage doit être uniforme; b) la réflectance de la surface des traceurs utilisés (les microparticules de polystyrènes) doit être suffisante et c) la translation des mouvements de microparticules doit être parallèle au plan de l'image.

De manière réaliste, ces conditions n'étant jamais entièrement satisfaites, il est supposé qu'elles sont à minima vérifiées dans le plan des images traitées. Le degré de satisfaction de ces conditions détermine en partie la précision avec laquelle le flux optique se rapproche du mouvement de l'image.

Cette méthode permet d'avoir une approximation intéressante de la vitesse de l'objet lorsqu'un nombre suffisant de microparticules de polystyrène sont observées.

II.7.2. Superposition d'images.

Il s'agit de mettre en évidence les trajectoires des particules en superposant un certain nombre d'images sur elles-mêmes. Cette méthode ne permet pas d'accéder directement à la vitesse locale, mais permet de représenter l'écoulement. Un exemple est montré dans la figure II-11. Le nombre d'images utilisé, pour effectuer une superposition, doit être optimisé de manière à rendre visible le mouvement des particules ; il ne doit pas par ailleurs être trop élevé, sinon la croissance des branches va venir perturber l'image finale.

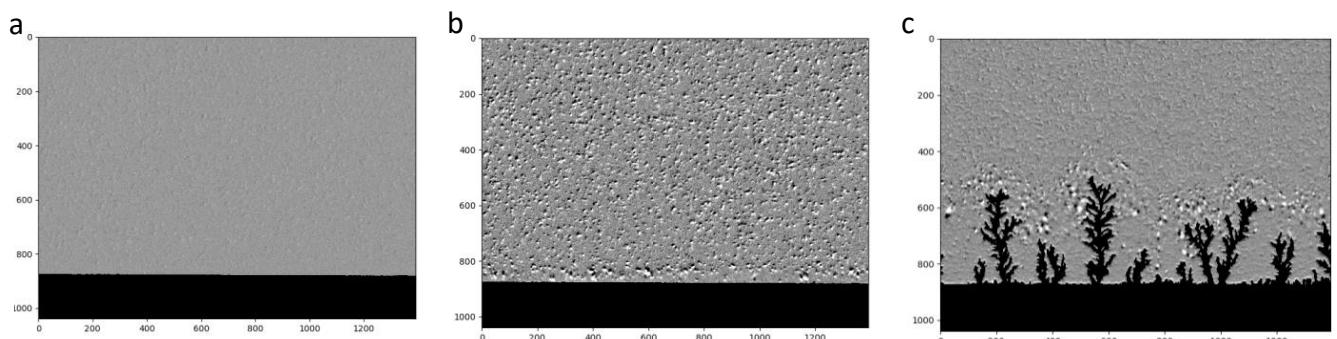


Figure II-11: Superposition des images d'une électrolyse faite à partir d'une solution $[CuSO_4]=0.5 \text{ mol L}^{-1}$ et sous une densité de courant $j=266 \text{ mA/cm}^2$ avec des microparticules de polystyrène (de $5\mu\text{m}$ de diamètre) utilisées comme traceur optique à différents instants de l'expérience (0, 5s et 23s).

Cette méthode est moins sensible à la concentration en traceurs et au bruit de fond, que celle de l'Optical flow.

II.7. Conclusion

Ce chapitre fait un inventaire du matériel et des différentes techniques utilisées dans ce travail de thèse. La préparation des électrolytes, le montage de la cellule ainsi que les divers substrats employés y sont présentés.

La croissance des branches est suivie par visualisation optique. La méthode et le dispositif sont décrits dans ce chapitre.

Quant à la morphologie à l'échelle de la microstructure, un protocole expérimental, mis en place, est détaillé. Celui-ci permet de récupérer les branches sans les endommager et d'effectuer une analyse locale d'une zone particulière de la branche du dépôt.

La caractérisation du dépôt est réalisée par le moyen de microscopie électronique à balayage. Elle permet d'étudier les effets des conditions opératoires sur la microstructure du dépôt et de remonter à certains paramètres clés (taille de grains, forme) qui aideront l'analyse théorique sur les mécanismes de nucléation/croissance.

Enfin, la combinaison de l'interférométrie (pour les mesures de champs de concentration) et le suivi de particules (pour déceler la présence de mouvement convectifs) permet de mieux comprendre les mécanismes macroscopiques. Le principe de l'interférométrie et l'appareillage utilisé sont exposés et une brève description des techniques de traitements d'image pour le traçage du mouvement des particules est présentée.

Références bibliographiques

- [1] F. Argoul et A. Kuhn, «The influence of transport and reaction processes on the morphology of a metal electrodeposit in thin gap geometry», *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 213, no. 1, p. 209–231, 1995.
- [2] F. Texier, L. Servant, J.L. Bruneel, et F. Argoul, « In situ probing of interfacial processes in the electrodeposition of copper by confocal Raman microspectroscopy », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 446, p 189-203, 1998
- [3] Q. Lopez-Salvans, F. Sagués, J. Claret, et J. Bassas, « Fingering instability in thin layer electrodeposition : general trends and morphological transitions », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 421, p 205-212, 1997
- [4] J. M. Huth, H. L. Swinney, W. D. McCormick, A. Kuhn, et F. Argoul, « Role of convection in thin-layer electrodeposition», *Phys. Rev. E*, vol. 51, no. 4, p. 3444–3458. 1995.
- [5] V. Fleury et D. Barkey, « Branched copper electrodeposition on a substrate», *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 233, no. 3, pp. 730–741, 1996.
- [6] S. Bodea, « Arborescences magnétiques de fer et de cobalt élaborées par électrodepositio », Thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble, 2000.
- [7] C. Léger, « L'électrodepositio en cellule mince sous l'oeil d'un interféromètre: une étude expérimentale et théorique de processus limités par la diffusion », Thesis, Université de Bordeaux I, 1999.
- [8] O. Devos, C. Gabrielli, I. Beitone, C. Mace, E. Ostermann, et H. Perrot, « Growth of electrolytic copper dendrites. i: current transients and optical observation », *J. Electroanal. Chem.* Volume 606, p 75-84, 2007
- [9] F. Argoul, E. Freysz, A. Kuhn, C. Léger, and L. Potin, « Interferometric characterization of growth dynamics during dendritic electrodeposition of zinc », *Phys. Rev. E*, vol. 53, no. 2, pp. 1777–1788, 1996.
- [10] C. Léger, L. Servant, J. L. Bruneel, and F. Argoul, « Growth patterns in electrodeposition », *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 263, no. 1, pp. 305–314, 1999.

- [11] M. Rosso, E. Chassaing, V. Fleury, et J.-N. Chazalviel, « Shape evolution of metals electrodeposited from binary electrolytes », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 559, p. 165-173, 2003.
- [12] S. S. Beauchemin et J. L. Barron, « The computation of optical flow », *ACM Comput. Surv.*, vol. 27, no. 3, pp. 433–466, 1995.
- [13] M. Yokoyama et T. Poggio, « A Contour-Based Moving Object Detection and Tracking », in *2005 IEEE International Workshop on Visual Surveillance and Performance Evaluation of Tracking and Surveillance*, 2005, p. 271–276.

Chapitre III:

Étude de la macrostructure

des branches ramifiées

électrocristallisées

Chapitre III : Étude de la macrostructure des branches ramifiées électrocristallisées

III.1. Introduction :

La plus grande partie des études concernant les dépôts ramifiés obtenus par voie électrochimique a porté sur l'échelle macroscopique (voir chapitre I). Ces études visaient essentiellement à établir des diagrammes de morphologie (souvent controversés d'une étude à l'autre) donnant la forme du dépôt en fonction des différents paramètres expérimentaux (concentration en sel, densité de courant imposée, épaisseur des électrodes, géométrie de la cellule...) [1]–[9]. Un autre objectif de ces études était de caractériser les différents phénomènes et facteurs physiques et chimiques qui influencent la croissance et font que l'on peut distinguer une morphologie d'une autre.

Dans cette partie, des expériences d'*electrodeposition* du même type, ont été réalisées en cellule Hele-Shaw (voir chapitre II), pour obtenir des dépôts ramifiés de cuivre. Il s'agit d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur leurs morphologies et d'avancer dans la compréhension de leur formation en couplant différentes techniques de visualisation de la croissance et d'analyse.

Ce chapitre présente les observations macroscopiques effectuées sur des dépôts obtenus dans différentes conditions opératoires et discute des problèmes rencontrés. Puis, une étude est réalisée sur les paramètres influencés par les conditions opératoires, tels que la vitesse moyenne d'avancée du front de croissance, la densité moyenne du dépôt, la dimension fractale et le temps d'apparition des branches (qui sera comparé au temps de Sand).

Les mouvements convectifs, pouvant être présents et qui peuvent influencer la croissance du dépôt, seront observés par le suivi du mouvement de microparticules inertes rajoutées à la solution. Ceci dans le but, de mieux décrire et expliquer les éventuelles variations des paramètres du dépôt (type de morphologie/pattern, densité moyenne, dimension fractale et temps d'apparition des branches) en fonction des paramètres opératoires. Quelques expériences complémentaires ont été réalisées en couplant le suivi, par les microparticules, de mouvements convectifs et la mesure du champ de concentration par interférométrie.

III.2. Observations macroscopiques

Les dépôts obtenus avec une concentration de CuSO_4 de 0,5 M, pour une même épaisseur de cellule (de 50 μm) et sous diverses densités de courant (66, 133 et 266 mA/cm^2) montrent, à l'échelle macroscopique, une structure fractale et une absence totale de structure dendritique (fig. III-1). Ces images panoramiques sont obtenues par l'assemblage de photos prises à la fin de l'électrolyse (le nombre de photos assemblées pour chaque panoramique est indiqué dans la légende) en veillant à garder la cathode au même niveau initial et à déplacer la cellule horizontalement pour balayer toute la zone où le dépôt croît.

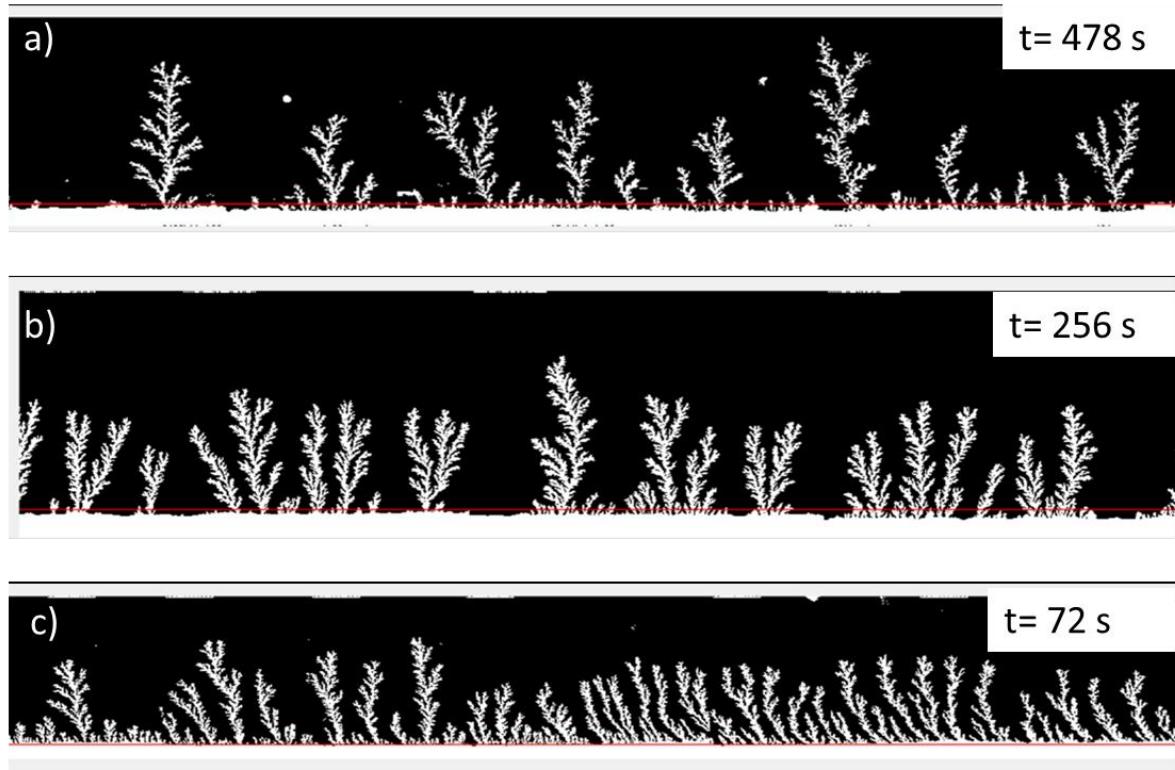


Figure III-1: Photos panoramiques de dépôts de cuivre, obtenus à partir de $\text{CuSO}_4 = 0,5 \text{ M}$, dans une cellule d'épaisseur de 50 μm , sous 3 densités de courant a) 66, b) 133 et c) 266 mA/cm^2 .

Les paramètres utilisés pour l'obtention des panoramiques :

- a) Nombre d'images = 7 ; champ de vision totale = 6056 pixels = 21741 μm ; hauteur des branches : 2,3 mm ;
- b) Nombre d'images = 4 ; champ de vision totale = 4106 pixels = 15680 μm ; hauteur des branches : 2 mm ;
- c) Nombre d'images = 9 ; champ de vision totale = 7920 pixels = 28432 μm ; hauteur des branches: 2 mm.

La dimension fractale est déterminée à partir d'une méthode « box counting » en utilisant le logiciel FIJI. La procédure consiste : 1) à poser un pavage constituer de cases (boxes) sur une image binarisée (comme celle présentée dans la figure III-1), et 2) pour différentes tailles de cases, compter le nombre de cases qui couvrent une partie du dépôt. Le tracé log-log du

nombre de cases en fonction de la taille des cases permet d'accéder à la dimension fractale, comme le montre la *fig . III-2* (où les images panoramiques ont été utilisées).

Ces valeurs sont en accord avec les résultats de Grier et al [1] ainsi que avec les tendances décrites par Matshushita et al. [10] (c.à.d. une légère augmentation de la dimension fractale avec une densité de courant et une concentration dans les mêmes gammes que celles utilisées dans cette étude).

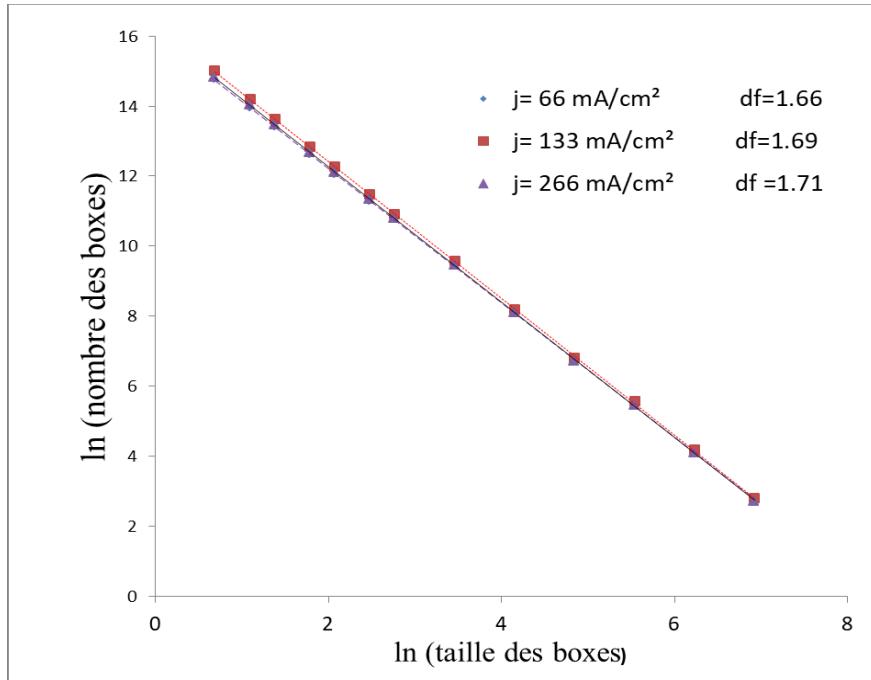


Figure III-2: Détermination des dimensions fractales pour 3 dépôts de cuivre obtenus sous différentes densités de courant (66, 133, 266 mA/cm²) en utilisant la méthode de Box Counting. La pente de la courbe de l'ajustement linéaire des nombres des boxes en fonction de leurs tailles correspond à la dimension fractale.

Même si ces dépôts forment une structure fractale, en observant la croissance de ces branches, globalement, les branches semblent avancer toutes à la même vitesse, « derrière un front fictif approximativement plat ». Une manière de mettre cela en évidence est de tracer les profils de densité des dépôts qui sont définies ici de la manière suivante. Les séquences d'images des dépôts prises lors de l'électrolyse, ont été traitées et binarisées, afin de mesurer le profil de densité du dépôt :

$$\rho_p(x) = \left(\int_0^W A(x, y) dy \right) / W \quad \text{Eq.III- 1}$$

où W est la largeur de l'image, $A = 1$ zone où il y a le métal et $A = 0$ ailleurs, x la coordonnée suivant l'axe perpendiculaire à la surface initiale de la cathode et dirigée vers l'anode et y la coordonnée suivant l'axe parallèle aux surfaces initiales de l'électrode. Ces profils sont tracés pour deux valeurs de densité de courant dans la *fig. III-3*. En excluant les points proches de la surface initiale de l'électrode ($x = 0$) et les premiers instants après le démarrage des branches, les profils de densité ont une forme de sigmoïde (ou courbe en S). Le front du dépôt correspond à la zone incurvée (en S) de la courbe. La densité moyenne du dépôt quant à elle correspond au plateau (saturation) en amont du front. Il est possible de quantifier la largeur de front et la densité moyenne du dépôt en utilisant un ajustement par une fonction erfc, comme indiqué dans la *fig. III-3*. Lorsque le courant imposé augmente, la largeur de front diminue et la densité moyenne augmente (cela est également visible dans la *fig. III-1*).

Ces observations peuvent être généralisées pour les différentes densités de courant ($33 < j < 532 \text{ mA/cm}^2$) et concentrations étudiées ($0,25 < [\text{CuSO}_4]_{(M)} < 0,75$).

Une vitesse moyenne d'avancée du front peut être définie à partir de la position de la courbe en S en fonction du temps. Pour cela, cette position est repérée comme illustrée dans la *fig. III- 4*. Une valeur seuil, correspondant approximativement à la moitié de la densité moyenne telle qu'obtenue avec un ajustement par erfc, est utilisée pour localiser la position moyenne du front $\bar{x}_f(t)$; l'ajustement par la fonction erfc n'est pas utilisé car il faudrait qu'il y est un plateau de saturation sur les profils ρ_p , ce qui empêche la mesure de \bar{x}_f pour de faibles hauteurs de dépôt. L'évolution temporelle de $\bar{x}_f(t)$ est représentée dans l'insert de la *fig. III- 4*. Une fois que les branches ont commencées à pousser, $\bar{x}_f(t)$ évolue linéairement avec le temps. La vitesse moyenne d'avancée du front \bar{v}_g est définie par :

$$\bar{v}_g = \frac{d\bar{x}_f}{dt} \quad \text{Eq.III- 2}$$

La figure *III-1* montre clairement que l'augmentation de la densité de courant conduit à une densification apparente significative des branches (a \rightarrow b \rightarrow c).

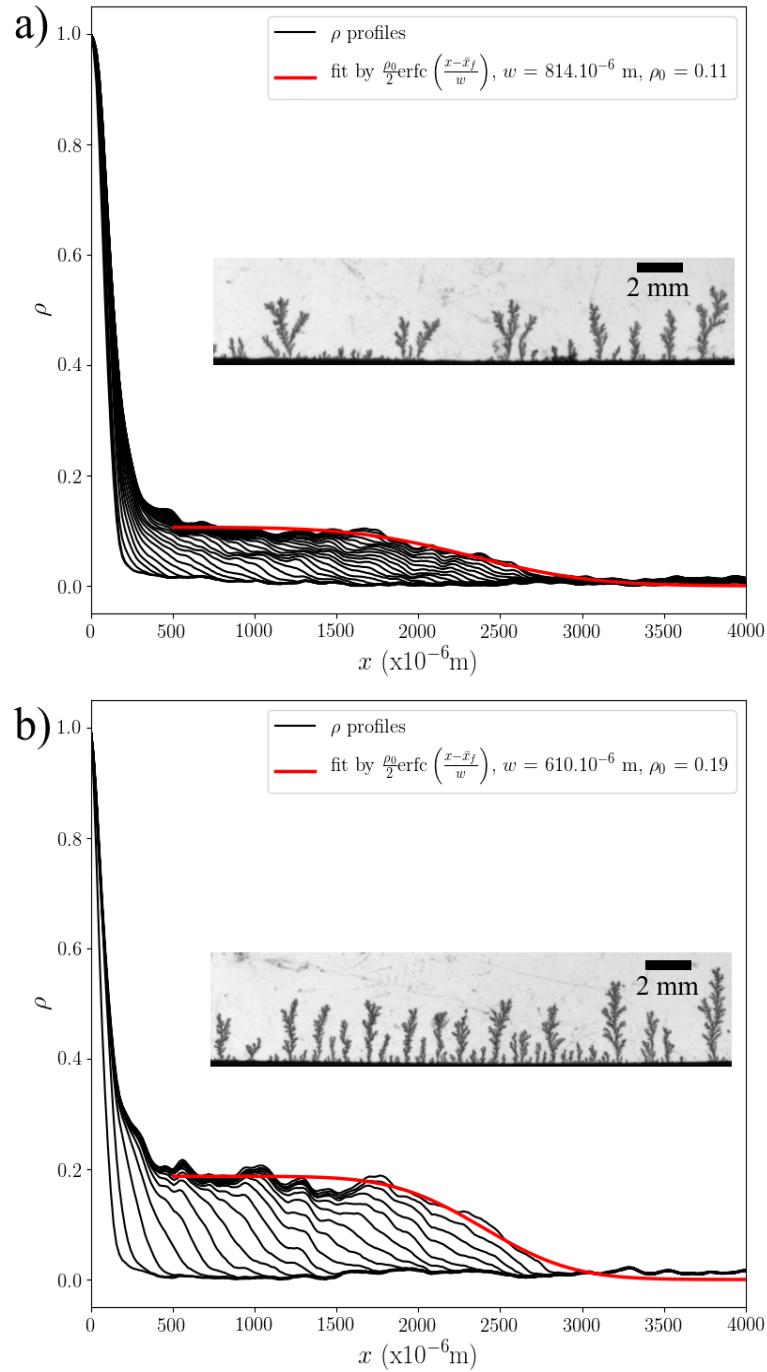


Figure III-3: Profils de la densité du dépôt ρ_p obtenus à divers intervalles espacés de 10 s (lignes noires) dans une cellule Hele-Shaw dans les conditions opératoires suivantes : concentration en $\text{CuSO}_4 = 0,5 \text{ M}$; épaisseur du canal électrolytique de $50 \text{ }\mu\text{m}$; densité de courant : a) $j = 133 \text{ mA/cm}^2$ et b) 266 mA/cm^2 . Les lignes rouges épaisses correspondent à l'ajustement des derniers profils par une fonction erreur complémentaire ($\frac{\rho_0}{2} \text{erfc} \left(\frac{x - \bar{x}_f}{w} \right)$) permettant d'estimer à la fois la largeur du front w et la densité moyenne ρ_0 (voir l'encadré). Les inserts correspondent à la visualisation en fin d'électrolyse.

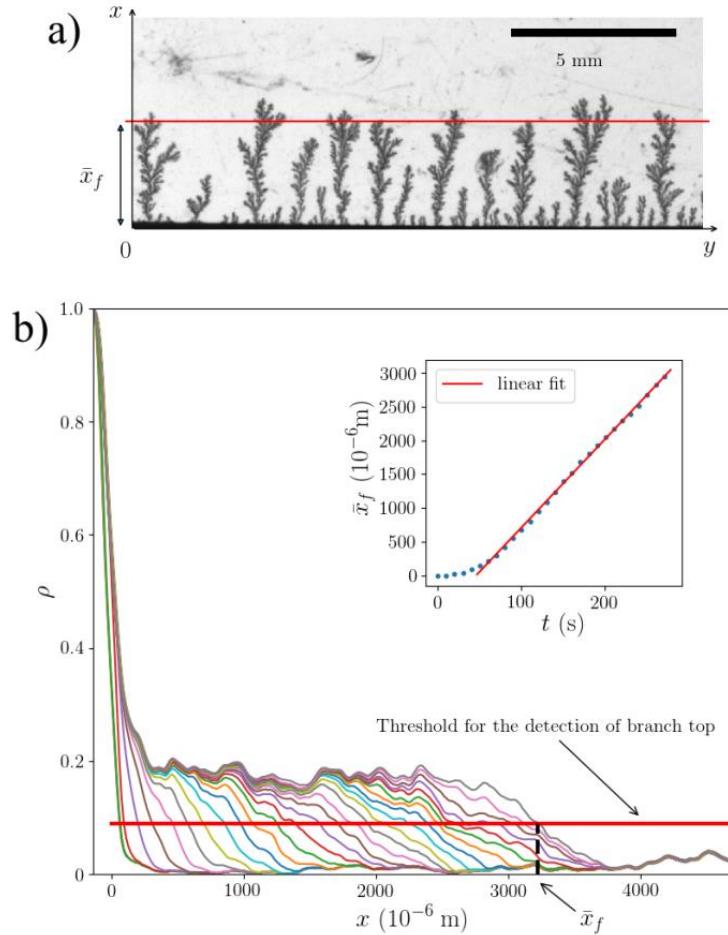


Figure III-4: a) Visualisation optique d'un dépôt de cuivre ramifié, obtenu avec une solution de $\text{CuSO}_4 = 0,5 \text{ M}$ sous une densité de courant $j = 266 \text{ mA/cm}^2$, appliquée pendant une durée d'électrolyse de 280 s. La ligne rouge indique l'emplacement du sommet des branches en croissance \bar{x}_f , détecté à partir du dernier profil de densité indiqué en b).

b) Les profils ρ_p correspondants à plusieurs moments séparés de 10 s, la ligne rouge épaisse correspond au seuil appliqué pour la mesure de \bar{x}_f ; l'encadré montre l'évolution temporelle de \bar{x}_f pour le cas présenté en a).

Les valeurs de \bar{v}_g obtenues pour les différentes conditions opératoires ont été rassemblées dans la figure III-5 en fonction du rapport j/c_0 . La dependence de \bar{v}_g à ces deux paramètres est semblable à celle obtenue par Fleury et al. [11] et correspond assez bien à la vitesse de croissance basée sur la vitesse des anions v_a donnée par l'équation III- 3 :

$$v_a = -zF\mu_a E_0 \quad \text{Eq.III- 3}$$

Où z est la valence des anions, F la constante de Faraday, μ_a est la mobilité des anions et E_0 le champ électrique moyen.

À partir de l'expression générale du courant dans l'électrolyte $j = -z^2 F^2 (\mu_a + \mu_c) c_0 E_0$

(μ_c est la mobilité des cations et c_0 concentration initiale en précurseur métallique) v_a peut aussi s'écrire sous la forme de $v_a = \frac{1-t_c}{zF} \frac{j}{c_0}$, où $t_c = \mu_c / (\mu_a + \mu_c)$ est le nombre de transport des cations. Ce dernier est alors déterminé par l'ajustement linéaire du graphique de \bar{v}_g en fonction de j/c_0 (fig. III-4), sa valeur est de 0,393 en accord avec les travaux de Léger [12], [13].

En résumé, à l'échelle du pattern, nous obtenons des branches de cuivre ramifiées sans structures dendritiques apparentes. Ces branches se développent derrière un front de croissance dont la largeur diminue avec la densité de courant. Derrière le front de croissance, un dépôt de densité moyenne constante se forme continument. Le front de croissance avance à une vitesse constante bien prédicta par l'éq.III-3 ; les dépôts obtenus présentent les caractéristiques des dépôts DB (dense branching morphology).

Le fait que la largeur du front de croissance diminue lorsque la densité de courant appliquée augmente laisse penser qu'aux densités de courants plus élevées « d'avantage de branches » seront soumises au même taux de croissance. En conséquence, puisque la microstructure devrait dépendre de la densité de courant (taux de croissance) locale, les observations de la microstructure devraient montrer des distributions de taille et de forme plus resserrée à haute densité de courant qu'à basse densité de courant. Cela sera examiné au chapitre suivant.

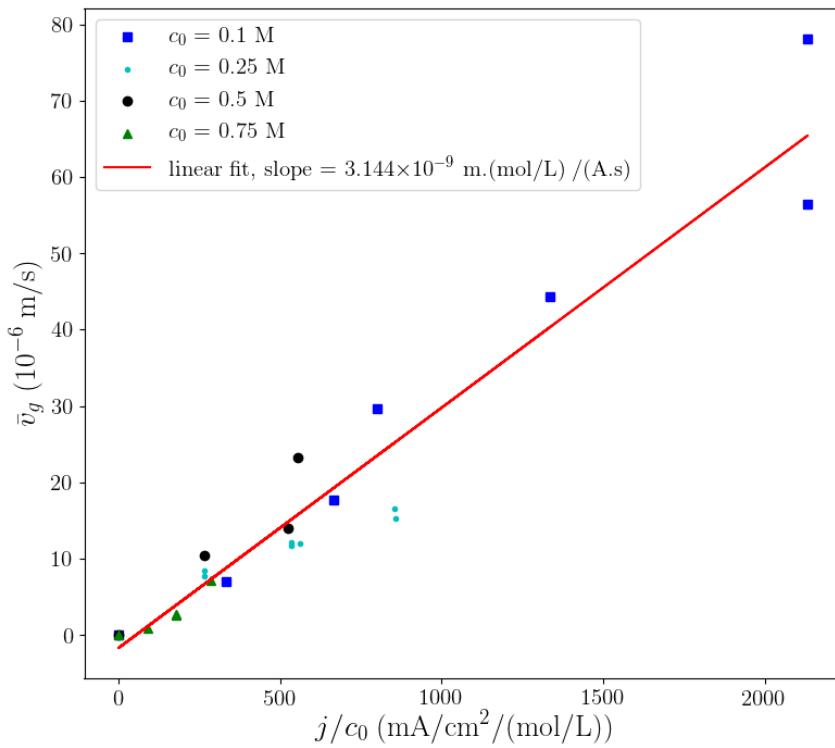


Figure III-5: Evolution de la vitesse de croissance moyenne \bar{v}_g en fonction du rapport j/c_0 .

Résultats extraits des expérimentations réalisées avec différentes concentrations ; la ligne rouge correspond à l'ajustement linéaire de tous les points et donne une pente de $3.144 \times 10^{-9} \text{ m.}(\text{mol/L}) / (\text{A.s})$.

L'analyse précédente établit que les dépôts obtenus ont une morphologie fractale. Cette propriété est caractéristique de la présence d'une limitation par diffusion dans le processus de croissance. En effet :

- dans un cas limite (hypothétique) où la croissance serait purement limitée par la diffusion (aucune convection),
- en l'absence d'effets stabilisants à l'interface (cinétique ou énergie de surface) et
- pour une vitesse de croissance $v_g \rightarrow 0$ (correspondant à une longueur de diffusion $L_d = D/v_g$ infinie),

le front du dépôt est inconditionnellement instable (à toutes échelles de longueur). Il en résulte la formation d'une morphologie fractale (à toutes échelles de longueur)[14].

En réalité, un dépôt étant toujours formé à une vitesse finie, la longueur de diffusion correspondante sera elle aussi finie. Le dépôt croit donc « derrière » une région où les gradients de concentration s'étalent sur une zone dont la largeur est de l'ordre de L_d . Cela va engendrer des modifications au niveau du pattern. À partir de simulations utilisant des marcheurs aléatoires, Smith et Collins et Bower et Collins [15], [16], ont fait croître des dépôts de type DB dont la densité moyenne augmente avec v_g et la largeur de front diminue avec v_g . Ce comportement étant similaire à celui observé lors des expériences, nous pouvons en déduire que la diffusion joue un rôle important dans la formation et l'organisation spatiale des branches formées expérimentalement.

Cependant, si le transport de l'espèce (électro)active était régie uniquement par la diffusion, les patterns obtenus ne devraient dépendre que de L_d (et donc de $\bar{v}_g \propto (j/c_0)$) et être indépendant du choix particulier du couple (j, c_0) . Dans la *fig. III-6*, sont montrés deux dépôts obtenus avec des valeurs différentes de j et c_0 mais dont le rapport est le même. On constate des différences notables entre ces dépôts en termes de densité moyenne et de largeur de front.

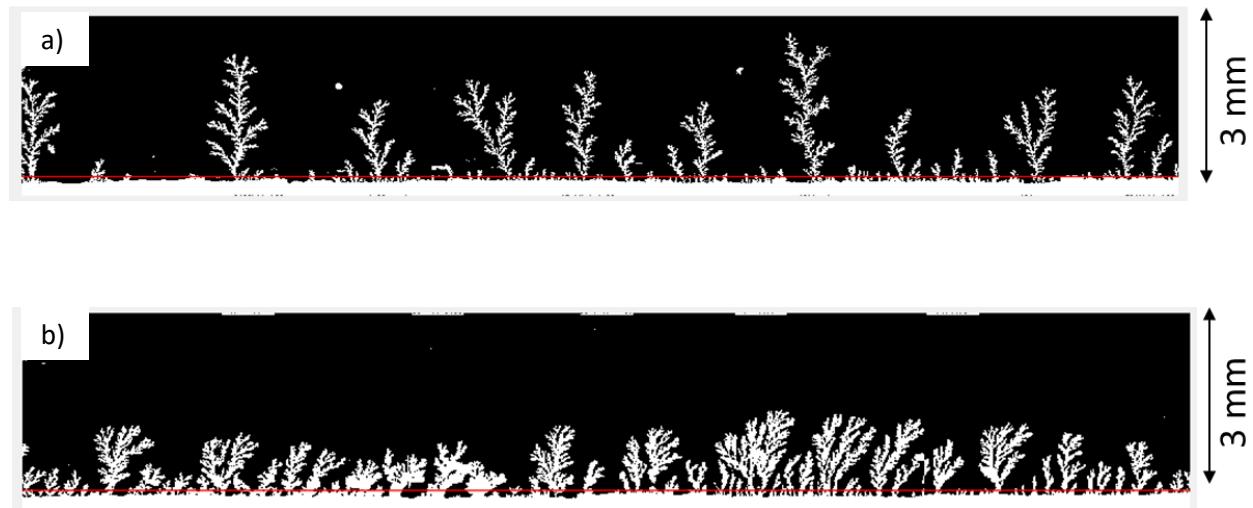


Figure III-6: Images panoramiques de dépôts de cuivre obtenus dans une cellule Hele-Shaw d'épaisseur 50 μm pour la même longueur de diffusion ($L_d = 144 \mu\text{m}$) et la même vitesse de croissance ($\bar{v}_g = 6.9 \mu\text{m/s}$), CuSO_4 : a) 0,5 M et b) 0,25 M et j : a) 133 mA/cm^2 et b) 66 mA/cm^2 .

Ces observations montrent que le processus d'*electrodeposition* n'est pas purement diffusif et que la longueur de diffusion (et par conséquent la vitesse de croissance) ne sont pas les seuls paramètres déterminants dans l'obtention d'une morphologie donnée.

Dans ce qui suit, différentes techniques seront utilisées pour investiguer les phénomènes pouvant influencer la morphologie macroscopique du dépôt, afin d'avancer dans l'élucidation du mécanisme.

III.3. Non-respect du temps de Sand

Une des premières approches à être utilisées dans la recherche des facteurs influençant la morphologie macroscopique du dépôt a été l'étude de l'évolution de la tension de cellule au cours du temps $\Delta V(t)$

En effet, à courant imposé constant, l'évolution temporelle de la tension $\Delta V(t)$ donne accès à plusieurs informations [17] (voir *fig.I-5* chapitre I et l'annexe).

La figure III-7 présente l'évolution temporelle de $\Delta V(t)$ pour les deux cas suivant :

- a) $[\text{CuSO}_4] = 0,1 \text{ M}$, $j = 33 \text{ mA/cm}^2$ et une épaisseur de $50 \mu\text{m}$
- b) $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$, $j = 133 \text{ mA/cm}^2$ et une épaisseur de $100 \mu\text{m}$.

Le dépôt en a) semble d'avantage « compact » que ramifié alors que le dépôt en b) montre une morphologie ramifiée « classique ». Dans le premier cas a), l'allure de la courbe de la variation de la tension de cellule en fonction du temps est bruitée d'une part et d'autre part après la première phase de croissance, la tension reste quasi constante traduisant le fait que la résistance électrique de la cellule ne diminue pas comme d'habitude avec des dépôts « expansés/ ramifiés ». Pour ces derniers, le rapprochement du bout des branches de l'anode induit une diminution de la résistance, comme ce qui est observé dans b).

En réalité, le dépôt de la fig. III-7a), contrairement à celui de la fig. III-7b), est adhérant sur la paroi de la cellule (constaté après ouverture de la cellule). Ce dépôt a une structure différente et ceci sera examiné plus en détails au chapitre suivant. Notons que l'évolution de la tension de cellule obtenue est caractéristique de ce type de croissance avec adhésion comme cela a été montré et discuté dans d'autres travaux [18].

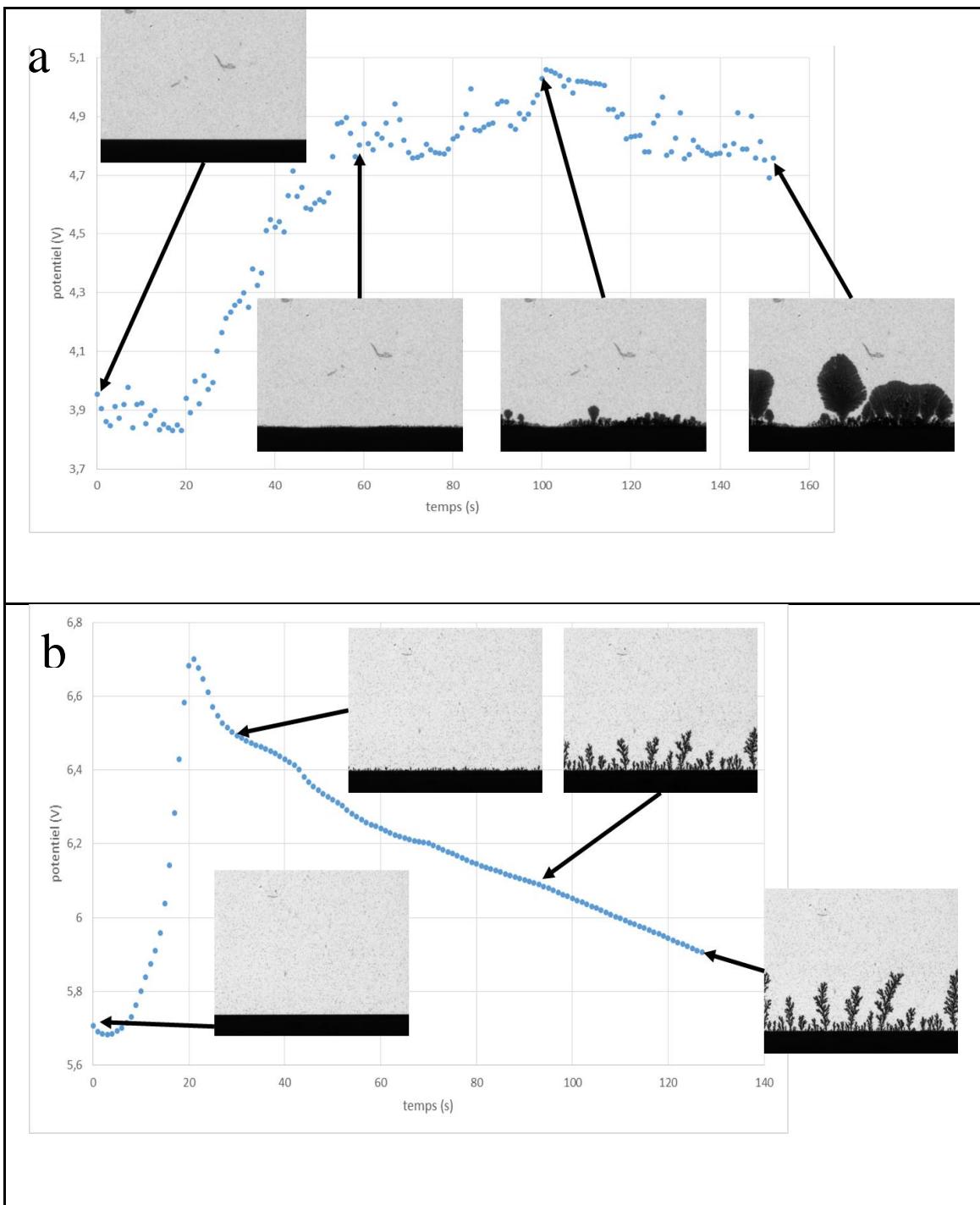


Figure III-7 : Evolutions temporelles de la tension de cellule enregistrées lors des dépôts obtenus dans une cellule Hele-Shaw (dont la paroi inférieure du canal, en verre, a été traitée au RainX) sous différentes conditions opératoires: a) $[CuSO_4] = 0,1 \text{ M}$; $j = 33 \text{ mA/cm}^2$ et une épaisseur de $50 \mu\text{m}$ et b) $[CuSO_4] = 0,5 \text{ M}$; $j = 133 \text{ mA/cm}^2$ et une épaisseur de $100 \mu\text{m}$. Les carrés représentent les images réalisées aux temps indiqués par les flèches.

La figure III-8 présente trois courbes $\Delta V(t)$ obtenues avec les mêmes conditions (étude de reproductibilité) : épaisseur de la cellule = 50 μm , $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$ et densité de courant imposé = 133 mA/cm^2 .

À part un décalage de quelques secondes au niveau des temps au pic de tension ($\approx 17 \text{ s}$ pour les deux cas extrêmes), ces courbes sont très similaires ; notamment vis-à-vis :

- du minimum de tension avant le pic (renseignant sur la résistance initiale de la cellule)
- de l'amplitude du pic (relative à la tension au travers de la charge d'espace, voir chap. IV et annexe)
- de la pente $d\Delta V/dt$ après le pic (relative à la vitesse moyenne de croissance).

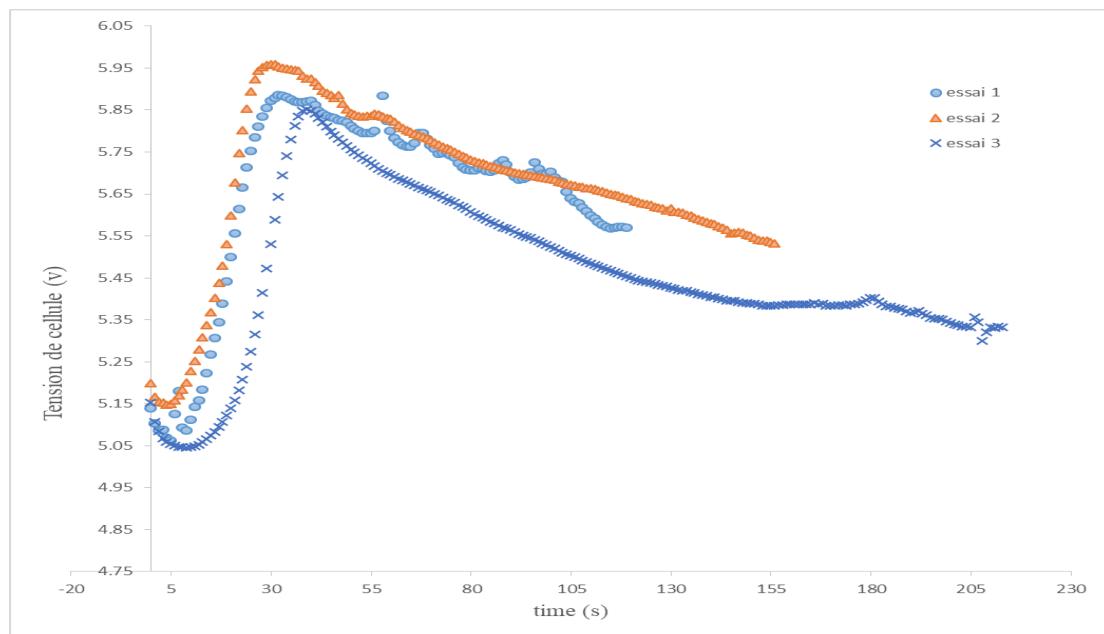


Figure III-8: $\Delta V(t)$ pour trois électrolyses réalisées avec des conditions identiques à partir d'une solution de CuSO_4 à 0,5 M, une cellule de 50 μm d'épaisseur et une densité de courant de 133 mA/cm^2 .

Par ailleurs, la comparaison des temps correspondant aux pics de tension avec les temps correspondant à l'apparition de la croissance des branches (mesurés via l'observation optique) montre des différences significatives. Les premières observations des branches, sous forme de protubérances sur la cathode (avec la résolution utilisée), apparaissent à des intervalles de temps allant de (5 à 20 s) après le pic.

Ceci a déjà été observé et expliqué par Argoul et al [19] en introduisant deux temps de Sand, un microscopique et un autre macroscopique. Le premier est relatif à la déplétion au voisinage

de l'électrode en présence d'un rouleau de convection naturelle. Le deuxième est relatif au temps au bout duquel les déformations atteignent la taille du rouleau (voir chapitre I, section I-5).

Cependant, tous ces temps mesurés expérimentalement sont en désaccord avec le temps de Sand théorique (chapitre I, section I.2.1) :

$$\sqrt{t_s} = \frac{zFc_0\sqrt{D\pi}}{2j(1-t_c)} \quad \text{Eq.III- 4}$$

Où D est le coefficient de diffusion moyen : $D = (D_c\mu_c + D_a\mu_a)/(\mu_a + \mu_c)$ (voir chapitre I, section I.2.1)

La figure III-9 montre l'évolution de quelques paramètres mesurés lors des diverses électrolyses : l'évolution de la tension de cellule en fonction du temps et en fonction de la densité de courant j (a), le rapport t_{exp}/t_s en fonction de la densité de courant pour une concentration. b).

Dans la *fig.III-9-a*, $\Delta V(t)$ est tracée pour différentes densité de courant appliquées. La dépendance à la densité de courant du temps au pic, du minimum de tension avant le pic et de la pente $d\Delta V/dt$ après le pic est clairement visible.

Le rapport du temps de Sand expérimental sur celui théorique est croissant lorsque la densité de courant décroît et varie entre 10 à 70 fois dans les cas les plus critiques (*fig. III-9-b*).

Cette augmentation importante et systématique du temps de Sand a été aussi observée par De Bruyn [20] et Rosso et al.[21]. Dans ces deux travaux, ils expliquent cela par la présence de convection générée par la modification de densité suite à l'électrolyse : le mouvement convectif mélange l'électrolyte et tend à homogénéiser la concentration de l'électrolyte. Il en résulte un retard avant que la concentration passe à ~ 0 à la cathode.

Cela indique que le transport des ions vers la cathode est amélioré par rapport à ce qui est attendu pour un système purement diffusif, et que la convection retarde l'appauvrissement des ions de cuivre. Cette hypothèse sera discutée dans les sections suivantes.

Une autre explication donnée par Rosso et al [22] pour le retard de temps de Sand est l'existence de petits réservoirs parasites d'électrolyte piégé entre l'électrode et les plaques de verre (ce qui est observé aussi dans nos cellules). Cela s'est notamment traduit dans ces

travaux par une forte augmentation du temps nécessaire pour que la concentration atteigne zéro à la cathode (jusqu'à un facteur de dix ou plus par rapport au temps de Sand). Dans ces travaux, cet effet parasite s'est avéré négligeable pour les électrodes épaisses ($d = 0,1$ cm), mais pour les cellules plus minces, la concentration et les variations de tension pourraient être perturbées.

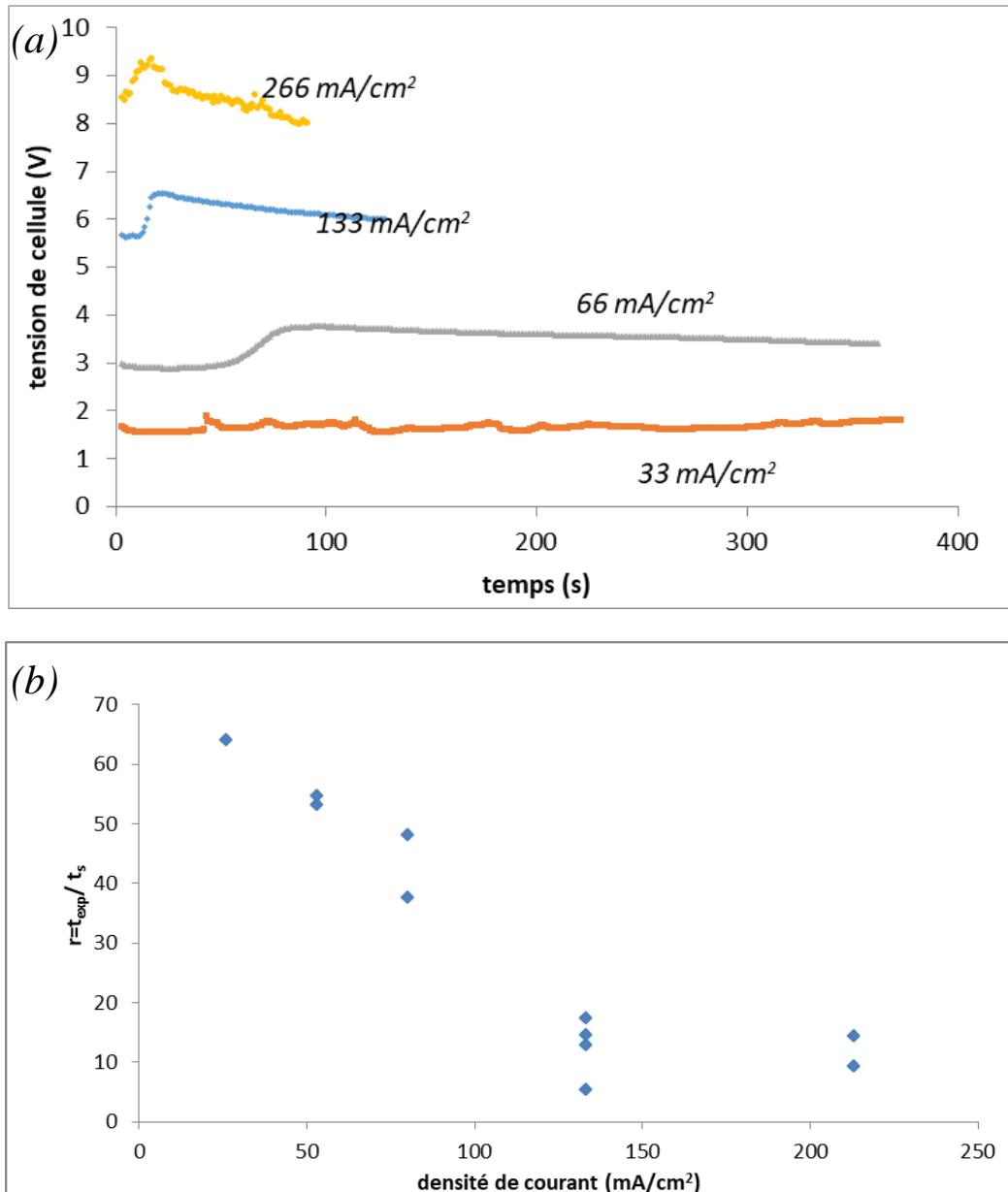


Figure III-9: Evolution de divers paramètres durant des électrolyses de CuSO_4 en cellule Hele-Shaw dans différentes conditions ($\text{CuSO}_4 = 0,5$ M, épaisseur de cellule = 50 μm) : (a) les tensions obtenues pour différentes densités de courant appliquées, (b) Rapports du temps expérimental correspondant au pic de tension sur le temps de Sand théorique en fonction de la densité de courant j .

Les grandes variations du temps correspondant à la déstabilisation de l'électrode (concentration $\rightarrow 0$) par rapport au temps de Sand théorique, confirment la présence de flux non diffusifs, contribuant à retarder l'étape de l'appauprissement en cations. L'identification de la nature de ces flux et de leurs impacts est intentée dans la section suivante.

III.4. Présence de mouvements convectifs

Pour mettre en évidence les mouvements convectifs, un traceur optique a été rajouté à l'électrolyte, toutes les autres étapes de préparation de l'électrolyte et de la cellule ayant été restées inchangées. Il s'agit de microparticules sphériques de polystyrène de 5 ou 15 μm totalement inertes et qui n'affectent pas les dépôts, que cela soit à la macroéchelle ou à la microéchelle. Cela est montré dans la figure *III-10* qui présente une image MEB d'un dépôt de cuivre obtenu avec une solution de $\text{CuSO}_4 = 0,5 \text{ M}$, une épaisseur de cellule de 25 μm et une densité de courant de 133 mA/cm^2 . Quelques billes de 5 μm de polystyrène se trouvent autour des branches, et le dépôt présente la même structure morphologique que celle des dépôts obtenus sans présence de billes pour ces conditions (voir chapitre IV). À noter que ces microparticules n'affectent pas la viscosité de la solution, contrairement à d'autres traceurs utilisés précédemment comme les gouttelettes d'huile [23].

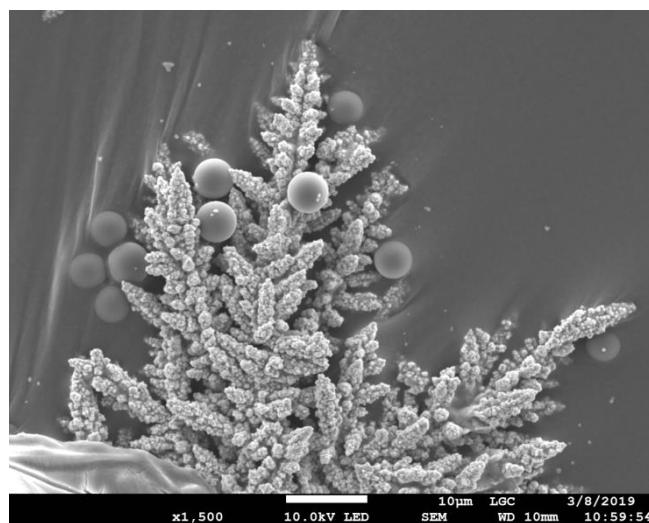


Figure III-10: Image MEB d'un dépôt de cuivre obtenu avec une solution de $\text{CuSO}_4 = 0,5 \text{ M}$, une épaisseur de cellule de 25 μm et une densité de courant de 133 mA/cm^2 en présence de microparticules de polystyrène (5 μm) utilisées comme traceur optique.

Les images du mouvement de microparticules dans la solution, sont enregistrées durant la croissance, (chapitre II section II.4) et puis traitées selon soit la méthode de « Optical flow » soit la méthode de superposition d'image (chapitre II section II.7).

Selon de nombreux travaux [3], [19], [21]–[23], le mouvement convectif résulterait de la convection naturelle et de l'électroconvection. Dans la section suivante, nous allons essayer de déterminer l'impact de chacun de ses phénomènes sur certaines étapes de l'électrolyse.

III.4.1. Convection naturelle

La convection naturelle au sein de géométries confinées est dépendante de l'épaisseur de la cellule comme le montrent les travaux de Selva et al. [27]. Les auteurs ont montré que pour une couche liquide mince horizontale, confinée entre deux plaques planes et parallèles de longueur L , et séparées par une distance h , les gradients de masse volumique ($\delta\rho/L$), engendrent un écoulement dont la vitesse caractéristique U est donnée par la relation suivante :

$$U \sim \frac{\delta\rho}{L} \frac{ge^3}{\mu} \quad \text{Eq.III- 5}$$

Où g est la constante de gravité, e l'épaisseur du milieu confiné et μ la viscosité dynamique de la solution. Notons que cette situation est toujours instable et qu'un écoulement se mettra toujours en place contrairement à une situation où la cellule est verticale avec la cathode en bas.

L'étude expérimentale de l'effet de l'épaisseur de la cellule (25 et 100 μm) sur le déplacement des particules est présentée à la figure *III-11* où les images de 2 expériences avec le même rapport j/c_0 sont représentées.

L'enregistrement du mouvement des particules a été lancé 20 secondes avant d'imposer le courant pour s'assurer de l'absence de mouvements parasites pouvant être induits par d'éventuelles microfuites. Pour les deux électrolyses, le temps de Sand expérimental est supérieur au temps de Sand théorique (calculé égal à 4,16 s). L'origine du temps correspond au moment où le courant est imposé.

Avec la résolution utilisée, aucun mouvement des particules n'est observé au début de l'électrolyse et ce pour des temps inférieurs à 7 s. Durant cette période la solution proche de la cathode s'appauvrit en cations.

Les images a et e de la figure III-11 ont été prises juste avant le pic de tension de chaque électrolyse, lorsque la phase de déplétion est terminée. Deux rouleaux de convection sont observés.

Les rouleaux sont caractéristiques de la convection naturelle induite par les changements de concentration au niveau des électrodes.

On remarque que le pic de tension (correspondant approximativement au temps d'apparition des branches) apparaît plus tôt avec la cellule épaisse (~ 34 s) qu'avec la cellule fine (~ 96 s).

Compte tenu de l'équation III-5, Il n'est pas cohérent de mesurer un temps plus grand avec une épaisseur de cellule plus petite. En effet, une épaisseur plus importante engendre un écoulement plus intense, ce qui tend à uniformiser plus rapidement le champ de concentration à proximité de la cathode et donc à rallonger la durée de la phase de déplétion. Nous reparlerons de cela plus bas.

En considérant que le mouvement du fluide est suffisamment lent pour que la diffusion ait le temps d'uniformiser le champ de concentration verticalement, c'est-à-dire dans la direction normale à la cellule, comme proposé par De Bruyn [20], le processus de transport est similaire à un régime diffusif normal, mais avec coefficient de diffusion augmenté/apparente $D_{eff} > D$.

Notons que D_{eff} peut être estimé par la relation suivante [20]:

$$D_{eff} = v^2 e^2 / D \quad \text{Eq.III- 6}$$

Où v est la vitesse du fluide et e l'épaisseur de la cellule. La substitution de D par D_{eff} dans l'équation III-4 conduit à t_{eff} l'équivalent du temps de Sand qui prend en considération la convection naturelle. Cependant, en raison de l'indétermination sur la position des particules dans l'épaisseur de liquide, la vitesse du fluide ne peut être estimée correctement (profil de vitesse et adhérence du fluide à la paroi). Ceci limite donc l'utilisation de l'équation III- 6.

Lorsque une rugosité commence à apparaître (début de formation des branches), un autre comportement est observé (image b et f de la figure III-11). Les rouleaux de convection naturelle persistent dans la cellule de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur, mais sont moins visibles dans celle de $25 \mu\text{m}$ au profil de flux en arc de cercles correspondant à l'électroconvection d'après les différentes descriptions dans la bibliographie [19], [23], [28], [29]. Cette présence d'arc est renforcée avec la croissance des branches (image c fig.III-11). Dans le cas de la cellule épaisse

(image g), il y a toujours les rouleaux dû à la convection naturelle, mais l'électroconvection semble aussi présente au bout des branches (flèches rouges).

À la fin de l'électrolyse, des images sont encore enregistrées pour voir comment le mouvement des particules évolue sans polarisation. À l'arrêt de l'électrolyse, le mouvement de particules dépend de l'épaisseur de la cellule. Un arrêt quasi instantané (au bout de 2 secondes) des déplacements des particules, avec la disparition de l'arc, est observé pour la cellule à faible épaisseur (image d). Cela confirme qu'il s'agit bien essentiellement d'électroconvection dans le cas de la cellule fine. Dans le cas de la cellule épaisse, les arcs disparaissent et les rouleaux de convection naturelle continuent d'être visible et perdurent pendant quelques secondes (image h).

Cet effet d'étalement des rouleaux convectifs après l'arrêt de l'électrolyse) est d'autant plus intense, pour une même épaisseur, que la concentration est élevée. Cela est visible sur la figure *III-12* où l'on a la visualisation optique des dépôts et la superposition des mouvements de particules pour la même épaisseur de cellule $e = 50 \mu\text{m}$ et le même rapport $\frac{j}{c_0} = 266,6 \left(\frac{\text{mA.L}}{\text{mol.cm}^2} \right)$, et trois concentrations différentes de CuSO_4 (0,25, 0,5, 0,75 M). Pour la plus faible des concentrations (0,25 M), la zone de présence de mouvements convectifs dans le premier cas (image a) est très petite et se concentre essentiellement près du sommet des branches sans pour autant former les arcs d'électroconvection. Pour 0,5 M, on observe une zone plus étendue, qui s'agrandit encore plus pour la valeur de concentration la plus élevée (0,75 M, image c de la figure *III-12*). Pour cette dernière concentration, les particules de polystyrène forment des agrégats (coagulation) qui le plus souvent viennent se coller aux parois de la cellule, ce qui explique la diminution du nombre de particules sur l'image c.

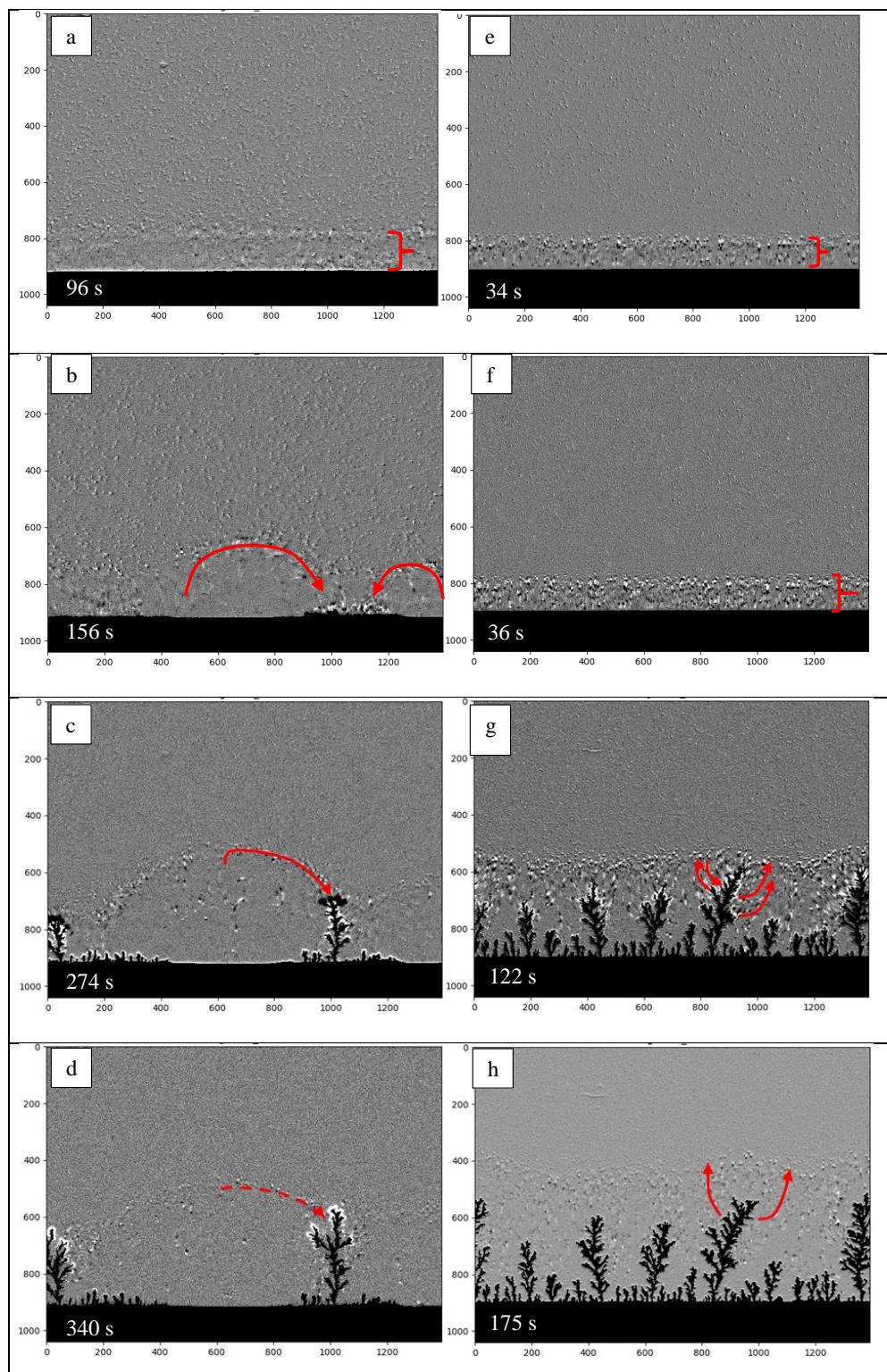


Figure III-11: Illustrations des phénomènes de convection par la superposition d'images pour des dépôts obtenus avec une solution de $CuSO_4 = 0,5\text{ M}$, $j/C_0 = 266,6 \left(\frac{\text{mA.L}}{\text{mol.cm}^2} \right)$ et une épaisseur de cellule de (a,b,c et d) : $e = 25\text{ }\mu\text{m}$, $i = 2,5\text{ mA}$ et (e, f, g et h) : $e = 100\text{ }\mu\text{m}$, $i = 10\text{ mA}$

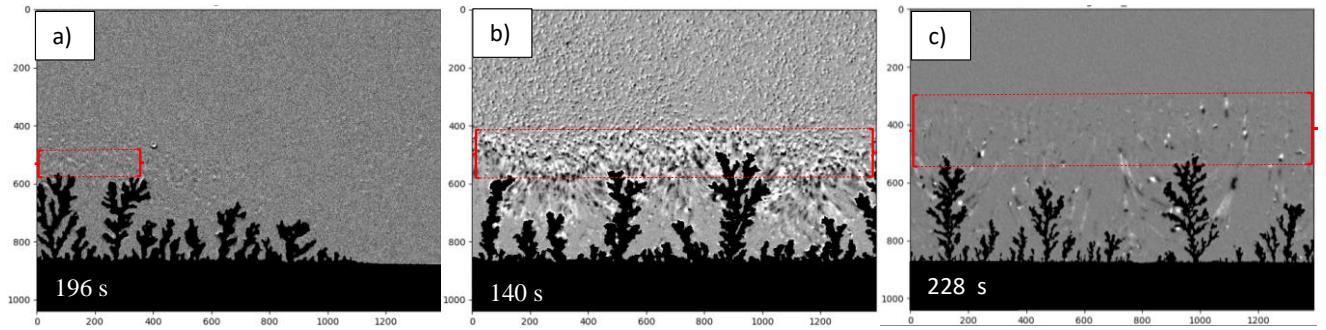


Figure III-12: Observations des phénomènes de convection par superposition d'images pour des dépôts obtenus avec un rapport $j/C_0 = 266,6 \left(\frac{mA.L}{mol.cm^2} \right)$ et des concentrations variables de $CuSO_4$: (a) $0,25\text{ M}$, (b) $= 0,50\text{ M}$ (c) : $0,75\text{ M}$ et une épaisseur de cellule de $e = 50\text{ }\mu\text{m}$.

Bien que la convection naturelle soit présente et affecte le déroulement de la croissance des branches, elle n'est pas la seule responsable du retard au temps de Sand et le changement de morphologie à l'échelle de la macrostructure semblable à celui observée dans la figure III-6. Cela est confirmé entre autres par les expériences à faible épaisseur (fig. III- 11) où malgré la quasi absence de convection naturelle, un retard important, voire même supérieur à celui obtenu en cellule plus épaisse, est observé. Dans ces cas, l'électroconvection semble être la principale source de déstabilisation.

III.4.2. Electroconvection

L'électroconvection observée sur la figure III-11 (image b et c) est prédominante lorsque l'épaisseur de la cellule est faible ($< 50\text{ }\mu\text{m}$) ; elle est en outre favorisée lorsque la concentration de l'électrolyte est faible .

Pour la cellule de faible épaisseur ($< 50\text{ }\mu\text{m}$), on remarque que l'électroconvection se met très rapidement en place fig.III-11a-b. En effet, les arcs apparaissent entre des zones où des branches commencent à être visibles juste après leur formation, fig.III-11b. Cela va engendrer une modification importante du pattern, notamment en diminuant sensiblement le nombre des branches de la cellule. Sur de larges zones de l'électrode initiale, les branches ne poussent pas, sans doute à cause de l'agitation localisée induite par l'électroconvection.

Il faut garder à l'esprit que tant que l'électrode reste plane, l'électroconvection ne devrait pas apparaître. En effet, pour rappel, l'électroconvection est d'abord induite par la présence d'une zone de charge d'espace, chargée positivement. Sous l'effet du champ électrique, et avec une électrode non déformée, cette couche chargée positivement est « plaquée » contre l'électrode sous l'effet du champ électrique et aucun écoulement n'est engendré (situation stable). Dès

que l'électrode se déforme, cet « équilibre » n'est plus garanti et l'électroconvection peut apparaître.

En fonction de la « vitesse » à laquelle pourrait être mise en place l'électroconvection pour une déformation donnée, il est possible d'imaginer que l'électroconvection viendrait uniformiser le champ de concentration d'une zone initialement appauvrie en électrolyte, c'est-à-dire annihiler la cause qui lui a donné vie. Un tel mécanisme ralentirait l'apparition des branches. Des mesures couplant l'interférométrie (afin d'accéder au champ de concentration) et les visualisations de particules ont été initiées afin de tenter de caractériser finement spatio-temporellement ce moment où les branches commencent à croître.

III.5. Mesure du champ de concentration par interférométrie couplée au suivi des traceurs optiques.

Afin d'élucider un peu plus l'impact des mouvements convectifs sur la formation des branches, des expériences complémentaires ont été effectuées en combinant deux techniques pour une même expérience : 1) visualisation des déplacements des particules et 2) mesure par interférométrie du champ de concentration. Le montage expérimental ainsi que le protocole sont détaillés dans le chapitre II section II.6.

Lors de la phase de déplétion, si le courant est purement diffusif alors la concentration $c(x, t)$ pour une densité de courant constante est donnée par (chapitre I):

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = 1 + \frac{j(1 - t_c)}{FDc_0} \left\{ 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - x \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\} \quad \text{Eq.III- 7}$$

où la cathode est à $t = 0$, $c(x, 0)$ et $c(\infty, t) = c_0$. F la constante de Faraday et D la constante de diffusion.

Cette équation permet d'obtenir, le tracé de la figure III-13 n'est pas cohérent avec les tracés obtenus, pour les mêmes conditions opératoires, par mesure d'interférométrie (figure III-14). Ceci vient conforter les résultats précédents quant à la présence de flux non diffusifs. De plus, dans la figure III-15, on remarque que les gradients de concentrations sont moins grands à proximité de l'électrode ($x = 0$) que plus loin dans l'électrolyte. Ceci indique un coefficient de diffusion effectif supérieur au coefficient de diffusion simple. Comme évoqué plus haut, la convection peut engendrer cela.

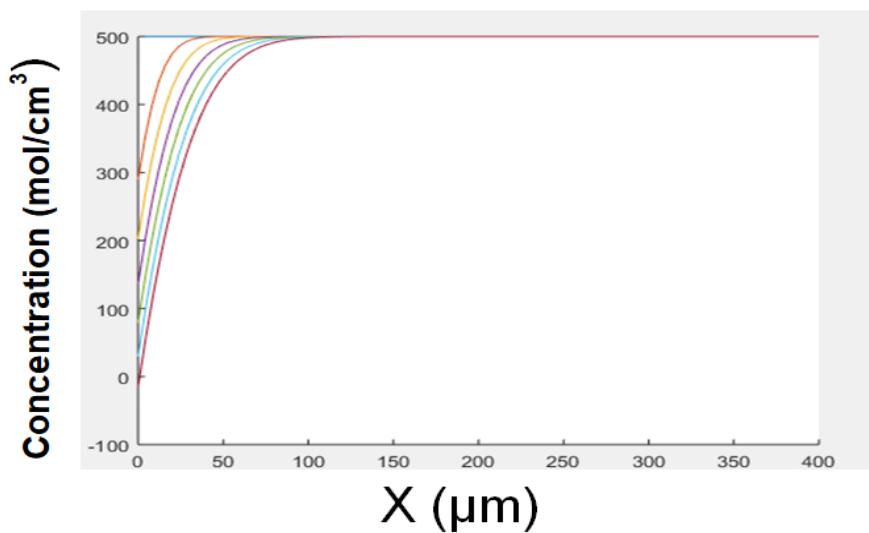


Figure III-13: Profils théoriques de concentration obtenus à partir de l'équation Eq.III- 8 pour une concentration de $CuSO_4 = 0,5\text{ M}$ et une densité de courant $j = 133\text{ mA/cm}^2$

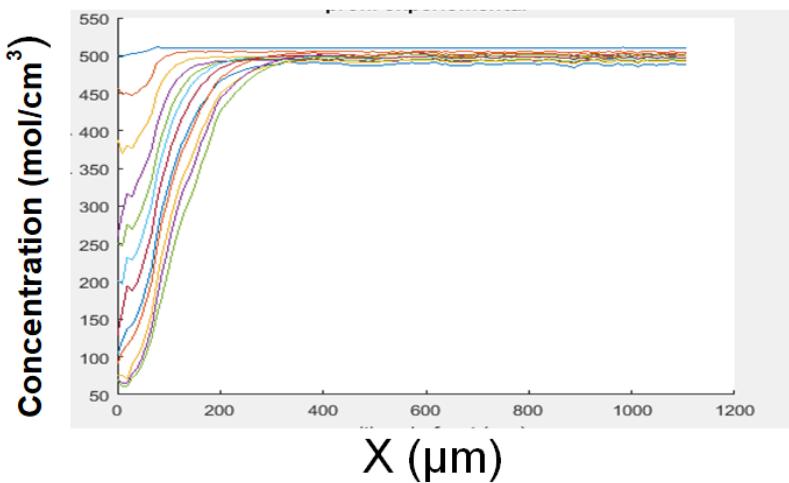


Figure III-14: Profils expérimentaux moyennés de concentration obtenus par interférométrie. Concentration initiale de $CuSO_4 = 0,5\text{ M}$; une densité de courant $j = 133\text{ mA/cm}^2$ (temps d'électrolyse 132 s ; intervalle entre deux mesures des profils : 10 s)

Pour les expériences à faible densité de courant, comme celle présenté à la figure III-1-a et où l'électroconvection est responsable de la différence morphologique du dépôt et du retard d'apparition des branches, les profils d'isoconcentration obtenus par interférométrie de la phase de déplétion (image a, b, c, et d de figure III-15) montrent la formation de creux dans les isoconcentrations. Ceci confirme l'existence d'une densité de charge positive près de la cathode avant qu'elle ne se déstabilise (alors qu'elle est encore plane) et donc la présence de

rouleaux convectifs retardant l'apparition des branches et expliquant l'absence de croissance de branches (image e et f) dans certaines zones de l'électrode correspondant à des zones creuses sur les images interférométriques et ces zones sont en contact avec la paroi interne des rouleaux observés section *III.4*.

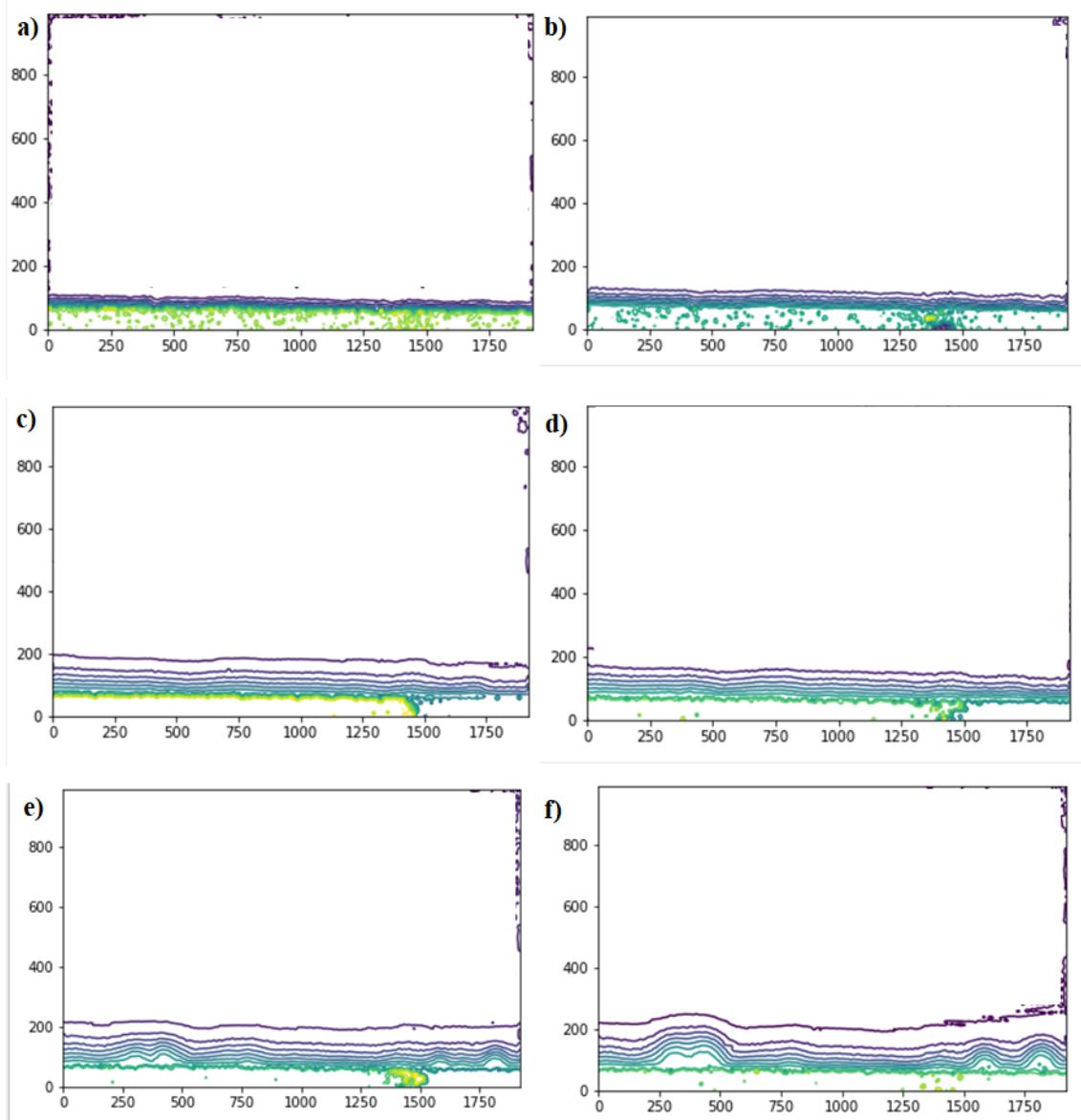


Figure III-15: Profils d'iso concentrations extraits des images interférométriques pour un dépôt de cuivre réalisé avec une concentration de 0,5 M et une densité de courant de 34 mA/cm² dans une cellule de 50 µm.

III.6. Conclusions

Les processus de transport à la macro-échelle sont déterminants dans les transitions morphologiques du dépôt. Différents phénomènes de transport sont couplés dans une gamme

donnée de paramètres expérimentaux et la croissance des branches ramifiées n'est pas limitée que par la diffusion.

En effet, des morphologies différentes sont observées pour des expériences avec une vitesse de croissance et une longueur de diffusions équivalentes ; ces différences sont attribuées à la présence de phénomènes convectifs qui modifient le processus d'*electrodeposition*.

Pour des cellules avec une épaisseur de cellule importante, la convection naturelle semble être le facteur principal des déplacements des traceurs optiques entraînés par le mouvement des fluides. Les effets de la convection naturelle sont moindres lorsque la concentration en sel est diminuée, mais du fait de l'augmentation du champ électrique, l'électroconvection devient prépondérante.

Cette électroconvection semble responsable de l'absence de croissance de branches dans certaines zones de l'électrode.

Un autre mouvement convectif peut être présent dans la cellule Hele-Shaw, celui entraîné par l'électroosmose, il n'a pas été étudié dans ce chapitre du fait de la difficulté de mesure du potentiel Zeta des plaques de verre utilisées dans le dispositif expérimental. Néanmoins, cet effet, observé par Argoul et al [30] loin de l'électrode, est rapporté comme étant masqué par les mouvements de convection naturelle et d'électroconvection.

Cette étude de la macroéchelle des branches a permis d'apporter certaines explications aux transitions morphologiques observées et au retard de temps d'apparition des branches.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude des mécanismes de formation de branches à l'échelle microscopique.

Références Bibliographiques

- [1] D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, et L. M. Sander, « Morphology and Microstructure in Electrochemical Deposition of Zinc », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no 12, p. 1264-1267, 1986.
- [2] Y. Sawada, A. Dougherty, et J. P. Gollub, « Dendritic and Fractal Patterns in Electrolytic Metal Deposits », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no 12, p. 1260-1263, 1986.
- [3] P. P. Trigueros, J. Claret, F. Mas, et F. Sagués, « Some effects of cell dimensions on zinc electrodeposits », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 328, no 1, p. 165-178, 1992.
- [4] P. P. Trigueros, J. Claret, F. Mas, et F. Sagués, « Pattern morphologies in zinc electrodeposition », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 312, no 1, p. 219-235, 1991.
- [5] P. P. Trigueros, F. Sagués, et J. Claret, « Influence of an inert electrolyte on the morphology of quasi-two-dimensional electrodeposits », *Phys. Rev. E*, vol. 49, no 5, p. 4328-4335, 1994.
- [6] O. Zik et E. Moses, « Electrodeposition: The role of concentration in the phase diagram and the Hecker transition », *Phys. Rev. E*, vol. 53, no 2, p. 1760-1764, 1996.
- [7] D. B. Hibbert et J. R. Melrose, « Electrodeposition in support: concentration gradients, an ohmic model and the genesis of branching fractals », in *Fractals in the Natural Sciences*, M. Fleischmann, D. J. Tildesley, et R. C. Ball, Éd. Princeton: Princeton University Press, p. 149-158, 1990.
- [8] M. Rosso, E. Chassaing, V. Fleury, et J.-N. Chazalviel, « Shape evolution of metals electrodeposited from binary electrolytes », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 559, p. 165-173, 2003.
- [9] M. Rosso, « Electrodeposition from a binary electrolyte: new developments and applications », Volume 53 , p 250-256, 2007.
- [10] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, et Y. Sawada, « Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, no 3, p. 286-289, 1984.
- [11] V. Fleury, M. Rosso, et J.-N. Chazalviel, « Geometrical aspect of electrodeposition: The Hecker effect », *Phys. Rev. A*, vol. 43, no 12, p. 6908-6916, 1991.

- [12] C. Léger, J. Elezgaray, et F. Argoul, « Internal structure of dense electrodeposits », Phys. Rev. E, vol. 61, no 5, p. 5452-5463, 2000.
- [13] C. Léger, « L'électrodéposition en cellule mince sous l'oeil d'un interféromètre : une étude expérimentale et théorique de processus limités par la diffusion », thesis, Bordeaux 1, 1999.
- [14] E. Ben-Jacob et P. Garik, « The formation of patterns in non-equilibrium growth », Nature, vol. 343, no 6258, p. 523, 1990.
- [15] R. L. Smith et S. D. Collins, « Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster growth », Phys. Rev. A, vol. 39, no 10, p. 5409-5413, 1989.
- [16] R. W. Bower et S. D. Collins «- Fractal transitions in diffusion-limited cluster formation ». Phys. Rev. A 43, p 3165, 1991.
- [17] J. de Bruyn, « Physical and electrochemical contributions to the cell voltage in the thin-layer electrochemical deposition of copper at constant current », Phys. Rev. E, vol. 56, no 3, p. 3326-3337, 1997.
- [18] T. Devers, I. Kante, L. Allam, et V. Fleury, « Preparation of dendritic tin nanoaggregates by electrodeposition », J. Non-Cryst. Solids, vol. 321, no 1, p. 73-80, 2003.
- [19] F. Argoul et A. Kuhn, « The influence of transport and reaction processes on the morphology of a metal electrodeposit in thin gap geometry », Phys. Stat. Mech. Its Appl., vol. 213, no 1, p. 209-231, 1995.
- [20] J. R. de Bruyn, « Early stages of ramified growth in quasi-two-dimensional electrochemical deposition », Phys. Rev. E, vol. 53, no 6, p. R5561-R5564, 1996.
- [21] M. Rosso, E. Chassaing, et J.-N. Chazalviel, « Role of buoyancy in the onset of dendritic growth in thin layer electrodeposition », Phys. Rev. E, vol. 59, no 3, p. 3135-3139, 1999.
- [22] K. Nishikawa, E. Chassaing, et M. Rosso, « In situ concentration measurements around the transition between two dendritic growth regimes », Electrochimica Acta, vol. 56, no 16, p. 5464-5471, 2011.

- [23] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, et M. Rosso, « Coupling of drift, diffusion, and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits », Phys. Rev. E, vol. 48, no 2, p. 1279-1295, 1993.
- [24] K. Nishikawa, Y. Fukunaka, E. Chassaing, et M. Rosso, « Electrodeposition of metals in microgravity conditions », Electrochimica Acta, vol. 100, p. 342-349, 2013.
- [25] S. Kawai, K. Nishikawa, Y. Fukunaka, et S. Kida, « Numerical simulation of transient natural convection induced by electrochemical reactions confined between vertical plane Cu electrodes », Electrochimica Acta, vol. 53, no 1, p. 257-264, 2007.
- [26] G. Marshall, E. Perone, P. Tarela, et P. Mocskos, « A macroscopic model for growth pattern formation of ramified copper electrodeposits », Chaos Solitons Fractals, vol. 6, p. 315-324, 1995.
- [27] B. Selva, L. Daubersies, et J.-B. Salmon, « Solutal Convection in Confined Geometries: Enhancement of Colloidal Transport », Phys. Rev. Lett., vol. 108, no 19, p. 198303, 2012.
- [28] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, et M. Rosso, « Theory and experimental evidence of electroconvection around electrochemical deposits », Phys. Rev. Lett., vol. 68, no 16, p. 2492-2495, 1992.
- [29] Mu Wang, W.J.P Van Enckevort, N.B Ming, et P. Bennema, « Formation of a mesh like electrodeposit induced by electroconvection », nature, vol. 367, 1994..
- [30] J. M. Huth, H. L. Swinney, W. D. McCormick, A. Kuhn, et F. Argoul, « Role of convection in thin-layer electrodeposition », Phys. Rev. E, vol. 51, no 4, p. 3444-3458, 1995.

Chapitre IV :

Étude de la

microstructure des

branches ramifiées

electrocrystallisées

Chapitre IV : Étude de la microstructure des branches ramifiées électrocristallisées

IV-1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de la microstructure du dépôt ramifié et à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur sa morphologie. Il s'agit de comprendre les mécanismes de nucléation /croissance pour arriver à contrôler et prédire la microstructure obtenue et éventuellement l'exploiter.

Ce chapitre débute par l'étude de l'effet de la métallisation partielle de la paroi de la cellule. En effet, dans les expériences de dépôt électrochimique, les mécanismes de croissance et la stabilité de la morphologie obtenue semblent dépendre de l'interaction branches – surface[1] et des conditions opératoires. Les travaux de Fleury [2], [3] sont encore à ce jour, les rares travaux réalisés sur la microstructure des branches métalliques ramifiées ; sa méthode d'*electrodeposition* et de récupération du dépôt, se base sur une fonctionnalisation de surface de la paroi interne de la cellule par un dépôt d'or. Cette technique a été reprise dans cette étude et les dépôts obtenus sont comparés à ceux obtenus sans fonctionnalisation de surface selon le protocole de récupération détaillé dans le chapitre II section 5.

Avec cette méthode de métallisation, Fleury [2] a observé des cristaux non dendritiques par électrolyse à faible densité de courant. Dans la deuxième partie de ce chapitre, une gamme de densités de courant plus large que celle explorée par Fleury sera utilisée. Ainsi, il sera étudié l'effet des diverses conditions opératoires sur l'*electrodeposition* du cuivre, et les transitions morphologiques du dépôt seront caractérisées à l'échelle de la nanostructure. Quelques expériences seront aussi réalisées avec de l'argent et du zinc afin d'étudier l'influence de la nature du métal.

La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à proposer un modèle théorique pour expliquer les transitions morphologiques des différents dépôts obtenus. Celui-ci prend en compte les modèles de Mullins & Sekerka portant sur la stabilité de forme d'une particule isotrope en croissance sous limitation de diffusion et le modèle de Fleury. Ce dernier indique que la microstructure granulaire est constituée par une succession d'événements de nucléation/croissance : une nouvelle nucléation se produit lorsque le champ électrique à la

surface du cristal atteint une valeur critique, liée à la formation d'une zone de charge d'espace.

Dans la présente étude, le modèle établi est ajusté en intégrant, « à la présence d'une couche de charge d'espace autour des particules en croissance au sommet d'une branche », une distribution du courant sur plusieurs grains. L'effet d'une période d'induction avant chaque évènement de nucléation est aussi analysé.

Enfin, le chapitre se terminera par une tentative de généralisation des phénomènes observés pour le cuivre et l'argent à d'autres métaux.

IV.2. Effet de la métallisation de la surface interne de la cellule sur la microstructure des branches

Une des techniques permettant d'obtenir des dépôts mécaniquement plus stables et aussi de les récupérer sans qu'ils soient endommagés, (voir chapitre I, section I.7) est de métalliser partiellement la surface interne inférieure de la cellule Hele-Shaw, par vaporisation d'une fine couche d'or [2]–[6] ; cette couche est constituée de petits îlots d'or séparés permettant de favoriser l'adhésion du dépôt sur la paroi de la cellule.

Cette méthode [3] a permis à Fleury de récupérer le dépôt de cuivre à peu près intact après l'ouverture de la cellule et d'accéder à sa structure microscopique formant les branches ramifiées. Celle-ci a depuis été utilisée dans différentes études concernant l'*electrodeposition* ramifiée, notamment dans la croissance d'arborescence de cobalt et de fer [7], [8] ou du zinc et de l'étain [9]–[11].

Cette technique a également été appliquée dans cette étude et les résultats obtenus sont présentés dans ce qui suit.

L'électrolyte utilisé est une solution de sulfate de cuivre à 0,5 M.

La méthodologie pour la préparation et la métallisation de la surface interne (inférieure) de la cellule, ainsi que le montage de la cellule ont été présentés dans le chapitre II.3. La surface interne de la cellule est ici du parafilm.

L'effet de métallisation peut être observé dans la figure IV-1 : du côté gauche de la ligne rouge, le parafilm est métallisé, alors que le côté droit de celui-ci a été protégé par un masque et n'a pas été métallisé. Sur le côté gauche des branches poussent rapidement, en s'arrêtant nettement sur la ligne séparatrice (trait rouge) des deux zones, alors qu'elles poussent très peu

et d'une manière très dispersée sur le côté non fonctionnalisé (à droite). A l'ouverture de la cellule, le dépôt formé sur le côté gauche s'apparente à une plaque cuivrée adhérente au substrat, avec une morphologie différente de celle observée du coté non fonctionnalisé.

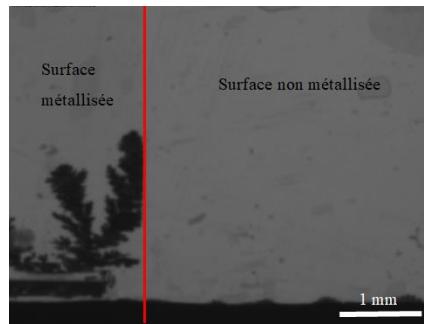


Figure IV-1: Observations optiques à $t = 180$ s de dépôts de cuivre, obtenus sous une densité de courant $j = 133$ mA / cm² et $[CuSO_4] = 0,5$ M, sur 2 surfaces, une métallisée, l'autre non. Côté gauche : surface interne inférieure de la cellule métallisée à l'or pendant 10 secondes ; le dépôt se présente sous forme de branches ramifiées adhérentes. Côté droit : surface non traitée, le dépôt pousse très peu formant quelques protubérances au niveau de l'électrode.

Ce changement de morphologie peut également être mis en évidence par l'expérience présentée dans la figure IV-2, où la surface inférieure de la cellule a été séparée en 3 zones distinctes : la zone en bas et celle de gauche ne sont pas métallisées, alors que la zone de droite l'est. La deuxième image correspondant au temps $t=82$ s met en évidence que la morphologie des branches est ramifiée, non adhérente et semblable à celle observée dans le cas d'utilisation de parafilm nu ou de verre fonctionnalisé au RainX, comme ce qui est présenté dans le chapitre III. Dès que le sommet des branches atteint la zone métallisée ($t=130$ s), un changement instantané de morphologie se produit : le cuivre déposé croît préférentiellement sur le revêtement d'or, ce qui produit une structure condensée et adhérente comme le dépôt compact observé (image à $t=156$ s, partie supérieure à droite). La croissance dans la partie non métallisée s'arrête, indiquant que l'affinité du cuivre avec l'or est supérieure à celle avec le parafilm nu. Ces faits ont été confirmés par des expériences où le temps de métallisation (et par conséquent la quantité d'or déposée) a été varié de 5 à 60 secondes. Le dépôt de cuivre formé avec une quantité d'or minimale est très peu adhérant. Une augmentation de la quantité d'or rend le dépôt de cuivre plus dense.

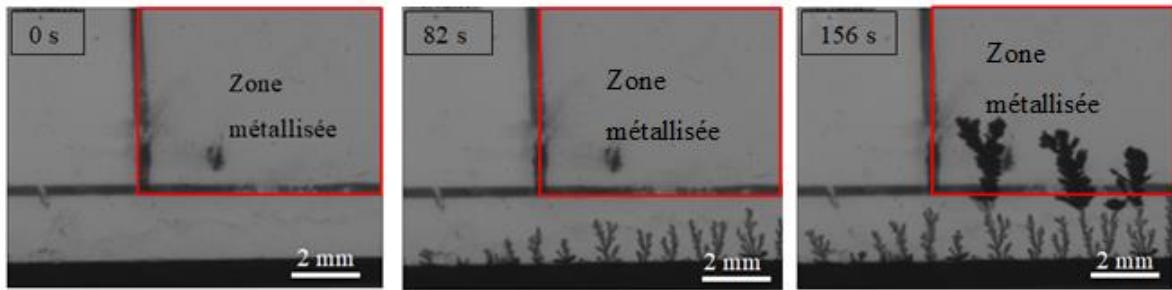


Figure IV-2: Observations optiques de dépôts de cuivre obtenus sur 3 zones différentes de la plaque inférieure de la cellule Hele-Shaw à différents instants de croissance avec une densité de courant $j = 133 \text{ mA / cm}^2$ et $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$. Zone a section rectangulaire en haut à droite : métallisée avec de l'or pendant 10 s. Les zones restantes sont non métallisées.

L'effet de la métallisation de la paroi interne de la cellule sur la microstructure du dépôt de cuivre est présenté à la figure IV-3.

Avec la métallisation, les branches adhèrent à la paroi du canal et le dépôt est ainsi facilement récupéré et rincé. Le parafilm est par la suite découpé et analysé par MEB, les images (fig.IV-3a-b), montrent que le dépôt a la forme de « langues compactes » composées de grains d'une taille moyenne d'environ 100 nm. Ceci va dans le même sens que les résultats obtenus par Fleury [2], [5], [11] ou ceux ayant utilisé la même technique de déposition [12] .

Sans métallisation, les branches obtenues (fig.IV-3 c-d) ont une structure ramifiée et n'adhèrent pas à la paroi du canal ; leur récupération et les analyses au MEB sont réalisées à l'aide de la méthode mise en place et décrite dans le chapitre II section 5.

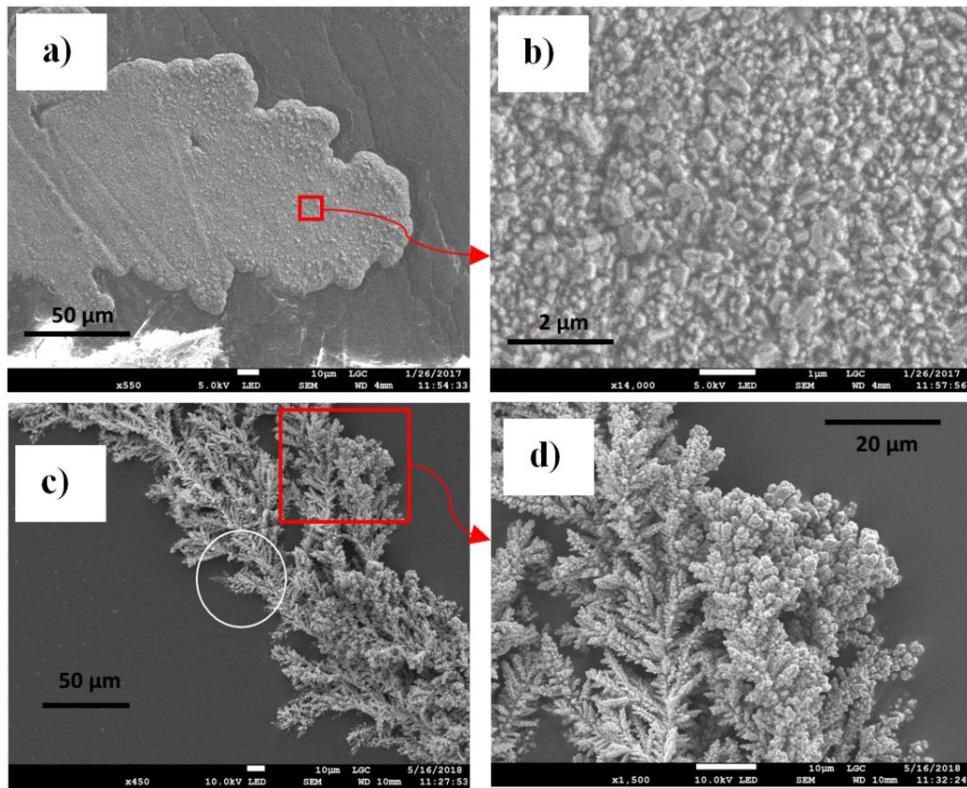


Figure IV-3: Images MEB de dépôts de cuivre, obtenus avec $j = 133 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$. Branches obtenues avec la surface interne inférieure de la cellule « métallisée à l'or pendant 10 s » à un grossissement de $\times 550$ en a) et de $\times 14000$ en b), Branches obtenues sans métallisation (parois de cellule en parafilm « nu ») avec un grossissement de $\times 450$ en c) et $\times 15000$ en d).

Les mêmes différences de microstructure du dépôt ont été observées en faisant varier la densité de courant j , fig. IV-4. Les images dans les colonnes a b c, d e f, et g h i correspondent respectivement aux densités de courant 66, 133, 266 mA/cm^2 . Les images a, d, g montrent la structure du dépôt de cuivre récupéré sur le parafilm fonctionnalisé à l'or, à l'échelle millimétrique : dans les 3 cas, le dépôt correspond à un film compact et adhérant.

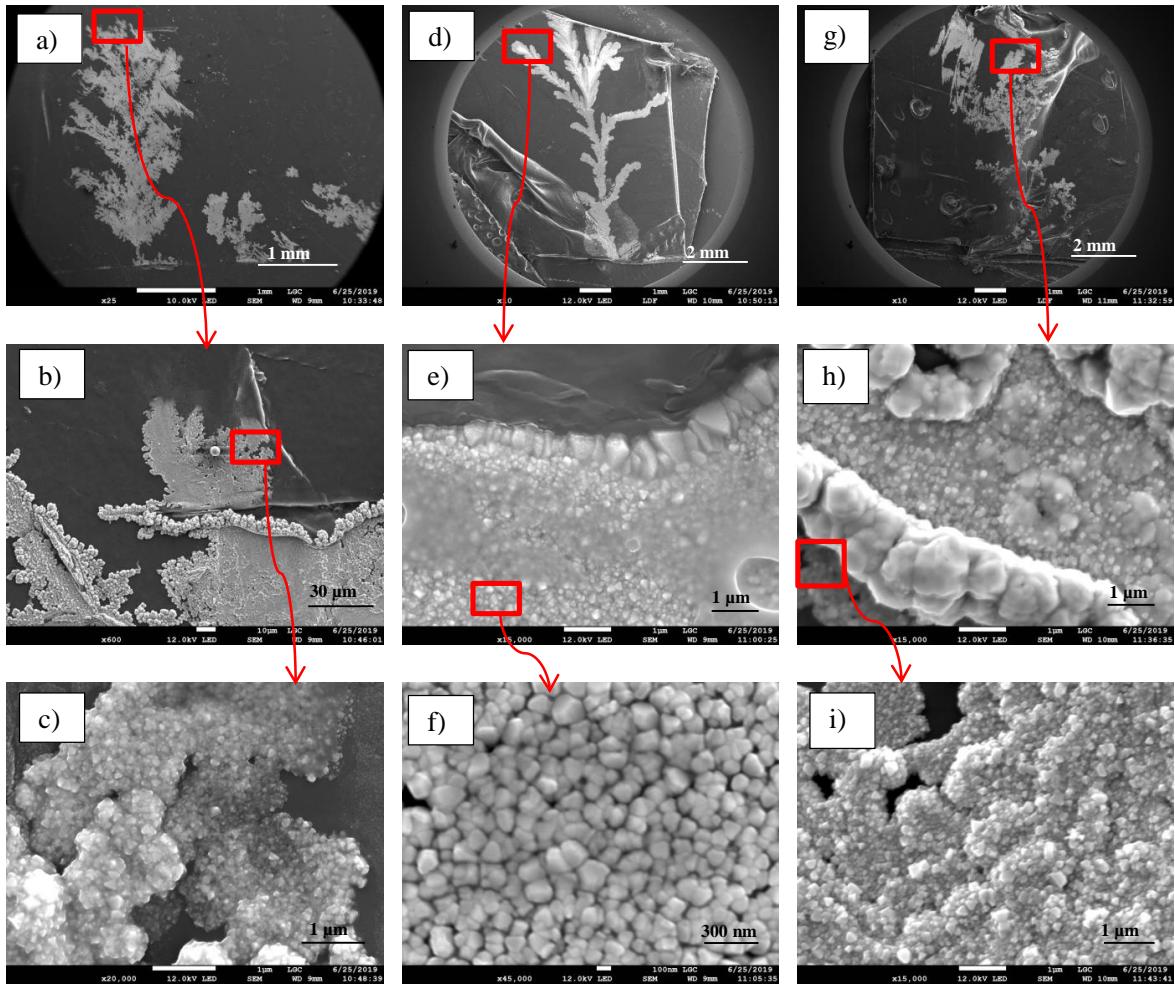


Figure IV-4: Images MEB des dépôts de cuivre à différents grossissements obtenus avec $[CuSO_4] = 0,5 \text{ M}$ dans une cellule Hele-Shaw dont la surface interne inférieure a été au préalable métallisée à l'or (pendant 10 secondes). Effet de la densité de courant sur la morphologie du dépôt :

Images a, b, c : $j = 66 \text{ mA/cm}^2$;

Images d, e, f : $j = 133 \text{ mA/cm}^2$

Et images g, h, i : $j = 266 \text{ mA/cm}^2$

Les images à plus fort grossissement montrent des « tapis » de grains, homogènes en taille, constituant des dépôts semblables à ceux de la figure I-14 du chapitre I (figure extraite des travaux de Fleury [2]).

Les images b, e, h de la figure IV-4 montrent la présence des particules plus grandes, apparaissant au sommet des branches ; leur nombre et leur taille augmentent avec la densité de courant imposée. La présence de « grosses » particules aux sommets des branches a déjà

été constatée par Kante et al. [12] dans le cas de croissance de branches ramifiées d'étain ; les auteurs expliquent ce phénomène par la diffusion directe d'atomes de Sn dans les agrégats d'or et non pas par la nucléation de nouveaux cristaux de Sn. Selon les auteurs deux effets peuvent expliquer ce comportement : le premier effet est énergétique: la formation d'un grain SnAu est favorisée thermodynamiquement par rapport à la formation d'un grain de Sn sur Au. Le second est un effet de taille : à l'échelle nanométrique, le réseau cristallin du métal déposé est modifié par la présence de la couche d'or.

Ces résultats confirment la forte influence de l'interaction entre la paroi du canal et le métal électrocristallisé sur le pattern et la microstructure et la complexité de cette interface.

Un autre élément d'explication possible pourrait être le fait que la couche d'or oriente le champ électrique et donc la distribution de la densité de courant dans la cellule, une hypothèse proposée par Chazalviel [13]. Cela pourrait créer une zone privilégiée où le dépôt se trouve principalement et conduit à une structure plus compacte.

Pour s'affranchir de ces modifications morphologiques pouvant être causées par la présence de la couche d'or, et ne pas avoir à prendre en compte les propriétés du film de métallisation (type de métal, distribution granulométrique, épaisseur moyenne, etc.) lors de l'étude des mécanismes de formation des branches électrocristallisées, le protocole expérimental présenté chapitre II, section 5, a été utilisé par la suite.

Cette méthode basée sur la congélation et le transfert du dépôt figé permet comme le montre la figure II-6 du chapitre II de récupérer et caractériser localement le dépôt sans endommager ses branches et sans avoir d'effet de substrat et d'adhésion. Par la suite, l'accent est mis sur les phénomènes de nucléation et de croissance .

IV.3. Etude de la microstructure des branches obtenues

La méthode de récupération des branches par congélation permet de récupérer ces dernières en entier avec peu de dégâts comme le montre la figure II-6 du chapitre II. Une caractérisation locale de la structure microscopique des branches est alors réalisable, et permet de relier les caractéristiques des cristaux obtenus à l'historique de leur croissance (cette dernière étant renseignée par la visualisation optique).

Dans cette étude, l'attention s'est focalisée sur 4 points différents (voir figure IV-5 par exemple):

- i) la racine du dépôt (point reliant la branche à l'électrode) ;
- ii) le centre du tronc principal ;
- iii) le sommet d'une branche intermédiaire (qui s'est arrêtée de pousser lors de l'électrolyse)
- iv) le sommet d'une branche principale.

A noter que la partie correspondant à la racine est difficile à récupérer car elle reste attachée à l'électrode, et donc les images attribuées aux racines correspondraient plutôt aux parties des branches récupérées proche de la surface de l'électrode mais pas vraiment la racine.

Les caractérisations ont été faites pour différentes conditions opératoires, variant dans les domaines suivants :

- concentration : $0,1 \leq [M^{n+}]_{(mol/L)} \leq 0,75$
- densité de courant imposée : $20 \leq j_{(mA/cm^2)} \leq 400$
- épaisseur de la cellule : $25 \leq e_{(\mu m)} \leq 100$

La majorité des dépôts étudiés ont été obtenus à partir de solution de sulfate de cuivre. Des assemblages de cristaux, similaires aux structures de branches obtenues par Fleury [2], ont été observés à une faible densité de courant comme le montre l'exemple présenté dans la figure IV-5 de (a) à (d), pour les conditions $[CuSO_4] = 0,5 \text{ M}$, $j = 66 \text{ mA/cm}^2$ et $e = 50 \mu\text{m}$.

Ces assemblages sont flottants (non adhérents) et forment une structure en 3D, vue l'absence d'adhésion aux parois du compartiment électrolytique ; les cristaux sont présents à tous les niveaux de la branche (*fig. IV-5*), aussi bien au sommet de la branche (b), qu'au centre (c) et à la racine (d).

À une densité de courant plus élevée, de 133 mA/cm^2 (*fig. IV-5 e-h*), les branches obtenues ont une nouvelle structure qui présente des formes dendritiques : Des dendrites simples ont pu être observées (*fig. IV-5 h*), mais il est également possible d'observer des dendrites sur lesquelles des cristaux non dendritiques ont nucléé et crû (*fig. IV-5 g*).

Ces cristaux ont localement une distribution de taille globalement homogène : au sommet de la branche principale, les grains étant un peu plus petits qu'au centre de celle-ci, comme le montre le tableau 1.

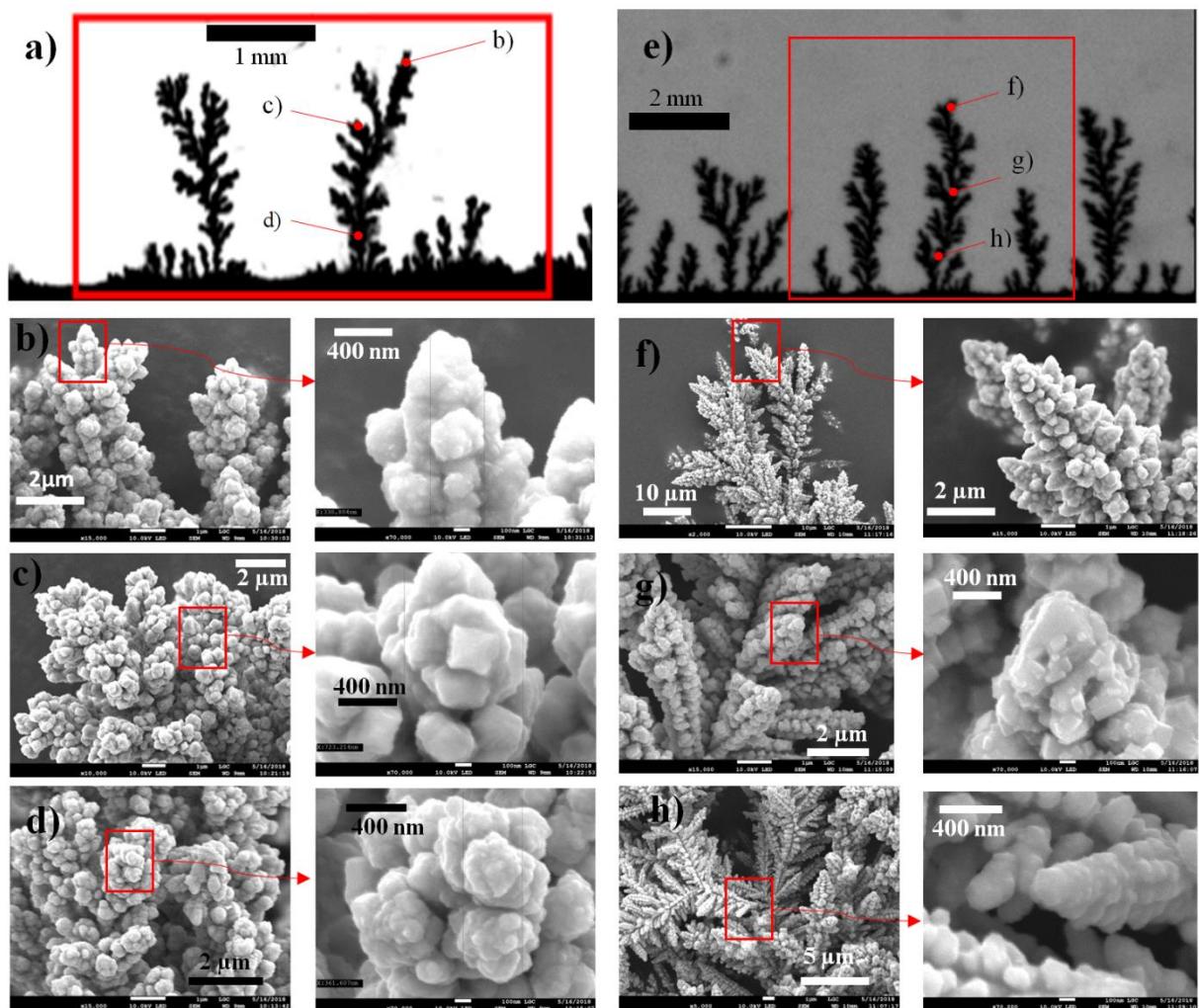


Figure IV-5: Visualisations optiques (a et e) et observations MEB (b-d et f-h) de branches de cuivre obtenues avec $[CuSO_4] = 0,5\text{ M}$ sous une densité de courant $j = 66\text{ mA/cm}^2$ en a-d et de $j = 133\text{ mA/cm}^2$ en e-h. Observations MEB localisées au sommet (b et f), au centre (c et g) et au bas (d et h) des branches considérées.

Des mesures de rayons de cristaux ont été faites d'une manière aléatoire sur 10 grains pour chaque image MEB en utilisant le logiciel FIJI. Ces mesures seront réutilisées par la suite.

Densité de courant	$j = 133 \text{ mA/cm}^2$		$j = 66 \text{ mA/cm}^2$	
	sommet	centre	sommet	centre
10 mesures aléatoires de rayons de grains	137	290	321	528
	191	297	317	438
	123	195	153	354
	205	186	195	340
	173	268	272	564
	155	139	361	429
	104	176	347	269
	117	156	319	324
	140	172	324	369
	151	201	305	493
moyenne	149,6	208	291,4	410,8
écart type	32,4	56,5	66,9	95,8

Tableau 1 : Mesures des rayons de 10 cristaux choisis aléatoirement au niveau du centre et du sommet de branches de cuivre obtenues avec : $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$, sous une densité de courant $j = 133 \text{ mA/cm}^2$ pour les deux premières colonnes et de $j = 66 \text{ mA/cm}^2$ pour les colonnes 3 et 4.

La présence des cristaux dendritiques est confirmée et renforcée à des densités de courant plus élevées (fig. IV-6). La visualisation optique du dépôt obtenue à $j = 266 \text{ mA/cm}^2$ et $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$, (fig. IV-6-a) ne montre aucune structure dendritique tout comme le cas pour la figure IV-5-e, alors que les images MEB (fig. IV-6-b, c), montrent principalement des structures dendritiques.

Seule l'image correspondant à la racine des branches (fig. IV-6-d) fait exception à ces observations, puisque elle montre des cristaux non dendritiques même à une densité de courant élevée. La formation des cristaux, observés au voisinage de la surface initiale de la cathode, est sujette à différents facteurs.

En effet, les conditions pour l'électrocristallisation à la surface de l'électrode, diffèrent de celles du front de croissance ; au cours de la phase initiale de déplétion à la surface de l'électrode, les paramètres locaux (la densité de courant, la concentration et la surtension) évoluent dans le temps. Les conditions sont telles que le régime de croissance est favorisé par rapport à celui de nucléation.

Une autre observation effectuée sur un même fragment d'une branche, est la présence de deux types de structures (non dendritique et dendritique). Ceci est représenté sur la figure IV-7, où un fragment de branche détachée, provenant de la région centrale (tronc) d'une branche principale, est observé au MEB. Les structures dendritiques sont principalement observées à la racine de ce fragment (région indiquée par le carré bleu 'a' sur la branche de la figure IV-7), tandis que l'autre extrémité de la branche est principalement composé de cristaux non dendritiques (région indiquée par le carré rouge 'b'). Ceci peut être expliqué par la diminution de la vitesse de croissance de cette branche liée à la diminution de la densité de courant locale sur cette même branche et cela au bénéfice de la croissance de la branche principale. En effet, étant donné que pour une faible densité de courant, les structures non dendritiques sont favorisées (comme observé précédemment, *fig. IV-5* et *fig. IV-6*), il y a un changement de régime de dendritique vers le non dendritique, pour cette branche latérale intermédiaire.

Cette observation implique que le changement morphologique global observé, « de non-dendritique à dendritique », lorsque la densité de courant change, se produit également localement.

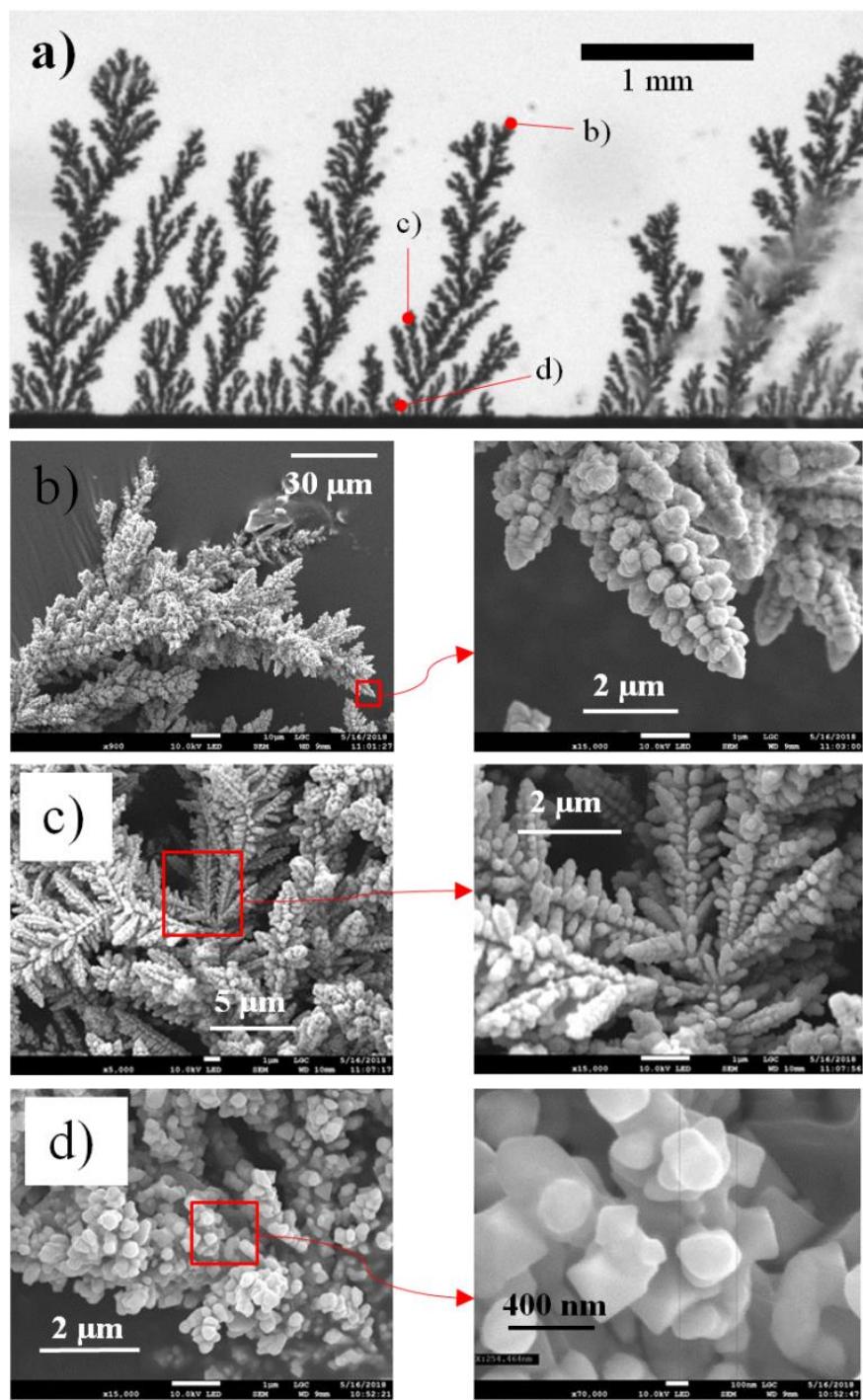


Figure IV-6: Visualisation optique (a) et observations au MEB (b-d) de branches de cuivre réalisées sous $j = 266 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$ et une épaisseur de la cellule Hèlé-Shaw $e = 50 \mu\text{m}$. Observations MEB localisées au sommet (b), au centre (c) et à la racine (d) de la branche considérée.

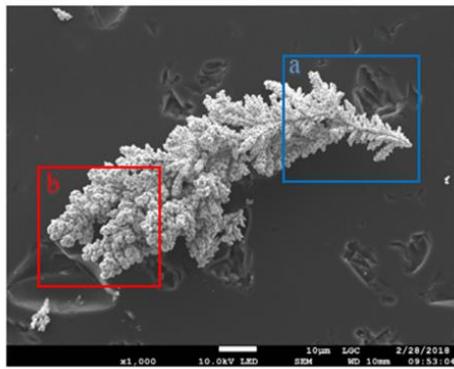


Figure IV-7 : Image MEB d'un fragment de branche détaché du tronc d'une branche principale présentant à la fois une structure dendritique à la racine (indiquée par le carré bleu 'a' à droite) et une structure non dendritique au sommet (indiquée par le carré rouge 'b' à gauche). Dépôt obtenu sous $j = 133 \text{ mA} / \text{cm}^2$ et $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$.

Afin de valider cette tendance de changement morphologique, la même expérience a été effectuée avec d'autres concentrations de la solution de sulfate de cuivre (0,25 et 0,75 M).

La figure IV-8 regroupe 6 expériences réalisées sous deux densités de courant (66 et 133 mA / cm²) et 3 concentrations de CuSO₄ (0,25, 0,5 et 0,75 M).

En partant d'une solution contenant 0,5 M de CuSO₄ soumise à $j = 66 \text{ mA} / \text{cm}^2$, on obtient le dépôt représenté à la deuxième colonne (fig. IV-8 e -h). Les images MEB montrent que le dépôt a été caractérisé comme précédemment à trois endroits différents de la branche (f: en haut, g: au centre, h: en bas). Comme indiqué dans la section précédente, le dépôt semble contenir des cristaux non dendritiques situés tout au long des branches. Les images ne montrent aucune structure dendritique du dépôt. Il en est de même pour la 3^{eme} colonne (fig. IV-8 i-l), où est présenté le dépôt obtenu pour une concentration de 0,75 M.

Inversement, pour une solution contenant 0,25 M de CuSO₄ soumise à 66 mA / cm², les images b et c de la figure IV-8 présentent des structures dendritiques et une nette modification de la forme des dendrites est visible. Elles sont plus minces, plus structurées et angulaires avec des branches uniformes. Cette observation a déjà été faite par Zik et al [14] : à densité de courant constante et élevée, la diminution de la concentration entraîne un amincissement des dendrites. La présence de dendrites est renforcée à 133 mA / cm², pour cette concentration de 0,25 M (fig. IV-8 m-p), alors qu'elle est inexistante pour la concentration de 0,75 M (fig. IV-8 u-x), dans ce dernier cas, les dendrites n'apparaissent qu'à une densité de courant supérieure à 200 mA / cm².

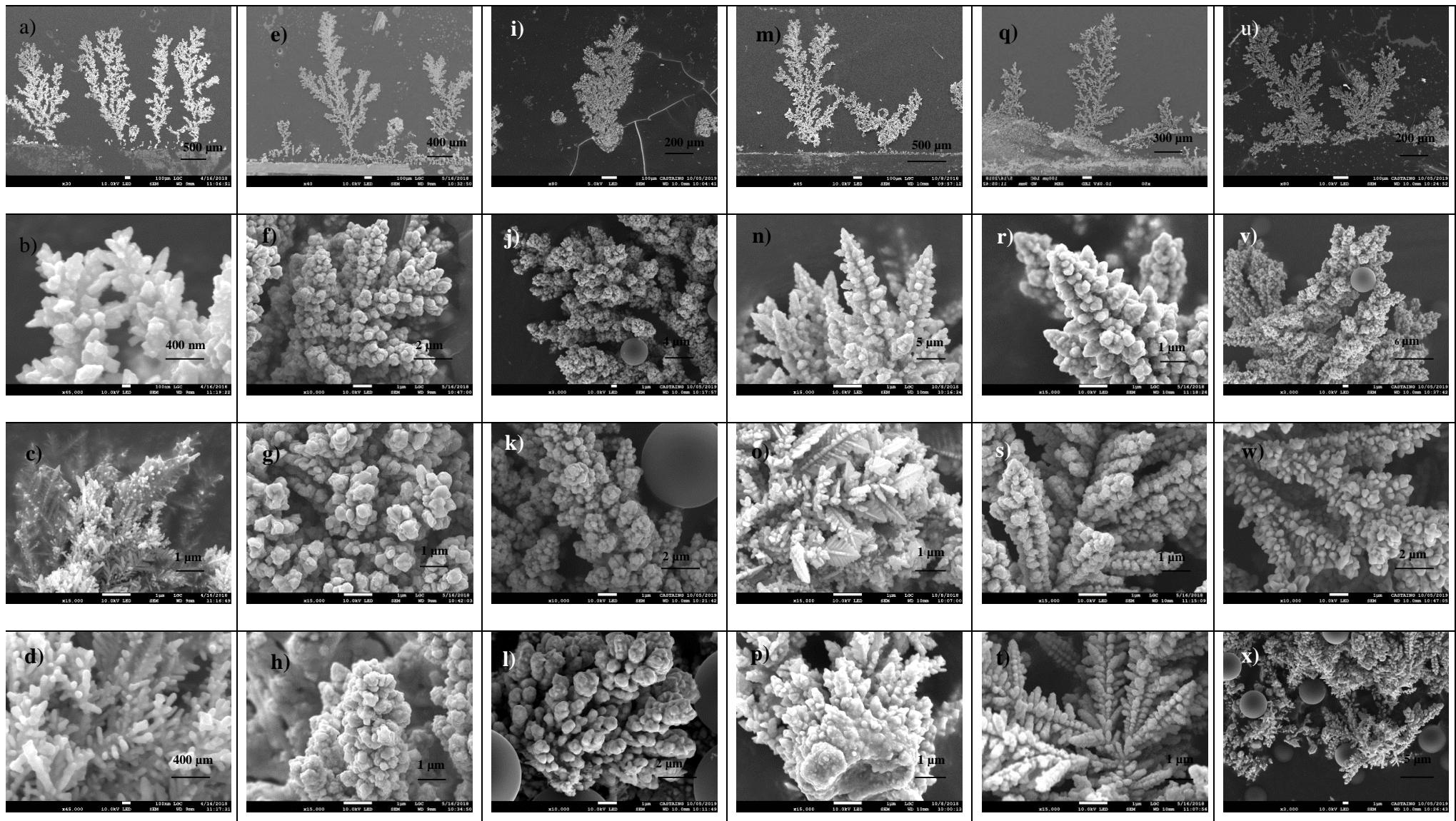


Figure IV-8 : Observations au MEB de branches de cuivre obtenues dans différentes conditions opératoires (densité de courant et concentration) et une cellule Hele-Shaw d'épaisseur 50 μm : $j = 66 \text{ mA/cm}^2$, $[CuSO_4] = 0,25 \text{ M}$ pour a, b, c et d ; $0,5 \text{ M}$ pour e, f, g et h ; et $0,75 \text{ M}$ pour i, j, k et l. 2) $j = 133 \text{ mA/cm}^2$ $[CuSO_4] = 0,25 \text{ M}$ pour m, n, o et p ; $0,5 \text{ M}$ pour q, r, s et t ; et $0,75 \text{ M}$ pour u, v, w et x. Observations localisées au sommet (b, f, j, n, r et v), au centre (c, g, k, o, s et w) et à la racine (d, h, l, p, t et x) de la branche considérée

L'effet de l'épaisseur de la cellule sur la microstructure a été étudié. La figure IV-9 présente des dépôts effectués avec différentes épaisseurs de cellule allant de 25 à 100 μm .

La concentration de CuSO_4 et la densité de courant imposée sont de 0,5 M et de 66 mA/cm^2 respectivement.

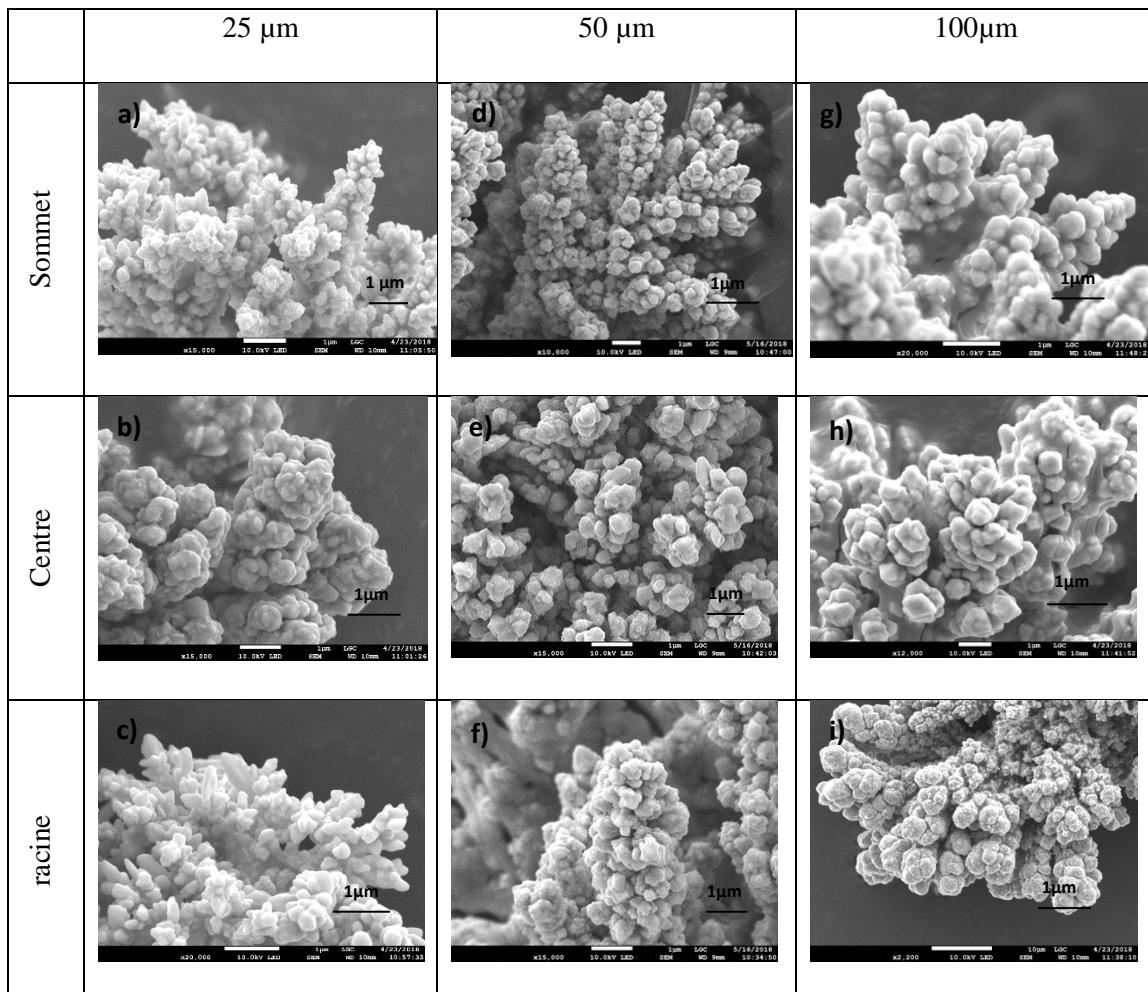


Figure IV-9: Observations au MEB de branches de cuivre obtenues à $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$ et sous une densité de courant de 66 mA/cm^2 pour différentes épaisseurs de canal électrolytique de la cellule : $e = 25 \mu\text{m}$ pour les images a, b et c ; $e = 50 \mu\text{m}$ pour les images d, e et f ; $e = 100 \mu\text{m}$ pour les images g, h et i. Les observations ont été faites : en haut de la branche pour les images a, d et g ; au centre de la branche pour les images b, e et h ; et à la racine de la branche pour les images c, f et i.

À faible densité de courant, le changement de l'épaisseur de la cellule Hele-Shaw ne semble pas affecter la morphologie. En effet, les 3 cas présentés montrent la même forme des cristaux non dendritiques, ce qui signifie que la densité de courant locale à chaque branche reste insuffisante pour générer des dendrites

Des expériences réalisées avec des densités de courant plus élevées (133 mA/cm^2) pour les 3 épaisseurs de canal testées (25/ 50/ 100 μm), ont montré que les dépôts obtenus contiennent des cristaux dendritiques et des cristaux non dendritiques. Les deux morphologies peuvent apparaître pour la même densité de courant, confirmant ainsi l'absence d'une influence majeure de l'épaisseur de la cellule Hele-Shaw sur la morphologie du dépôt.

Ces derniers résultats suggèrent que les deux paramètres clés qui régissent le changement morphologique du dépôt sont la concentration de la solution électrolytique et la densité de courant imposée. Dans ce qui suit les résultats obtenus seront analysés en prenant en compte ces deux paramètres.

Comme montré dans le Tableau 1, la taille des cristaux de cuivre non dendritiques, (assimilés au rayon du plus petit cercle entourant un cristal sur les images MEB) a été mesurée de manière aléatoire sur un nombre donné de cristaux d'au moins 10 par image. La mesure a été faite par le logiciel FIJI, en mettant en exergue le squelette de la microstructure et les angles des cristaux.

Un exemple de mesure est présenté à la figure IV-10, image (a) qui montre un dépôt obtenu à faible densité de courant (66 mA / cm^2) composé uniquement des cristaux non dendritiques. La figure IV-10-b présente un autre dépôt obtenu sous une densité de courant de 133 mA/cm^2 . La partie agrandie de cette figure IV-10-b montre des branches essentiellement dendritiques, sur lesquelles des cristaux non dendritiques sont observées ; dans ce cas, seule la taille de ces derniers cristaux est mesurée.

Il est à noter que la taille des cristaux obtenus, pour différentes concentrations et densités de courant, suit la même tendance observée par Fleury [2] : elle décroît avec la densité de courant, comme indiqué sur la figure IV-11 obtenue dans cette étude. On peut voir aussi sur la figure IV-11 et le tableau 1 que la distribution de taille des grains non dendritiques devient plus étroite (les barres d'erreurs raccourcissent) lorsque la densité de courant augmente. Ceci est probablement dû à une distribution de la densité de courant plus uniforme à cause de la diminution de la largeur de front à grande densité de courant imposée (chapitre III section III.2).

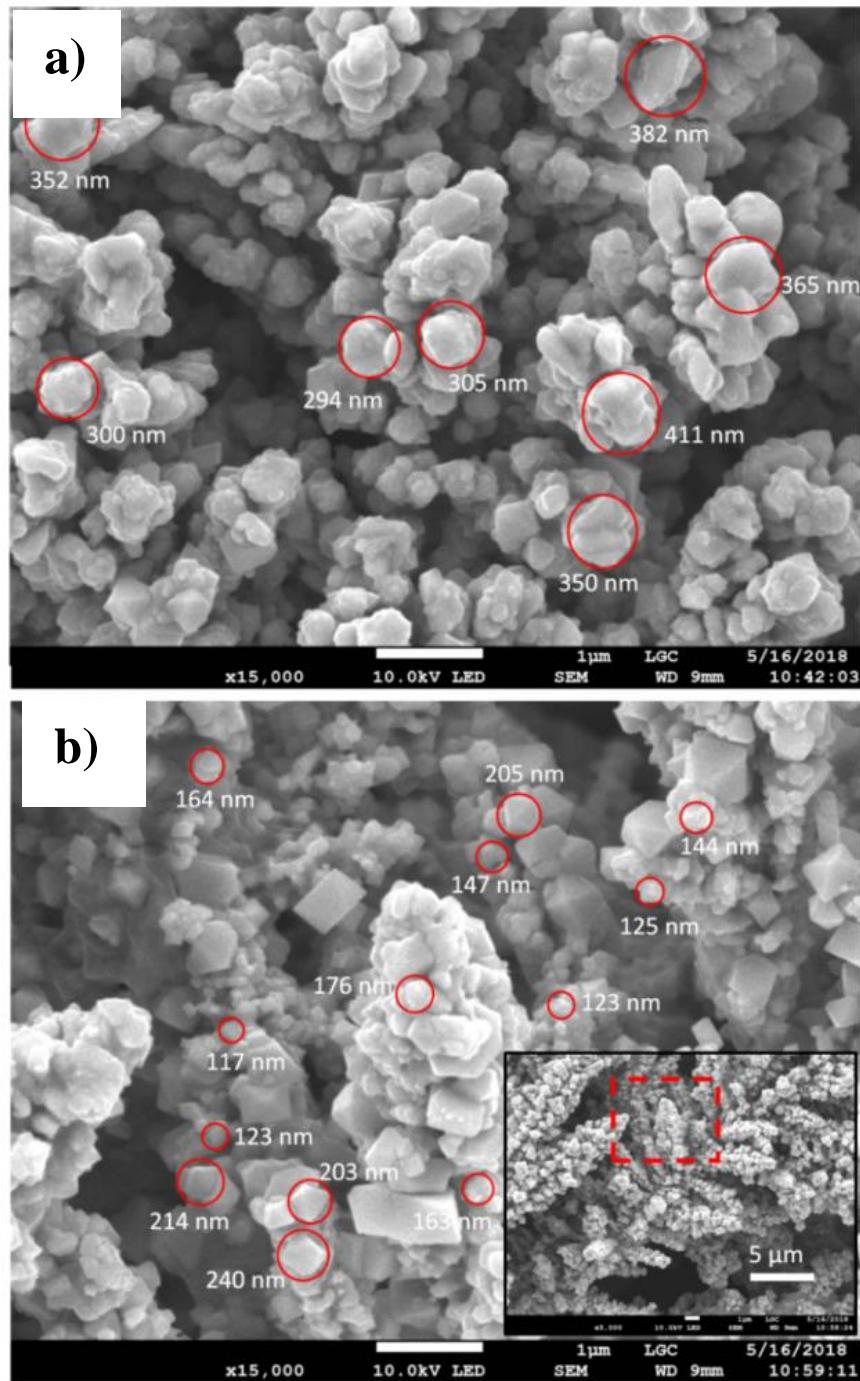


Figure IV-10 : Images MEB de deux dépôts obtenus sous deux densités de courant de $j = 66$ mA/cm^2 pour (a) et $j = 133 \text{ mA/cm}^2$ pour (b) par réduction de $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ M}$. Il est indiqué dans les images la mesure des R_g des cristaux non dendritiques, les cercles les plus petits entourant un grain sont indiqués par les cercles rouges et les rayons correspondants sont écrits en blanc; l'image b) est une vue agrandie pour mettre en évidence la présence de cristaux non dendritiques sur les dendrites (visible dans le cadre en trait pointillé rouge) pour cette densité de courant.

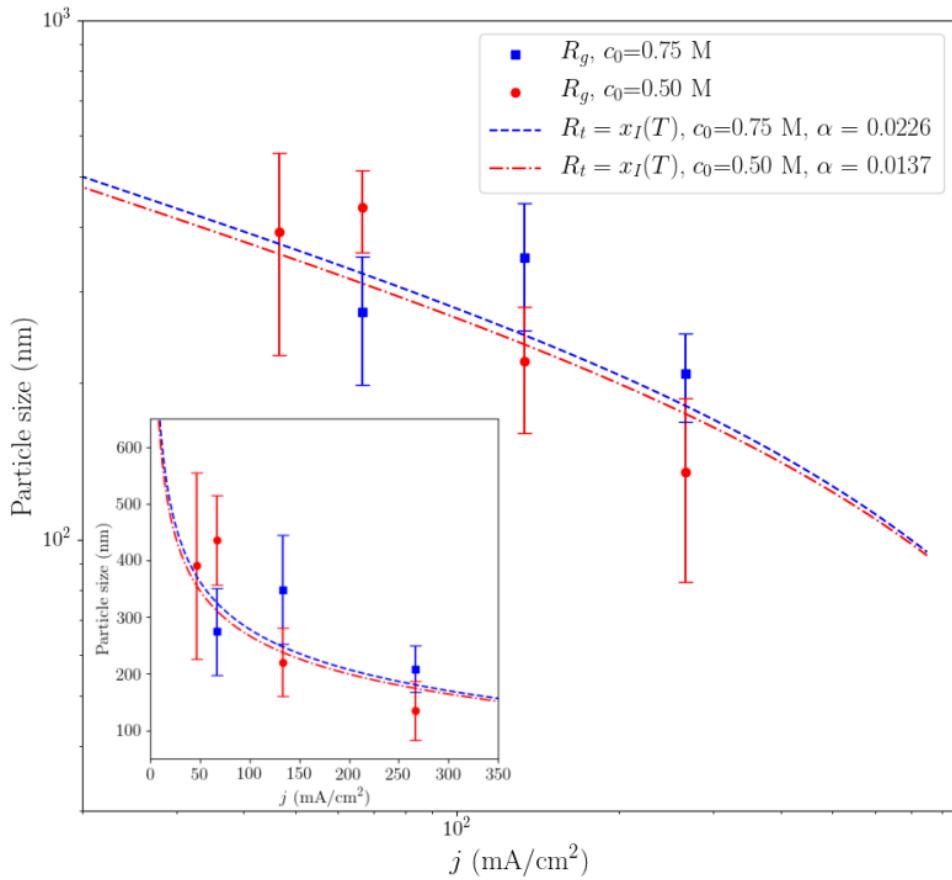


Figure IV-11: Evolution de la taille des cristaux de cuivre non dendritiques en fonction de la densité de courant j . Les points correspondent à la taille moyenne mesurée des cristaux R_g (rayon du plus petit cercle entourant le cristal sur les images MEB) pour deux concentrations de 0,75 (bleu) et 0,50 M (rouges). Les barres d'erreur correspondent à l'écart type. Les lignes représentent un ajustement des points expérimentaux (R_g, j) par $R_t = f(j, \alpha)$ où R_t est le rayon seuil marquant le début de l'instabilité de la particule en croissance et α est liée à la distribution du courant au sommet de la branche (voir section IV.4).

La visualisation des images MEB seule ne constitue pas un moyen fiable permettant 1) de consolider l'observation de la transition morphologique à l'échelle microscopique et 2) de déterminer pour une géométrie et une composition fixées, la densité de courant seuil j_c , au-dessus de laquelle des dendrites commencent à être observées dans les échantillons.

Un autre critère pouvant jouer un rôle dans la distinction de microstructure entre cristaux dendritiques et non dendritiques, est la quantification de cristaux présentant une orientation préférentielle.

Une méthode basée sur l'analyse de la transformée de Fourier a été utilisée via « le plugin Directionality du logiciel Fiji » [15], [16] ; celle-ci permet d'estimer la quantité de structures du dépôt ayant une direction donnée.

Ces orientations sont présentées sous forme d'un histogramme donnant un indicateur (relatif à la quantité de cristaux détectés) en fonction de chaque angle. L'histogramme est converti en tracé, et deux cas peuvent apparaître (fig. IV-12-a) :

- isotrope ($[CuSO_4] = 0,5$ M et $j = 66$ mA / cm^2): l'histogramme est plat (b) et présente une distribution homogène dans toutes les orientations ; la même quantité des agrégats de cristaux est présente dans toutes les directions.
- anisotrope ($[CuSO_4] = 0,5$ M et $j = 133$ mA / cm^2) : l'histogramme (c) montre un pic pour un angle correspondant à la direction privilégiée des dendrites.

Une superposition de deux tracés représentant la distribution de cristaux dans les directions privilégiées pour les deux cas est illustrée à la figure IV-12. On peut voir que dans le cas dendritique (133 mA / cm^2), un pic à $\sim 45^\circ$ indique la présence de dendrites à cet angle.

Ces tracés de distribution des cristaux dans les directions privilégiées permettent d'estimer une quantité de dendrites par le rapport entre l'écart type et la valeur moyenne d'un tracé d'orientations préférentielles données, comme cela est indiqué dans la légende de la figure IV-12.

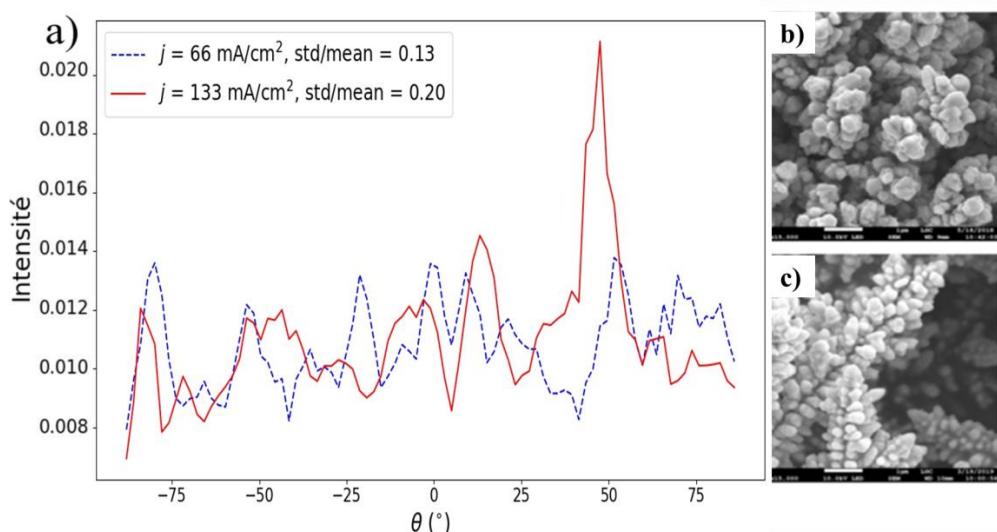


Figure IV-12: a) Tracés des orientations préférentielles des cristaux en fonction de l'orientation θ , définie par rapport au cadre de l'image, avec : $\theta = 0$ correspondant au sens 'est' et θ augmentant dans le sens contraire aux aiguilles d'une montre. Tracées obtenus pour deux densités de courant : 66 et 133 mA / cm^2 avec $[CuSO_4] = 0,5$ M. Pour chaque courbe, le

rapport entre l'écart type et la valeur moyenne (std / mean) est indiqué dans la légende ; les images MEB insérées correspondent à : 66 mA / cm² pour b) et 133 mA / cm² pour c). En a), le pic à ~ 45 ° correspond à la longue dendrite visible en c).

La quantification de la présence de dendrites, c'est-à-dire le rapport entre l'écart type et la valeur moyenne de l'histogramme de distribution des directions préférentielles, a été effectuée pour différentes concentrations et densités de courant imposées, excepté pour les dépôts obtenus à une concentration de 0,1 M (en regard à la difficulté de leur récupération et la non répétabilité du déroulement de la croissance).

Il en résulte les points de la figure IV-13 a, qui montrent une augmentation de la quantité de dendrites formés (std / moyenne) avec la densité de courant. Cette augmentation est également observée à des densités de courant plus élevées pour les concentrations de CuSO₄ supérieures à 0,5 M.

Ces données sont ajustées ensuite à l'aide d'un script Python utilisant la fonction erf et la courbe obtenue est tracée pour chaque concentration (figure IV-13-a). L'ajustement de cette fonction permet de déterminer la densité de courant critique j_c (voir légende figure IV-13) marquant l'apparition de dendrites au niveau de la microstructure de branche. Le choix de l'utilisation de la fonction erf est arbitraire et lié à l'allure de la courbe obtenue, et bien que celui-ci puisse affecter la valeur de densité de courant critique obtenue, il n'en modifie pas la tendance observée.

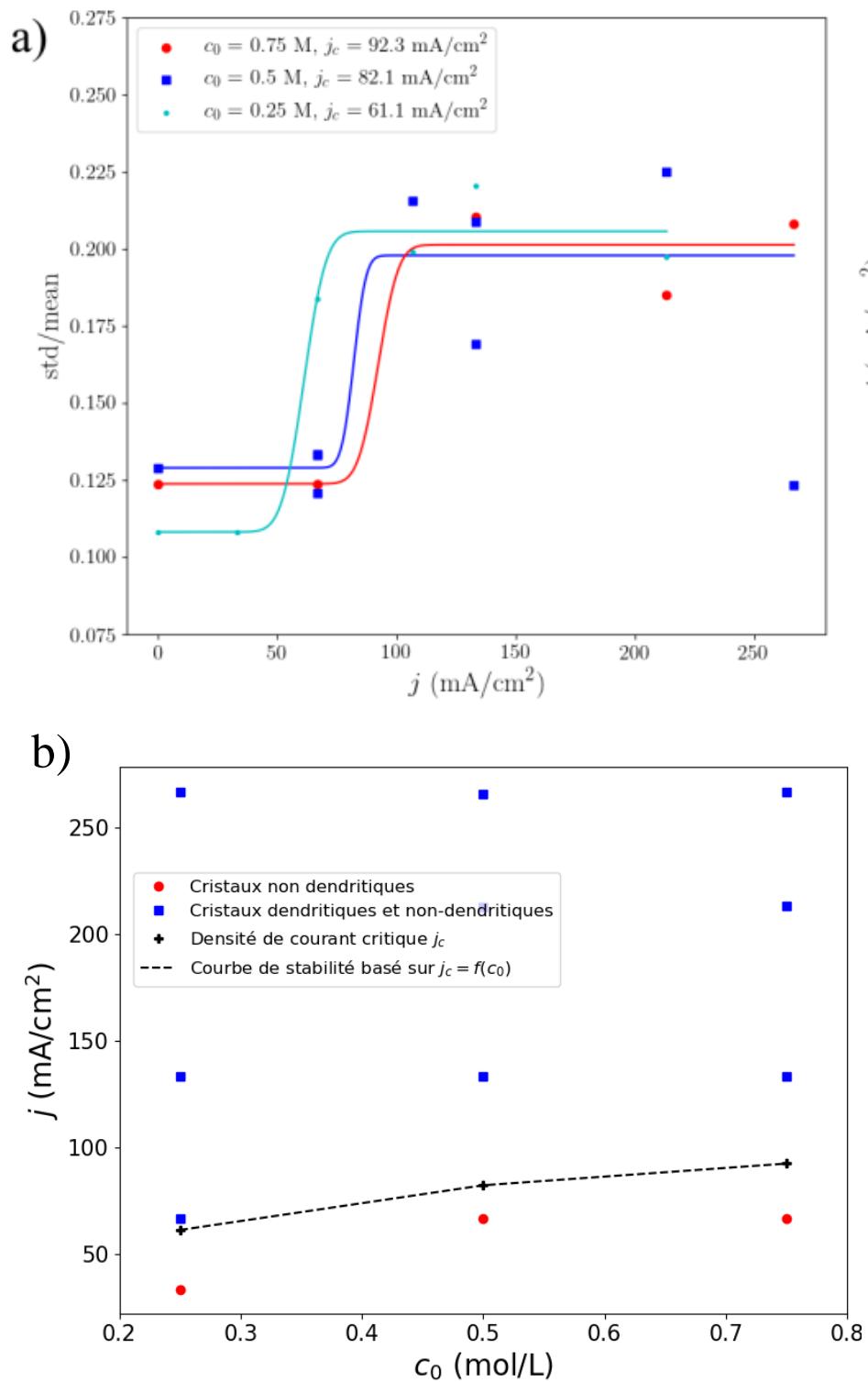


Figure IV-13: a) Evolution de la quantité de dendrites en fonction du couple de paramètres : densité de courant et concentration de CuSO_4 . b) Diagramme de stabilité de forme des cristaux constituant les branches en fonction de la densité de courant appliquée j et de la concentration c_0 .

Les valeurs des densités de courant critiques j_c obtenues par cet ajustement sont par la suite tracées en fonction de la concentration dans le diagramme de stabilité présenté à la figure IV-13b.

Ce diagramme regroupe l'ensemble des observations de morphologies « à l'échelle de la microstructure » faites sur les images MEB des différents dépôts récupérés. Les ronds remplis correspondent au cas où seuls des cristaux non dendritiques sont observés ; les carrés bleus aux cas de présence de cristaux dendritiques. Ces carrés bleus incluent aussi les cas où l'on a le régime mixte (présence de dendrites et de cristaux non dendritiques) comme observé à la figure IV-5 pour une densité de courant de 133 mA/cm^2 .

La courbe de stabilité (trait noir en pointillé), correspondant aux différents points $j_c = f(c_0)$ (croix noires) obtenus par l'ajustement sur les valeurs de la figure IV-13 a, forme une ligne séparatrice entre le régime non dendritique et un régime pour lequel les dendrites coexisteraient avec des cristaux non dendritiques. j_c augmente en fonction de la concentration de l'électrolyte.

En conclusion, la taille des cristaux (non dendritiques) constituant les branches ramifiées de cuivre, diminue avec la densité de courant appliquée j , jusqu'à atteindre une valeur seuil j_c . A partir de cette valeur critique, on a une transition morphologique et des cristaux dendritiques se forment.

Au-delà de ce j_c , la microstructure du dépôt ainsi que le mécanisme de sa croissance changent pour une concentration et épaisseur de cellule fixées:

Pour les densités de courant inférieures à j_c , sont formés des assemblages de petits cristaux, non dendritiques, résultant d'une fréquence de nucléation élevée.

En revanche pour les densités de courant supérieures à j_c , la fréquence de nucléation diminue au profit de la croissance de plus gros cristaux et cette croissance est sujette à une instabilité de forme, conduisant à la formation de dendrites.

Les raisons pour lesquelles ces transitions apparaissent sont investiguées dans ce qui suit.

Tout d'abord, le modèle de nucléation/croissance de Fleury est considéré afin d'accéder à une grandeur importante du problème, la surtension.

IV.4. Formation de la microstructure et transition morphologique

IV.4.1 Modélisation du processus de nucléation / croissance

L'interprétation et la modélisation les plus avancées de la formation de la microstructure pendant la croissance des branches, proposées par Fleury [2], considèrent une branche du dépôt comme une colonne de particules sphériques de rayon R_g telle que représentée dans la *fig. IV-14*. Ces particules doivent nucléer et croître périodiquement au sommet des branches pour assurer l'égalité entre la vitesse moyenne de croissance \bar{v}_g à la vitesse du retrait des anions v_a (chapitre I section I.3) donnée par :

$$v_a = -zF\mu_a E \quad \text{Eq.IV- 1}$$

z est la valence des anions (égale à la valence des cations dans cette étude), F la constante de Faraday, μ_a est la mobilité des anions et E le champ électrique moyen.

Cette équation peut être modifiée pour intégrer les paramètres (j, c_0), dans l'étude de la microstructure à partir de l'expression générale de la densité de courant dans l'électrolyte, en l'absence de gradients de concentration :

$$j = j_a + j_c = z^2 F^2 (\mu_a + \mu_c) c_0 E \quad \text{Eq.IV- 2}$$

μ_c est la mobilité des cations et $z = z_a = |z_c|$, $c_a = c_c = c_0$

L'équation IV-1 devient alors :

$$v_a = \frac{1 - t_c}{zF} \frac{j}{c_0} \quad \text{Eq.IV- 3}$$

La densité de courant n'est pas uniforme, elle est plus élevée à la pointe du dépôt qu'au niveau des particules situées dans la rangée juste derrière, lesquelles ne se développent plus. Cette densité de courant influence à la fois la taille des cristaux individuels et le taux de croissance moyen du front de croissance.

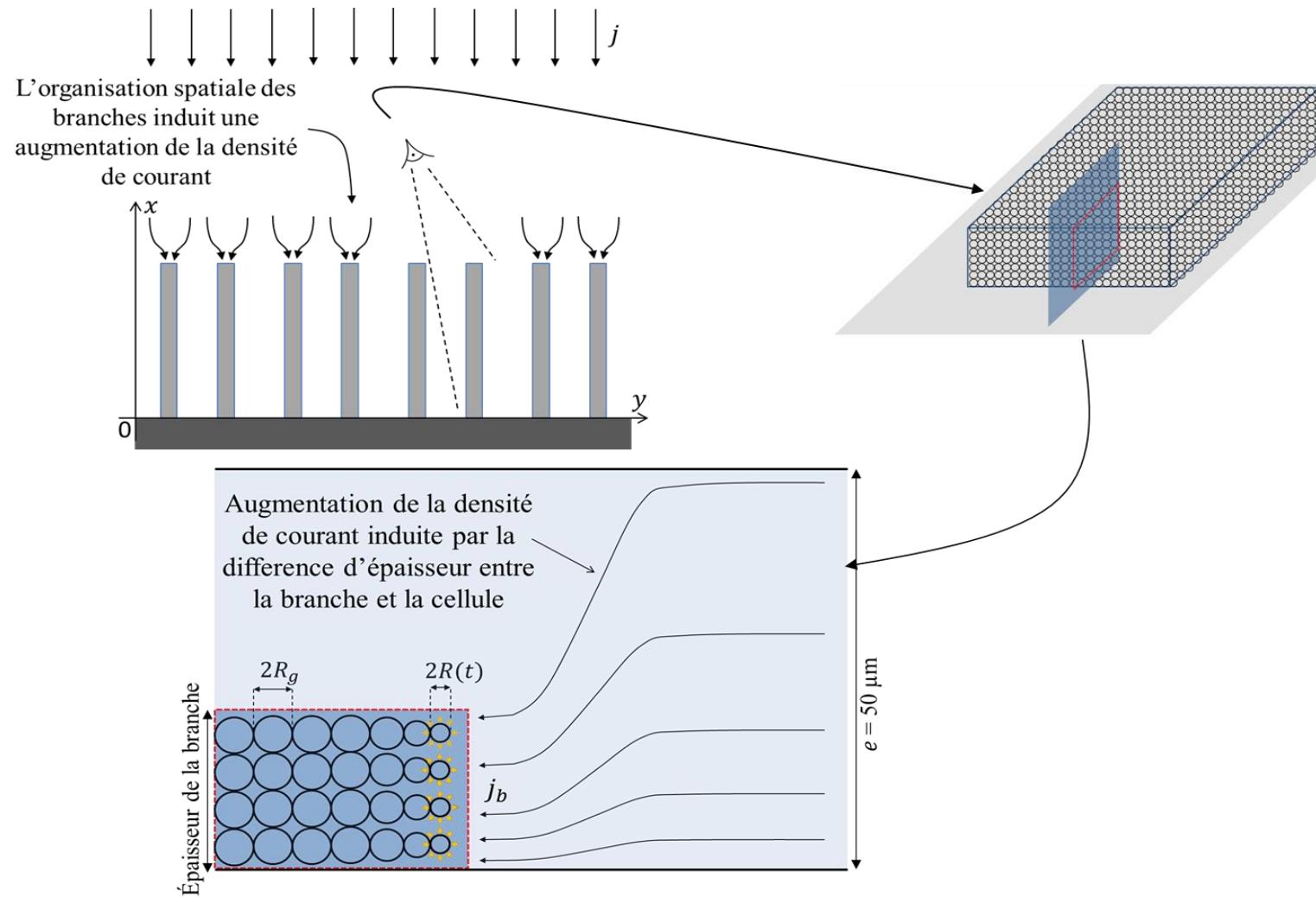


Figure IV-14: Schéma de la structure du dépôt et des branches tels que considérée dans le modèle montrant la distribution de la densité de courant sur le sommet des branches.

Dans le modèle, l'hypothèse suivante sera effectuée : étant donné que le courant entrant est réparti sur un nombre fini de cristaux au sommet de la branche (comme illustré sur la figure IV-14), une particule en croissance, située au sommet de la branche, sera soumise à une intensité de courant I_g donnée par l'équation IV-4 :

$$I_g(t) = j_g(t)(4\pi R(t)^2) = \lambda(t)j_b(4R_g^2), 0 \leq t \leq T \quad \text{Eq.IV- 4}$$

où $t = 0$ correspond à la naissance de la nouvelle particule par nucléation, T est la durée de croissance des particules, $j_g(t)$ est la densité de courant à la surface de la particule considérée dont le rayon est $R(t)$ (pour simplifier le problème, on suppose que la distribution de la densité de courant à la surface de la particule sphérique est uniforme), j_b la densité de courant supposée constante devant la branche (fig. IV-14) et $\lambda(t)$ la fraction du courant entrant utilisée pour la croissance des particules au sommet, $\lambda(t)$ est bien sûr inférieur à 1. La prédiction de la densité de courant sur une branche j_b est difficile car elle dépend localement de l'épaisseur et de la largeur de la branche ainsi que de la disposition spatiale des branches.

Comme cela a été fait dans les travaux de Fleury [17], [18], en négligeant la taille du nucléus $R(0)$ devant $R(T) = R_g$ et sans considérer un possible temps d'induction possible avant un événement de nucléation, la durée de croissance T peut être exprimée comme suit :

$$T \approx \frac{R_g}{\bar{v}_g} \quad \text{Eq.IV- 5}$$

En appliquant la loi de Faraday, l'équation IV-4 devient:

$$I_g(t) = \lambda(t)j_b(4R_g^2) = zF \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi \rho R^3 \right) \quad \text{Eq.IV- 6}$$

Où ρ est la masse volumique du métal (mol / m^3). Après l'intégration de l'équation IV-6, couplé à l'équation IV-5 et l'équation IV-4, on obtient la densité de courant à la fin de la phase de croissance $j_g(T) = (\lambda(T)/\pi)j_b$;

elle est donnée:

$$j_g(T) = \alpha \frac{1}{3} zF \rho \bar{v}_g \quad \text{Eq.IV- 7}$$

où $\alpha = \lambda(T)T / \int_0^T \lambda dt$. L'équation IV-7 montre que $j_g(T)$ est indépendante de j_b et n'est pas affectée par la disposition particulière des particules dans les branches du dépôt. Néanmoins

$j_g(T)$ reste dépendante aux paramètres géométriques étant donné que l'équation IV-7 inclut α . Mais cela devrait être négligeable, en particulier si la branche est supposée composée de nombreuses particules à la fois sur son épaisseur et sur sa largeur (*fig. IV-15*)

Ceci permet de simplifier considérablement la modélisation en obtenant un lien direct entre $j_g(T)$ et les paramètres opératoires (j, c_0) au travers de \bar{v}_g .

Comme développé précédemment dans le chapitre I section I.4, le modèle de Fleury [2] stipule que : pour qu'une nouvelle nucléation se produise, le champ électrique à la surface de la particule E_s doit dépasser un seuil critique dont la valeur précise n'est pas fournie.

La détermination de l'évolution temporelle de ce champ électrique nécessite de résoudre numériquement l'ensemble des équations couplées de Poisson, et du transport des cations et des anions [2], [13], [17], [19].

Comme alternative, nous proposons ici d'utiliser un critère basé sur la surtension plutôt que sur le champ électrique ; (l'approche demeure compatible avec le modèle initial [2]) pour déterminer l'instant d'un nouvel événement de nucléation.

Dans l'hypothèse d'une cinétique rapide (surtension d'activation ≈ 0), la surtension peut s'exprimer comme suit [20] :

$$\eta(t) = \frac{RT}{zF} \log\left(\frac{c_s^+(t)}{c_0}\right) - \frac{\gamma_{PL}V_m}{zF} K(t) \quad \text{Eq.IV- 8}$$

Où R est la constante de gaz parfaits, T la température, c_s^+ la concentration en cations à la surface de la particule, γ_{PL} est l'énergie de surface libre de l'interface entre la particule et le liquide, V_m le volume molaire et K la courbure locale de l'interface.

Pour simplifier, on suppose que c_s^+ est distribué de manière uniforme sur la surface de la particule comme pour j_g .

Le premier terme du côté droit de l'équation IV-8 correspond à la surtension de concentration et le second correspond à une correction liée à la courbure de l'interface (effet Gibbs-Thomson) :

Pour une particule sphérique de rayon R , $K = 2/R$. Si la cinétique n'est pas négligée, un potentiel d'activation $\propto \log\left(\frac{j}{j_{ex}}\right)$, où j_{ex} est la densité de courant d'échange, est ajouté.

Etant donnée la taille de la surface du grain, le courant capacitif est négligeable devant le courant faradique.

Avec ce modèle, on a un champ électrique oscillatoire [2] comme le montre la figure IV-15 du chapitre I. Les particules situées en haut croissent lentement pendant une période T correspondant au temps de recouvrement de la charge d'espace et au temps de retrait des anions $T = R_g/v_g$

Du fait de ce caractère périodique, on a $\eta(0) = \eta(T) = \eta_0$ cela conduit à:

$$\eta_0 \approx -\frac{2\gamma_{PL}V_m}{zFR(0)} \approx \frac{RT}{zF} \log\left(\frac{c_s^+(T)}{c_0}\right) \quad \text{Eq.IV- 9}$$

La concentration en surface à la fin de la phase de croissance de la particule $c_s^+(T)$ peut être estimée à partir de la détermination de l'épaisseur de la région de charge d'espace à cet instant $x_l(T)$ en utilisant la théorie stationnaire de Chazalviel [13] .

Les transferts de masse par diffusion et migration sont considérés comme quasi-stationnaires. En effet, le temps caractéristique de la diffusion $T_d = x_l(T)^2/D_c$ est très faible devant T ; pour les densités de courant étudiées, T varie entre [0,00125 ; 0,5 s], en assimilant $x_l(T)$ à la taille des grains mesurée expérimentalement à la transition (voir section IV.4.3), on obtient $T_d \approx 10^{-5}$ s $\ll T$.

De même pour le temps caractéristique relatif à la migration T_m , en partant du modèle de Chazalviel [13] et en considérant E_s le potentiel électrique à la surface de grain ($\approx \delta V/x_l(T) \approx 1V/x_l(T)$, voir Eq.IV-12), on obtient $T_m = x_l(T)/(zF|E_s|D_c/(RT))$ et on trouve que T_m/T est inférieur à 2%.

Le problème du transport, est considéré à une dimension (de manière similaire au cas d'un front plat qui avance à vitesse constante sous l'action d'une densité de courant constante [17], [21]), comme dans le cas du modèle de Fleury [2] et Chazalviel [13]. La même démarche que dans ces derniers travaux est utilisée pour la prédition i) de l'épaisseur de la région de charge d'espace $x_l(T)$, ii) de la concentration en surface de cations $c_s^+(T)$, et iii) du potentiel électrique de surface $\phi_s(T)$:

$$x_l(T) = \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} \delta V^{2/3} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 zF \mu_c}{2j_g(T)}\right)^{1/3} \quad \text{Eq.IV- 10}$$

$$c_s^+(T) = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2(zF)^3 \mu_c} \frac{j_g(T)}{x_l(T)} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.IV- 11}$$

$$, \quad \phi_s(T) = \phi(R(T) + x_l(T)) - \frac{2}{3} \left(\frac{2j_g(T)}{\varepsilon \varepsilon_0 (zF) \mu_c} \right)^{1/2} x_l(T)^{3/2} \quad \text{Eq.IV- 12}$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, ε la permittivité relative, μ_c la mobilité électrique des cations, δV est la chute de potentiel dans la région de charge d'espace ($(\delta V = \phi(R(T) + x_l(T)) - \phi_s(T))$ et ϕ le potentiel électrique.

Dans les résultats présentés à l'annexe, il est montré que δV dépend légèrement de j et de c_0 tout en restant autour de 1 V pour chaque cas, comme cela a été montré précédemment [22]. Cette dépendance est prise en compte à l'aide de fonctions exponentielles, voir annexe.

Les données obtenues des équations IV-3, IV-7, IV-8, IV-9, IV-10 et IV-11, en supposant que $\alpha = 1$, permettent d'estimer η_0 et $R(0)$ pour chaque couple $[j, c_0]$.

Les résultats sont présentés dans la figure IV-15 qui montre l'évolution de la surtension η_0 en fonction de la densité de courant j pour trois concentrations de c_0 : 0,25, 0,5 et 0,75M.

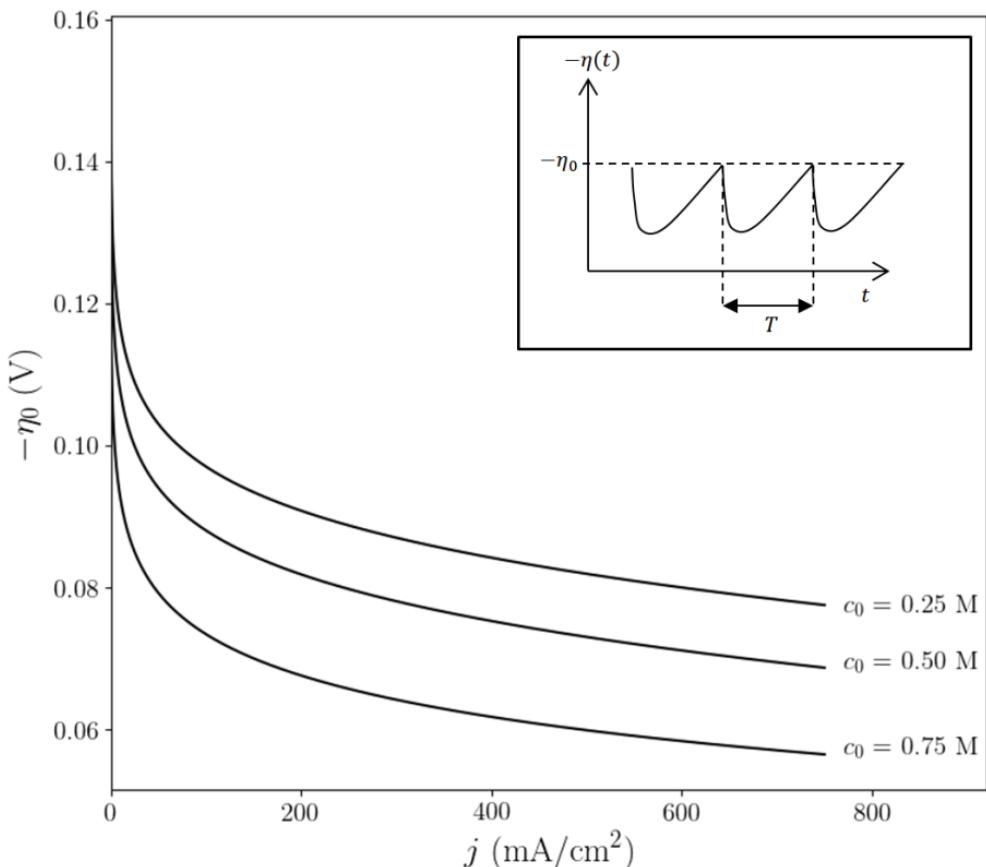


Figure IV-15 : Evolution de la surtension à la fin de la phase de croissance $-\eta_0$ en fonction de la densité de courant j pour trois concentrations c_0 , avec $\alpha = 1$, $\varepsilon = 78,54$, $\mu_c = 1,846 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s/J}$, $t_c = 0,393 \text{ s}$ et

δV	$0,796 \text{ V}$	$0,876 \exp(-j/1138,417)$	$0,986 \exp(-j/1062,589)$
c_0	$0,25 \text{ M}$	$0,5 \text{ M}$	$0,75 \text{ M}$

Voir l'annexe pour les détails du calcul. L'image insérée est une représentation schématique du signal temporel de la surtension $\eta(t)$.

La figure IV-15 montre que, contrairement aux situations électrochimiques habituelles, la surtension $|\eta_0|$ diminue lorsque la densité de courant appliquée augmente. Ceci est la conséquence directe de la formation de la région de charge d'espace, dans laquelle la concentration en cations augmente lorsque le courant augmente.

Dans ce cas, la surtension décroît d'abord rapidement, à des temps courts de la croissance, du fait d'un développement limité d'une région de charge d'espace par la croissance rapide. Ensuite, lorsque la particule grossit plus lentement, l'appauvrissement en cations induit la croissance de la région de charge d'espace et l'augmentation de $|\eta|$.

IV.4.2. Analyse de la stabilité de forme d'une particule en croissance au sommet d'une branche

L'analyse de la stabilité de forme, proposée dans le cas de la croissance de branches ramifiées électrocrystallisées, dérive du modèle standard de la théorie de la stabilité de forme de Mullins & Sekerka [23] ; dans leurs travaux, les auteurs introduisent une perturbation dans la forme de la particule en croissance (soumise à une limitation de diffusion) et en déterminent si cette perturbation va croître ou être amortie. Leur modèle est basé sur 2 principales approximations :

- (1) le matériau de la particule est considéré isotrope, les éventuels facteurs cristallographiques tels que l'anisotropie (sous ses différentes formes) ne sont pas considérés,
- (2) La cinétique du processus est très rapide, c'est le transport de matière (ici uniquement la diffusion) qui fixe le taux de croissance.

Mullins et Sekerka ont montré avec leur analyse que l'instabilité de forme apparaît lorsque la taille des particules dépasse une taille critique. Cette taille critique diminue avec la sursaturation et donc avec le taux de croissance de la particule. En effet, la sphère est stable au-dessous d'un rayon critique R_c , correspondant à environ sept fois le rayon obtenu par la théorie de la nucléation. Cette même sphère est instable au-dessus de R_c .

La première approximation est justifiée par le fait que l'anisotropie entraîne des modifications de stabilité et par suite de la forme de la particule obtenue [24]. En effet, selon les travaux de Golovin [25], le seuil de l'instabilité dépendrait de la direction de la croissance des cristaux et des coefficients d'anisotropie. Néanmoins, dans la limite d'une faible anisotropie de l'énergie de surface (empêchant la formation de facettes), un seuil toujours positif est obtenu par analyse de stabilité linéaire [25]. Cela montre que, dans ce cas, un régime de croissance stable devrait exister pour une force motrice faible (sursaturation).

Pour pouvoir décrire la transition de forme observée, deux hypothèses simplificatrices sont émises :

- la cinétique électrochimique est rapide
- L'énergie de surface du cuivre présente une faible anisotropie

Cette deuxième hypothèse sera rediscutée dans la section « IV.5. Etude de l'influence du type de métal. ».

Le modèle considère une particule de métal initialement sphérique isotrope (1^{ière} approximation) en croissance, sous l'action d'une polarisation cathodique, dans une solution stagnante d'un électrolyte binaire du même métal. Même s'il y a diffusion et migration d'ions, le problème de transport peut être réduit à un simple processus de diffusion [26], [27] et chapitre I).

Par souci de simplicité, la présence de particules voisines n'est pas prise en compte (ceci est valable tant que $R \ll R_g$) ainsi que la particule précédente sur laquelle la particule a nucléé et se développe.

La concentration en électrolyte, à la surface de la particule c_s , dépend alors de la surtension η et de la courbure locale K selon l'équation IV-13 (après linéarisation en supposant une valeur faible de K):

$$c_s = c_{sf}(1 + \Gamma K)$$

Eq.IV- 13

Où $c_{sf} = c_0 \exp\left(\frac{zF}{RT}\eta\right)$ est la concentration d'équilibre de l'électrolyte à la surface de particule supposée plate et $\Gamma = \frac{\gamma_{PL}V_m}{RT}$ la longueur capillaire. La conservation de l'espèce déposée à la surface des particules conduit à:

$$v\rho = \frac{D}{1 - t_c} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_s} + \frac{v}{1 - t_c} c \Big|_{r_s} \quad \text{Eq.IV- 14}$$

où c est le champ de concentration en électrolyte, r est la coordonnée radiale, r_s la coordonnée radiale d'un point de la surface de la particule et $v = dr_s/dt$ la vitesse normale de la surface.

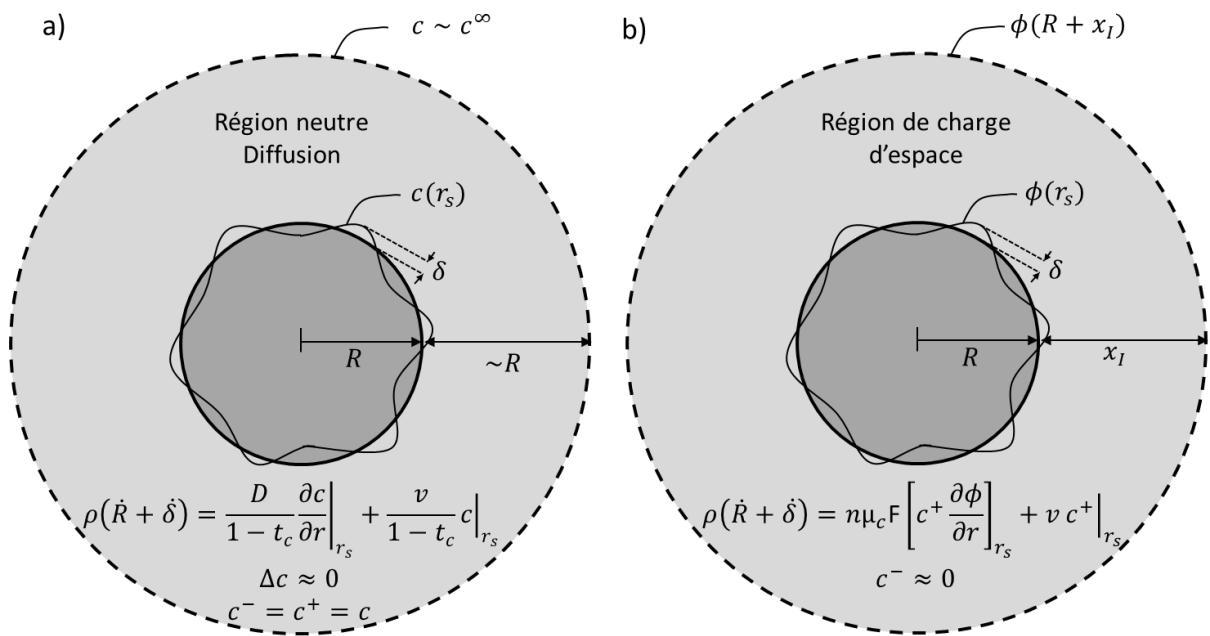


Figure IV-16: Schéma d'une particule sphérique (gris foncé), entourée d'une région neutre et où le transport est assuré par diffusion (a) ou d'une région de charge d'espace (b), et soumise à des instabilités de forme, durant sa croissance électrochimique, dont l'amplitude est δ (t).

Des instabilités de forme sphérique sont introduites de manière simplifiée, $r_s \equiv R + \delta$ (fig. IV-16) et l'objectif est de déterminer à partir de quel rayon de particule, le taux d'amplification $\dot{\delta}/\delta$ devient positif.

Le gradient de concentration à la surface des particules est estimé à partir de :

$$(c(R + \delta) - c(r_s))/(R - \delta) \text{ avec } c(R + \delta) \approx c_0 \text{ et } c(r_s) = c_s.$$

En fixant $K = 2/R + \delta/R^2$ au premier ordre en δ , et en combinant les équations IV-13 et IV-14, on obtient:

$$\dot{R} + \dot{\delta} = \frac{D}{\rho(1 - t_c) - c_R} \left[\frac{c_0 - c_R}{R} + \frac{\delta}{R} \left(\frac{c_0 - c_{sf}}{R} - 3 \frac{c_{sf}\Gamma}{R^2} \right) \right] \quad \text{Eq.IV- 15}$$

où $c_R = c_{sf}(1 + 2\Gamma/R)$. Le rayon critique R_c , à partir duquel le facteur de δ devient positif dans l'équation IV-15, est défini par:

$$R_c = 3\Gamma \frac{c_{sf}}{c_0 - c_{sf}} \quad \text{Eq.IV- 16}$$

En comparant avec l'équation du rayon critique obtenue par Mullins et Sekerka [23]

$(R_c = 14\Gamma \frac{c_s}{c_0 - c_s})$, le facteur numérique est différent. Ceci est dû à la réalisation, dans leurs travaux, d'une dérivation plus rigoureuse en prenant en compte les modes de déformation et les solutions exactes de l'équation de Laplace.

Tout comme Mullins et Sekerka [23], nous considérons que le seuil de rayon R_t , à partir duquel les distorsions croient plus rapidement que l'expansion moyenne des particules, est obtenu pour $(\dot{\delta}/\delta)/(\dot{R}/R) > 1$. Cependant, dans la présente étude, la dernière inégalité ($R > R_c$) remplissait déjà la condition de croissance de distorsion et nous définissons donc $R_t = R_c$ au lieu de l'équation originale [23] $R_t = 3R_c$.

Cette valeur de R_t change pendant la croissance de la particule étant donné sa dépendance à η . Cela complique la détermination de l'évolution de sa valeur étant donné que le calcul de l'évolution temporelle de η n'est pas simple. Néanmoins, la forme de la courbe de $R_t(t)$ peut être prédite puisque la variation de $\eta(t)$ sur un cycle de croissance (fig. IV-15) est connue.

La valeur minimale de R_t est trouvée à $t = 0$ et $t = T$. Cette valeur minimale pourrait être estimée, à $t = T$, en utilisant la théorie développée dans la sous-section précédente (équation IV-7, IV-9, IV-10 et IV-11). Cette valeur représente la limite inférieure au-dessus de laquelle la particule est instable. $R_t(T)$ est déterminé pour différentes conditions opératoires.

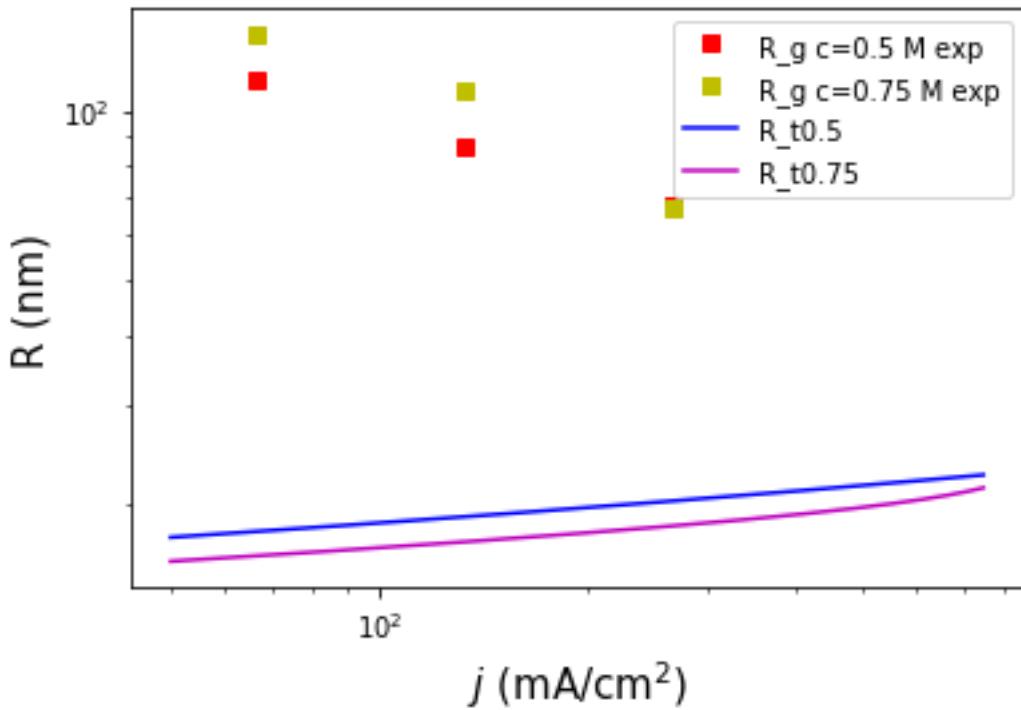


Figure IV-17 : Evolution de différents rayons (voir légende et ci-dessous) avec la densité de courant : taille du cristal expérimental R_g (rayon du plus petit cercle autour des particules observées par MEB) carré rouge remplie pour $c_0 = 0,5\text{ M}$ et carré jaune remplie pour $c_0 = 0,75\text{ M}$ et rayon de seuil pour l'apparition de l'instabilité de forme R_t (théorie de Mullins-Sekerka adaptée au cas électrochimique) trait violet pour $c_0 = 0,5\text{ M}$ et trait bleu pour $c_0 = 0,75$

Contrairement aux mesures expérimentales du rayon de particules, qui diminue avec j , le rayon seuil R_t (T) augmente avec j puisque η_0 (valeur algébrique) lui-même augmente avec j (fig. IV-17). Ceci suggère que les particules sont davantage stabilisées à des densités de courant élevées. En outre $R_t(T)$ diminue avec la concentration c_0 et cette tendance n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux

Ces différences observées lorsque la densité de courant augmente ou que c_0 diminue, suggèrent que soit le modèle de Fleury, soit l'analyse de stabilité de forme standard (croissance limitée par diffusion), soit les deux, sont inadaptés pour décrire l'apparition de dendrites, au niveau de la microstructure.

Les sections suivantes sont consacrées à l'élucidation des causes de l'apparition de la microstructure dendritique ; pour cela l'effet de 2 paramètres indiqués ci-dessous et non considérées précédemment, sera pris en compte:

- la présence d'une couche de charge d'espace autour d'une particule en croissance qui pourrait modifier les conditions de stabilité (rayon de seuil) prédictes par la version électrochimique de la théorie de Mullins-Sekerka
- la prise en compte d'un temps d'induction τ avant un nouvel événement de nucléation.

IV.4.3. Rôle de la charge d'espace sur la stabilité de forme d'une particule en croissance au sommet d'une branche

Dans le cas de prise en compte d'une région de charge d'espace au cours de la croissance d'une particule au sommet d'une branche telle que représentée sur la figure IV-16-b, le processus ne peut plus être considéré comme limité par la diffusion car la concentration en anions dans cette région est négligeable et le flux de diffusion est bien inférieur au flux de migration des cations [13] (voir chapitre I section I.3).

Par conséquent, la conservation de l'espèce déposée à la surface de la particule conduit dans ce cas à :

$$v\rho = z\mu_c F \left[c^+ \frac{\partial \phi}{\partial r} \right]_{r_s} + v c^+|_{r_s} \quad \text{Eq.IV- 17}$$

Où c^+ est le champ de concentration des cations. La concentration en surface des cations $c^+(r_s)$ est donnée par :

$$c^+(r_s) = c_s^+ = c_{sf}(1 + \Gamma K) \quad \text{Eq.IV- 18}$$

Par analogie avec le problème de diffusion, le gradient du potentiel électrique à la surface de la particule est approximé par $\approx (\phi(R + x_l) - \phi(r_s))/(x_l - \delta)$ (Fig. IV-16b) où $\phi(r_s) = \phi_s$.

Nous effectuons la même démarche pour l'estimation des paramètres que dans le cas précédent en prenant en considération à chaque fois $t=T$.

L'influence des déformations de forme sur $\phi_s(T)$ est prise en compte en considérant sa dépendance à $c_s^+(T)$. En combinant les équations IV-10, IV-11, IV-12 et IV-18 (évalués à $t = T$), on obtient :

$$\phi_s(T) = \phi(R + x_l(T)) - \delta V \left(1 - 3\Gamma \left(\frac{2}{R} + \frac{\delta}{R^2} \right) \right) \quad \text{Eq.IV- 19}$$

L'implication des deux champs (potentiel électrique et concentration) est spécifique à ce cas d'étude. La croissance d'une déformation tend à réduire le gradient du champ électrique et augmenter la concentration en cations. Ceci conduit à un effet antagoniste sur l'amplification ou la réduction de la déformation. (Eq.IV 1).

En combinant les équations IV-17, IV-18 et IV-19, on obtient la relation suivante:

$$\dot{R} + \dot{\delta} = \frac{z\mu_c F}{\rho - c_R} \left[c_{sf} \frac{\delta V}{x_I(T)} \left(1 - 4 \frac{\Gamma}{R} \right) + \frac{\delta}{x_I(T)} \left(c_{sf} \frac{\delta V}{x_I(T)} \left(1 - 4 \frac{\Gamma}{R} \right) - 2\Gamma \frac{c_{sf} \delta V}{R^2} \right) \right] \quad \text{Eq.IV- 20}$$

Pour notre cas, 2Γ (≈ 10 nm) est négligeable devant $x_I(T)$ (> 190 nm) et sous cette condition, le rayon critique R_c (à partir duquel le facteur de δ dans l'équation IV-20 devient positif) est égal à :

$$R_c = \sqrt{2\Gamma x_I(T)} \quad \text{Eq.IV- 21}$$

Pour le rayon de seuil R_t (à partir duquel les distorsions croient plus rapidement que l'expansion des particules), nous obtenons l'expression simple suivante:

$$R_t = x_I(T) \quad \text{Eq.IV- 22}$$

On obtient que R_t est équivalent à l'épaisseur de la couche de charge d'espace $x_I(T)$. Puisque $x_I(T)$ diminue avec la densité de courant (équation IV-10), le nouveau résultat obtenu pour R_t montre la même tendance que dans les expériences.

Ceci est présenté à la figure IV-18 où R_t et R_g sont tracés en fonction de j .

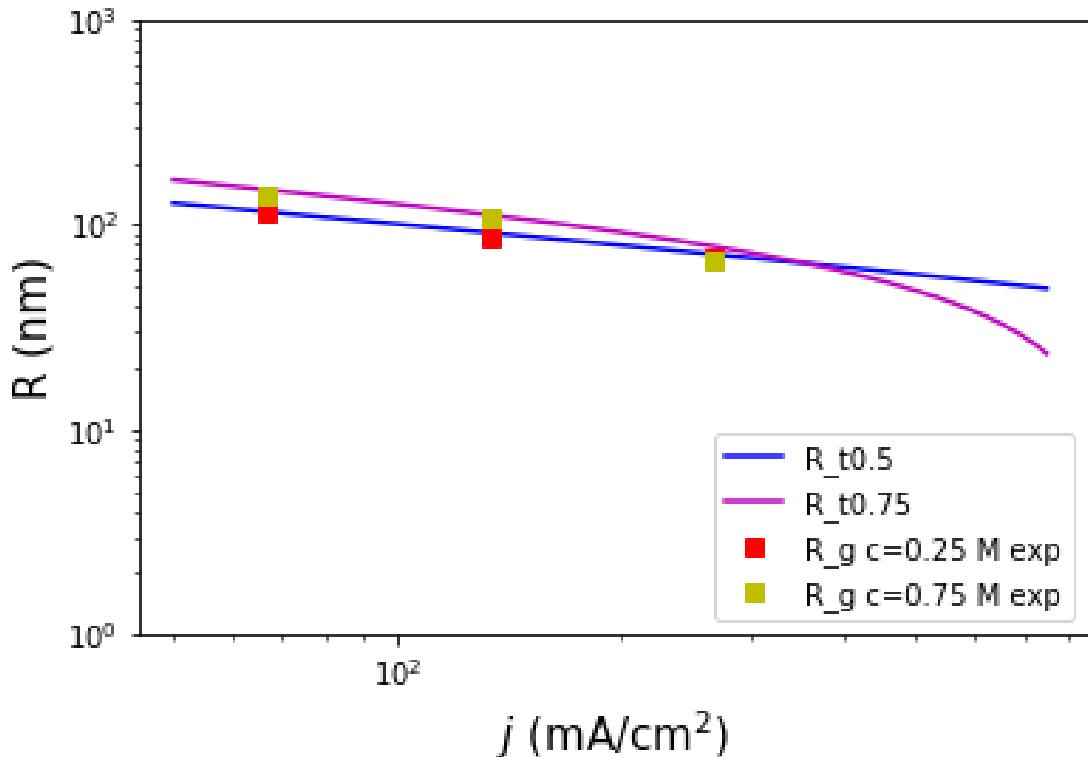


Figure IV-18 : Evolution du rayon critique pour l'apparition de la croissance dendritique R_t en fonction de la densité de courant appliquée j pour deux concentrations. Les calculs prennent en compte : i) la zone de charge d'espace, ii) la taille du cristal expérimentale $R_g \cdot \mu_c = 4.10 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{mol/s/J}$ et $\lambda = 0.02$, iii) la dépendance de j et c_0 à δV , comme décrite dans l'annexe.

Le paramètre α (équation IV-7), relatif à la distribution du courant au sommet d'une branche, est déterminé en ajustant la courbe théorique $R_t = f(j, \alpha)$ aux données expérimentales. Les valeurs maximales obtenues, $\alpha = 0,0226$ pour $c_0 = 0,75 \text{ M}$ et $\alpha = 0,0137$ pour $c_0 = 0,5 \text{ M}$, montrent qu'à la fin de la croissance des particules, seule une petite fraction $\lambda(T)$ du courant ($\alpha = \lambda(T)T / \int_0^T \lambda dt$) est utilisé par rapport à la fraction moyenne $\bar{\lambda}(T) = \int_0^T \lambda dt / T$. Ceci suggère, comme on pouvait s'y attendre, une distribution du courant, sur plusieurs couches de particules, au sommet des branches.

IV.4.4. Effet de la présence d'un temps d'induction avant chaque nucléation

Les différentes études qui concernent l'électrocristallisation s'accordent sur l'existence d'un temps d'induction τ avant chaque évènement de nucléation [28]–[32]. Ce temps d'induction correspond au temps nécessaire pour obtenir un flux de nucléation stationnaire à partir d'une situation d'équilibre initial et dépend de différents paramètres.

Dans le modèle de Fleury, ce temps d'induction n'est pas pris en compte ; un nouvel événement de nucléation apparaît dès que la valeur seuil du champ électrique est atteinte. Ceci peut modifier la modélisation de la cinétique de nucléation.

Dans les travaux précédents [32]–[34], la nucléation est modélisée en considérant que la distribution transitoire des nucleus suit l'équation de Fokker-Planck. Dans ce cas, le temps d'induction τ pourrait être exprimé pour une électrocristallisation conduite en régime potentiostatique par l'équation IV-23 [28], [31], [35] :

$$\tau \approx \frac{kT\gamma_{PL}}{zej_{ex}\eta^2} \quad \text{Eq.IV- 23}$$

Où k est la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron.

Cette équation n'est pas applicable en l'état à notre situation où une densité de courant est imposée au lieu de la surtension, de plus, aucune charge d'espace n'est prise en compte.

Pour simplifier, comme effectué précédemment, on assimile η à η_0 , ceci permet d'obtenir une échelle de temps pour τ et de renseigner sur sa tendance avec les différents paramètres.

Sachant que la vitesse moyenne d'avancée des branches \bar{v}_g est indépendante des mécanismes de nucléation/ croissance (Équation IV-3), la prise en compte du temps d'induction induit un temps de croissance plus long $T + \tau$ associé à une particule plus grosse à la fin d'un cycle de croissance que celle sans considération du temps d'induction ($R_g(T + \tau) > R_g(T)$) pour respecter $\bar{v}_g = R_g(T + \tau)/(T + \tau)$. Ceci implique une densité j_g plus élevée, obtenue par un rétrécissement de la distribution du courant au sommet de la branche, par l'augmentation de la fraction du courant entrant pour la croissance des particules de la première couche au sommet de la branche ($\lambda(t)$).

Ce qui conduit à une couche de charge d'espace plus mince et par conséquent un rayon de seuil inférieur R_t plus faible et donc le seuil de stabilité plus faible. De ce fait, les déformations de forme apparaissent aisément pour une densité de courant plus petite.

De plus, $|\eta_0|$ diminue avec j et donc τ augmente avec j (équation IV-23) [31]. De ce fait, R_t diminuera encore plus rapidement si un effet de retard de nucléation est pris en compte. De même, τ est indirectement dépendant à la concentration étant donné que la densité de courant d'échange j_{ex} est proportionnelle à $c_0^{(1-\alpha_c)}$ [20].

Cette dépendance reste assez faible puisque τ est proportionnel à : $1/[c_0^{(1-\alpha_c)}(\log(c_0) - cte)^2]$ en négligeant la faible dépendance de δV avec c_0 pour l'obtention de η_0^2 (annexe). Même si cela est faiblement impactant, cela montre que τ diminue avec c_0 et donc R_t augmente avec c_0 . Ceci conduit à une situation plus stable lorsque c_0 est augmenté, comme observé expérimentalement sur notre diagramme de transition morphologique.

La présence du temps d'induction retardant la nucléation et la prise en compte de la charge d'espace, sur la condition de stabilité de forme, induisent la même tendance que celle observée dans les résultats expérimentaux pour le cuivre.

La variation de R_t en fonction de j et c_0 est la même que celle des rayons mesurés. De même, un début plus facile de déformations de forme (lorsque le courant augmente et que la concentration diminue) est obtenu, conformément aux expériences.

IV.5. Etude de l'influence du type de métal.

Afin de voir si la transition morphologique observée dans le cas du cuivre se retrouve avec d'autres métaux, (et dans ce cas pouvoir généraliser le modèle proposé), certaines expériences ont été effectuées avec de l'argent ou le zinc en partant des solutions de nitrate d'argent ou de sulfate de zinc respectivement (voir le tableau récapitulatif à la fin du chapitre).

Toutes les conditions opératoires ainsi que le mode de récupération des dépôts sont restés inchangés. Voir chapitre II sections II.2 et II.3.

La figure IV-19 montre la microstructure de branches en argent obtenues pour quatre densités de courant appliquées (33, 66, 133 et 266 mA /cm²) et une concentration en AgNO₃ de 0,25 M.

Comme pour le cas du cuivre, à une faible densité de courant j (33 mA / cm²), les branches obtenues avec AgNO₃ consistent en un assemblage de petits cristaux non dendritiques (*fig. IV-19 a-c*).

En augmentant j , on observe une diminution de la fréquence de nucléation comme pour les branches de cuivre, mais sans formation significative de dendrites (si on entend par dendrite, une forme avec un axe principal le long duquel sont émis des axes/ramifications secondaires). Il s'agit principalement de gros cristaux longitudinaux, et en forme d'aiguilles sans ramification latérale. (*fig. IV-19 j-l*).

Cette différence est aussi observable dans l'analyse des diagrammes des orientations préférentielles des cristaux. On retrouve les allures des tracés plats pour les faibles densités de courant (le tracé rouge, figure IV-20 pour $j= 33 \text{ mA/cm}^2$), et des pics pour des angles donnés pour des densités de courant plus élevées, $j=266 \text{ mA/cm}^2$ (tracé discontinue bleu, figure IV-20).

Par conséquent, pour les dépôts d'argent, il est observé une transition d'un régime où les branches comportent de petits cristaux non dendritiques, à un régime où les branches comportent de grands cristaux non dendritiques. Alors, on peut les considérer comme des dendrites sans branches latérales. La transition observée pour l'argent est la même que pour le cuivre en ce sens qu'il existe une diminution soudaine de la fréquence de nucléation lorsque j dépasse un seuil donné.

La forme des cristaux « dendritiques » d'argent est cependant différente de celle obtenue avec le cuivre. Cette différence montre la forte influence du métal sur la forme des particules constituant les branches.

Cette différence, entre le cuivre et l'argent, provient des propriétés du matériau. Il semble naturel de suspecter l'effet d'anisotropie d'énergie de surface ou de cinétique. Ben Jacob et al. [36], [37] ont établi une distinction claire entre les dendrites stabilisées par anisotropie de l'énergie de surface et les dendrites stabilisées par anisotropie de la cinétique. Dans le premier cas, les cristaux « pointus » (cristaux en forme d'aiguilles, sans ramification latérale, mais considérés comme des dendrites par Ben-Jacob et al. 1988 [36]) ont des faces bien développées mais présentant un aspect rugueux à cause de la présence de marches et de terrasses (*kinks*) à l'échelle moléculaire, donnant un aspect rugueux. Cette situation est obtenue à faible vitesse de croissance. Dans le second cas, où l'anisotropie de la cinétique domine, on obtient une croissance cristalline avec des surfaces lisses. Cette dernière situation est obtenue à une vitesse de croissance élevée.

Nos cristaux d'argent allongés correspondent plus à la description des cristaux à surfaces lisses. Ceci suggère que l'anisotropie de la cinétique est plus faible pour le cuivre que pour l'argent. Il est toutefois difficile de valider cette déduction car les données sur l'anisotropie de la cinétique électrochimique du cuivre et de l'argent ne sont pas disponibles.

.

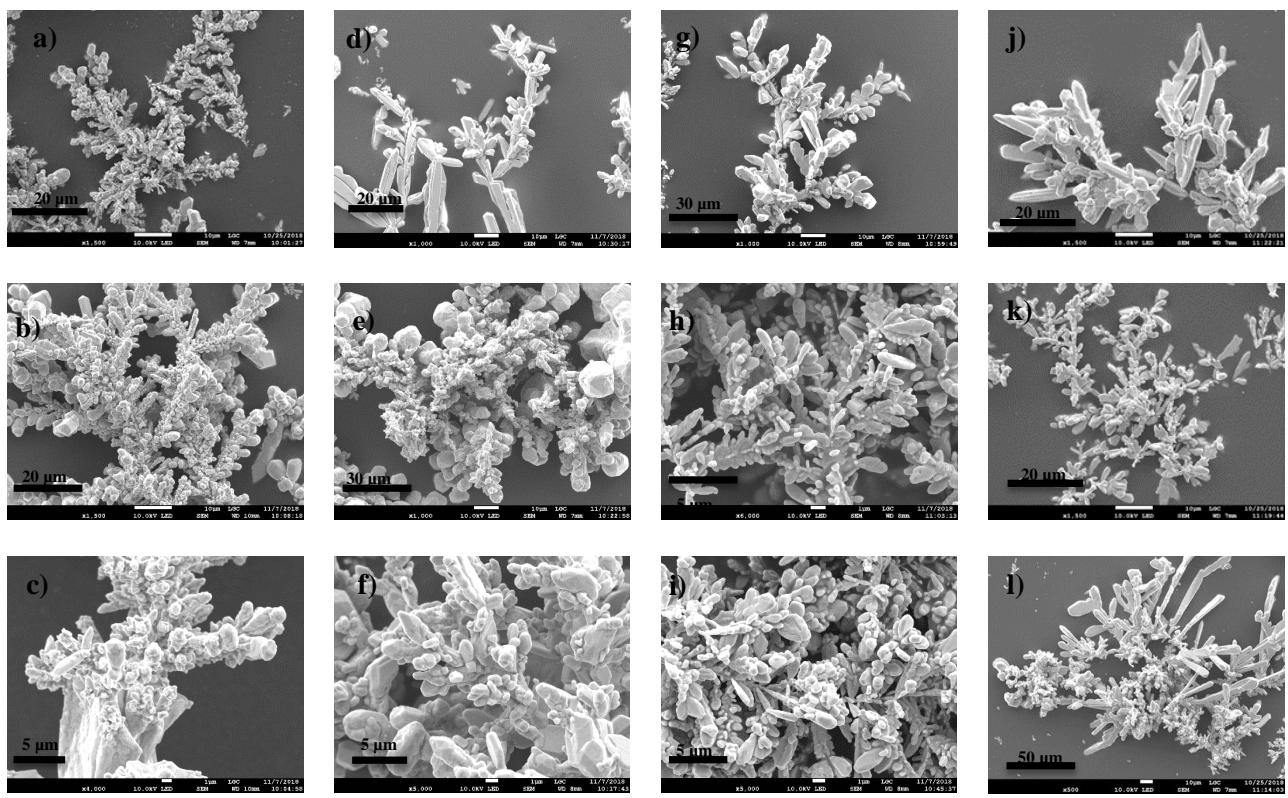


Figure IV-19: Microstructure des branches ramifiées en argent observée au MEB. Dépôts réalisés dans les conditions suivantes: $[AgNO_3] = 0,25\text{ M}$, et $j = 33\text{ mA/cm}^2$ pour a, b et c ; $j = 66\text{ mA/cm}^2$ pour d, e et f ; $j = 133\text{ mA/cm}^2$ pour g, h et i et $j = 266\text{ mA/cm}^2$ pour j, k et l; les images a, d, g et j (première ligne) correspondent au sommet d'une branche, la deuxième ligne correspond au centre d'une branche (b, e, h, et k) et la troisième ligne correspond à la racine (c, f, i et l).

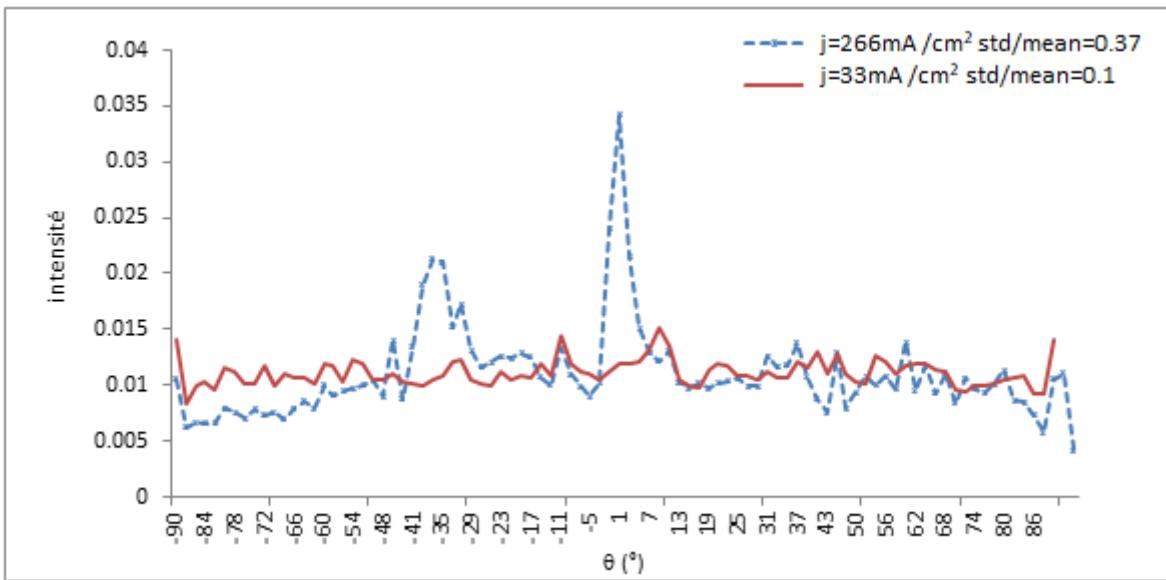


Figure IV-20: Tracés des orientations préférentielles en fonction de l'orientation θ par rapport au cadre de l'image ($\theta = 0$ correspond au sens Est et le sens de rotation en sens antihoraire), pour $j = 33$ et 266 mA/cm^2 ($[\text{AgNO}_3] = 0,5 \text{ M}$). Pour chaque graphique, le rapport entre l'écart type et la valeur moyenne (std / mean) est indiqué dans la fenêtre.

Par ailleurs, Sekerka [38], [39] a montré que lorsqu'un cristal avec une anisotropie cinétique suffisamment importante croît, il conduit à une forme à facettes ou polyédrique, c'est typiquement le cas des cristaux d'argent obtenus dans la présente étude sous des faibles densités de courant appliquées (Figure IV-19 a, b et c).

Lorsque ce cristal à facettes devient suffisamment grand, la force motrice qui est exercée (sursaturation, surtension..) est différente entre les angles et le centre de la face. Si cette différence devient trop importante, il y a perte de stabilité et une seule facette est privilégiée.

Par analogie avec les observations expérimentales de la présente étude, et sachant que l'anisotropie de l'énergie de surface est plus élevée dans le cas de la formation de cristaux de cuivre ($\gamma = 0,0058$) que celle des cristaux d'argent ($\gamma = 0,0027$) [40], on peut supposer que lors de l'*electrodeposition* du cuivre, il existe une compétition entre l'anisotropie de l'énergie de surface et celle de la cinétique.

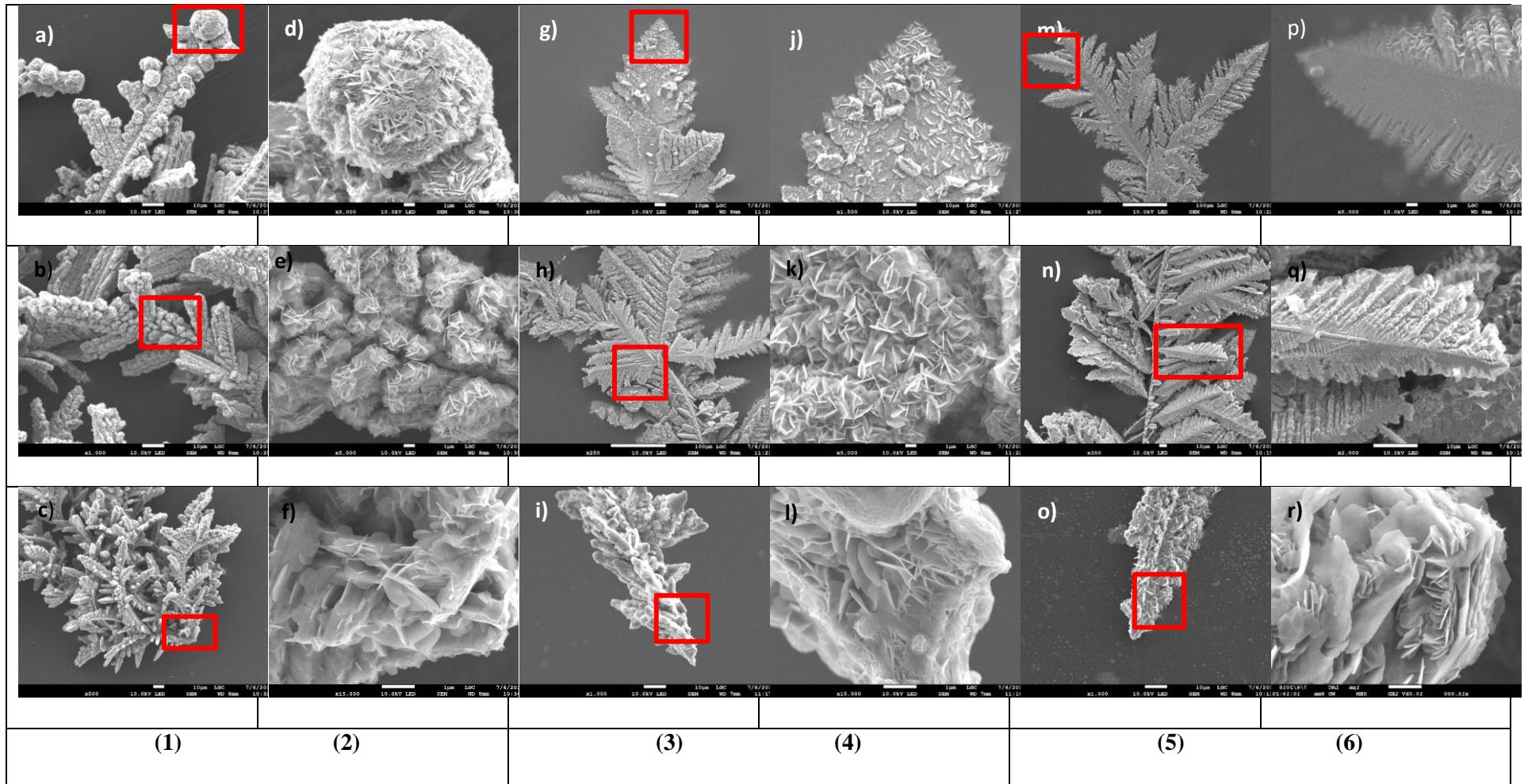


Figure IV-21: Microstructures des branches ramifiées en zinc observées au MEB. Les dépôts sont réalisés dans les conditions de fonctionnement suivantes: $[ZnSO_4] = 0,5 \text{ M}$, et $j = 33 \text{ mA/cm}^2$ pour a, b, c, d, e et f ; $j = 66 \text{ mA/cm}^2$ pour g, h, i, j, k et l ; $j = 133 \text{ mA/cm}^2$ pour m, n, o, p, q et r. La première rangée d'images (a, d, g, j, m et p) correspond au sommet d'une branche ; la deuxième (b, e, h, k, n et q) pour le centre d'une branche et la troisième (c, f, i, l, o et r) à la racine de la branche. Les images des colonnes 2, 4 et 6 correspondent aux agrandissements des zones entourées d'un cadre rouge, respectivement dans les colonnes 1, 3 et 5.

Un autre exemple de l'impact de l'anisotropie sur la microstructure et l'obtention de dépôts dendritiques est celui de zinc ; la transition morphologique est en effet observée dans le cas de la formation de la microstructure des branches ramifiées, dans les mêmes conditions opératoires que celles appliquées dans le cas des dépôts de cuivre ou d'argent. Cependant, une nouvelle forme de dendrites est observée à haute densité de courant.

Les résultats présentés à la figure IV-21 pour une même concentration en sulfate de zinc ($[ZnSO_4] = 0,5 \text{ M}$) et 3 densités de courant différentes (33, 66 et 133 mA / cm^2) amènent aux commentaires suivants : à faible densité de courant (Figure IV-21 a-f) le dépôt se présente avec un aspect « fibreux » (agrandissements d, e et f) constitué de minces plaquettes de cristaux hexagonaux empilés les uns sur les autres. Ces plaquettes ressemblent à celles observées dans des travaux précédents [41]–[44] dans le cas de la prédominance d'événements de nucléation.

En augmentant la densité de courant, on observe la croissance de dendrites avec des branchements latéraux symétriques ressemblant à des feuilles de fougères (figure IV-21 –g, h et i) sur lesquelles se retrouvent encore les plaquettes de cristaux. Ceci peut rappeler le cas du régime mixte (cristaux non dendritiques et dendritiques) observé dans cette étude pour le cuivre et aussi dans les résultats de Lopez et Choi [44]. Ces derniers déterminent le potentiel où ils observent ce régime mixte comme étant le seuil d'apparition d'instabilité de forme. L'augmentation du potentiel appliqué amène deux changements majeurs :

- la forme des cristaux n'est plus une hexagonale, car chaque angle des hexagones se développent en se ramifiant davantage.
- les dendrites présentent un degré de ramification plus élevé (ramification tertiaire).

Ceci semble être le cas aussi dans les images m-q de la figure IV-21.

Conformément à ce qui a été déjà observé pour le cuivre et l'argent ainsi que dans [44], cette transition morphologique du dépôt, (des plaquettes aux dendrites) se manifeste plus tôt (en termes de densité de courant) si la concentration en sulfate de zinc diminue.

Cette nouvelle forme de dendrites est aussi provoquée par l'anisotropie intrinsèque du zinc de par sa structure hcp différente de celle du cuivre et de l'argent ayant tous les deux une structure cubique. Cette anisotropie semble conférer une grande stabilité aux dendrites de zinc qui peuvent être visibles à l'œil nu (comme également observé dans ce travail) [37].

Ces observations confirment encore une fois l'importance de la prise en compte d'autres paramètres propres à chaque métal (cuivre, argent et zinc) dans l'étude de la transition morphologique à l'échelle de la microstructure.

Une autre observation a été faite sur l'ensemble de concentrations testées et pour les différents métaux; la quantité de dendrites diminue progressivement à très haute densité de courant et le dépôt a une forme moins facettée. Ceci a notamment été observée pour les dépôts de cuivre obtenus à partir d'une solution $\text{CuSO}_4 = 0,5 \text{ M}$ pour une densité de courant $j > 400 \text{ mA/cm}^2$.

On peut faire le lien avec les travaux de Sekerka, notamment aux diagrammes de stabilité [23], [38], où il montre qu'il y a une forte dépendance de l'instabilité des facettes (due à l'anisotropie cinétique) à la sursaturation et à la taille du cristal.

Pour un cristal assez grand, l'instabilité des facettes est favorisée par une sursaturation de la solution (densités de courant dans notre cas). Au contraire, l'anisotropie cinétique est perdue en cas de sursaturation importante, ce qui entraîne une rugosité de la surface du cristal pour des cristaux suffisamment petits et une morphologie circulaire plutôt qu'une facette.

Métal étudié	Cuivre			Argent		Zinc	
Concentration (mol / L)		0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,25
$j = 33$ mA/cm ²	dendrites	mixte	Cristaux non dendritique				
$j = 66$ mA/cm ²	dendrites	mixte	Cristaux non dendritique				
$j = 133$ mA/cm ²	mixte	mixte	Cristaux non dendritique	mixte	Cristaux non dendritique	mixte	Cristaux non dendritique
$j = 266$ mA/cm ²	dendrites	Dendrites (aiguilles)	Dendrites (aiguilles)	Dendrites (aiguilles)	Dendrites (aiguilles)	Dendrites (aiguilles)	Dendrites (aiguilles)

Tableau récapitulatif : Types de microstructures et transitions morphologiques observées pour les 3 métaux étudiés en fonction de paramètres de fonctionnement (concentration du précurseur métallique et densité de courant appliquée pour une épaisseur du canal électrolytique de 50 µm).

IV.6. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la croissance de branches ramifiées électrocristallisées à une échelle microscopique. Ce phénomène a été peu investigué dans des travaux antérieurs, aussi les mécanismes de formation ne sont pas encore complètement résolus, compte tenu de la difficulté de récupérer le dépôt sans l'endommager.

La caractérisation des dépôts implique leurs récupération post électrolyse. La technique de métallisation utilisée précédemment a été reprise, mais celle-ci a montré un net impact sur la morphologie du dépôt. De ce fait, la récupération des branches dans son intégralité et sans dommage, ni modification par le substrat a été réalisée grâce à la mise en place d'un nouveau protocole expérimental.

Cela permet de procéder à sa caractérisation à différentes échelles à partir de visualisations optiques et d'observations MEB et d'évaluer l'influence des conditions de fonctionnement (densité de courant appliquée, concentration des solutions d'électrolyte et profondeur de la cellule) sur le dépôt électrolytique.

Les résultats du traitement des images montrent qu'en fonction des paramètres de fonctionnement, les cristallites constituant le dépôt ramifié présentent deux morphologies : dendritique et non dendritique :

-quand la densité de courant appliquée est inférieure à une valeur seuil j_c , la microstructure obtenue est composée seulement de cristaux non dendritiques. Le diamètre moyen de ces cristallites diminue lorsque la densité de courant augmente.

-dès que la valeur seuil j_c est dépassée, la diminution de la taille des cristaux non dendritiques s'arrête et il apparaît des cristaux dendritiques, dont la prédominance augmente avec la densité de courant. La fréquence de nucléation diminue drastiquement.

Dans un régime mixte intermédiaire, les deux structures dendritiques et non dendritiques coexistent.

Cette densité seuil de courant appliquée j_c , marquant le début de l'apparition des dendrites, est déterminée par la quantité de cristaux ayant des directions préférentielles.

Ce même comportement de transition de cristaux non dendritiques à dendritiques est observé en diminuant la concentration du cation métallique précurseur dans la solution.

Afin d'expliquer cette distribution morphologique et la transition de cristaux non dendritiques à dendritiques, le modèle de nucléation / croissance de Fleury couplé à une analyse de stabilité de forme (adaptée à un cas électrochimique) ont d'abord été utilisés ; la particule en croissance a été considérée initialement sphérique et isotrope et le problème de transport a été réduit à un simple processus de diffusion. Ceci permet d'établir un modèle initial à partir de l'analyse de stabilité de forme obtenue.

La modélisation réalisée conduit à des résultats qui montrent une tendance opposée aux résultats expérimentaux puisque le rayon seuil est supposé diminuer avec la concentration et la particule stabilisée avec l'augmentation de la densité de courant.

Des ajustements par rapport à ce premier modèle ont été effectués, en prenant en compte :

- une zone de charge d'espace autour d'une particule sphérique en croissance.
- un temps d'induction avant le début de chaque événement de nucléation permettant un raffinement du modèle initial de Fleury et une explication de la croissance favorisée par rapport à la nucléation lorsque j augmente.

Avec ces ajustements, il est obtenu que le rayon seuil est de l'ordre de l'épaisseur de la zone de charge d'espace. L'évolution du rayon seuil, en fonction de la densité de courant appliquée, va dans le sens de nos observations expérimentales. L'initiation de la déformation de forme est facilitée lorsque le courant augmente et que la concentration diminue.

Cette même tendance est observée pour l'*electrocristallisation* du cuivre, de l'argent et du zinc, avec une différence dans la structure cristalline des dendrites due principalement à l'impact de l'anisotropie sous ses différentes formes.

Références bibliographiques

- [1] A. Iranzo, F. Chauvet, et T. Tzedakis, « Influence of electrode material and roughness on iron electrodeposits dispersion by ultrasonification », *Electrochimica Acta*, vol. 184, p. 436-451, 2015.
- [2] V. Fleury, « Branched fractal patterns in non-equilibrium electrochemical deposition from oscillatory nucleation and growth », *Nature*, vol. 390, no 6656, p. 145-148, 1997.
- [3] V. Fleury, « Method for electrochemically metallizing an insulating substrate », US6764586 -2004.
- [4] V. Fleury et D. Barkey, « Runaway growth in two-dimensional electrodeposition », *EPL*, vol. 36, no 4, p. 253, 1996.
- [5] V. Fleury et D. Barkey, « Branched copper electrodeposition on a substrate », *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 233, no 3, p. 730-741, 1996.
- [6] V. Fleury, W. A. Watters, L. Allam, et T. Devers, « Rapid electroplating of insulators », vol. 416, 2002.
- [7] S. Bodea, « Arborescences magnétiques de fer et de cobalt élaborées par électrodéposition », thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble, 2000.
- [8] S. Bodea, L. Vignon, R. Ballou, et P. Molho, « Electrochemical Growth of Iron Arborescences under In-Plane Magnetic Field: Morphology Symmetry Breaking », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no 13, p. 2612-2615, 1999.
- [9] T. Mouet et al., « Growth and characterization of thin ZnO films deposited on glass substrates by electrodeposition technique », *Applied Surface Science*, vol. 256, no 13, p. 4114-4120, 2010.
- [10] I. Kante, T. Devers, R. Harba, C. Andreazza-Vignolle, et P. Andreazza, « Electrical behaviour of fractal nanosized tin dioxide films prepared by electrodeposition for gas sensing applications », *Microelectronics Journal*, vol. 36, no 7, p. 639-643, 2005.
- [11] T. Devers, I. Kante, L. Allam, et V. Fleury, « Preparation of dendritic tin nanoaggregates by electrodeposition », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 321, no 1, p. 73-80, 2003.

- [12] I. Kante, P. Andreazza, C. Andreazza, T. Devers, L. Allam, et V. Fleury, « Structure and atoms mixing in electrodeposited Sn(Au) nanoaggregates », *Journal of Crystal Growth*, vol. 277, no 1, p. 599-607, 2005.
- [13] J. N. chazalviel, « Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits », *physical review A*, vol. 42, no 12, 1990.
- [14] O. Zik et E. Moses, « Electrodeposition: The role of concentration in the phase diagram and the Hecker transition », *Phys. Rev. E*, vol. 53, no 2, p. 1760-1764, févr. 1996, doi: 10.1103/PhysRevE.53.1760.
- [15] « Directionality », *ImageJ*. Disponible sur: <https://imagej.net/Directionality>.
- [16] Z.-Q. Liu, « Scale space approach to directional analysis of images », *Appl. Opt., AO*, vol. 30, no 11, p. 1369-1373, 1991.
- [17] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, et B. Sapoval, « The role of the anions in the growth speed of fractal electrodeposits », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 290, no 1, p. 249-255, 1990.
- [18] V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, et B. Sapoval, « Experimental aspects of dense morphology in copper electrodeposition », *Physical Review A*, vol. 44, no 10, p. 6693-6705, 1991.
- [19] M. Rosso, J.-N. Chazalviel, et E. Chassaing, « Calculation of the space charge in electrodeposition from a binary electrolyte », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 587, no 2, p. 323-328, 2006.
- [20] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2e éd. Wiley, 2001.
- [21] V. Fleury, J. Kaufman, et B. Hibbert, « Evolution of the space-charge layer during electrochemical deposition with convection », *Physical Review E*, vol. 48, no 5, p. 3831-3840, 1993.
- [22] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, et M. Rosso, « Coupling of drift, diffusion, and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits », *Physical Review E*, vol. 48, no 2, p. 1279-1295, 1993.

- [23] W. W. Mullins et R. F. Sekerka, « Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow », *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no 2, p. 323-329, 1963.
- [24] Hoyle R. B., McFadden G. B., et Davis S. H., « Pattern selection with anisotropy during directional solidification », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 354, no 1721, p. 2915-2949, 1996.
- [25] A. A. Golovin et S. H. Davis, « Effect of anisotropy on morphological instability in the freezing of a hypercooled melt », *Physica D: Nonlinear Phenomena*, vol. 116, no 3, p. 363-391, 1998.
- [26] J. Newman et K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*. John Wiley & Sons, 2012.
- [27] C. Léger, J. Elezgaray, et F. Argoul, « Internal structure of dense electrodeposits », *Phys. Rev. E*, vol. 61, no 5, p. 5452-5463, 2000.
- [28] Yu. D. Gamburg, « Development of the electrocrystallization theory », *Russ J Electrochem*, vol. 52, no 9, p. 832-846, 2016.
- [29] Yu. D. Gamburg, « Kinetic model of electrochemical nucleation », *Russ J Electrochem*, vol. 45, no 12, p. 1397-1400, 2009.
- [30] Yu. D. Gamburg, « Kinetics of the Initial Stage of the Nuclei Growth during Electrocrystallization of Metals », *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 38, no 10, p. 1152-1153, 2002.
- [31] V. A. Isaev, « Non-steady-state electrochemical nucleation under potentiostatic conditions », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 453, no 1, p. 25-28, 1998.
- [32] A. Milchev, « Contribution to the theory of nucleation on preferred sites—I », *Electrochimica Acta*, vol. 30, no 1, p. 125-131, 1985.
- [33] Y. D. Gamburg et G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [34] D. Kashchiev, « Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics », *Surface Science*, vol. 14, no 1, p. 209-220, 1969.

- [35] G. J. Hills, D. J. Schiffrin, et J. Thompson, « Electrochemical nucleation from molten salts—I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates », *Electrochimica Acta*, vol. 19, no 11, p. 657-670, 1974.
- [36] E. Ben-Jacob, P. Garik, T. Mueller, et D. Grier, « Characterization of morphology transitions in diffusion-controlled systems », *Phys. Rev. A*, vol. 38, no 3, p. 1370-1380, 1988.
- [37] D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, et L. M. Sander, « Morphology and Microstructure in Electrochemical Deposition of Zinc », *Physical Review Letters*, vol. 56, no 12, p. 1264-1267, 1986.
- [38] R. F. Sekerka, « Role of instabilities in determination of the shapes of growing crystals », *Journal of Crystal Growth*, vol. 128, no 1, p. 1-12, 1993.
- [39] W. W. Mullins et R. F. Sekerka, « Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy », *Journal of Applied Physics*, vol. 35, no 2, p. 444-451, 1964.
- [40] <http://crystalium.materialsvirtuallab.org/>.
- [41] K. Raeissi, A. Saatchi, et M. A. Golozar, « Effect of nucleation mode on the morphology and texture of electrodeposited zinc », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 33, no 7, p. 635-642, 2003.
- [42] K. Raeissi, A. Saatchi, M. A. Golozar, et J. A. Szpunar, « Texture and surface morphology in zinc electrodeposits », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, no 12, p. 1249-1258, 2004.
- [43] N. Alias et A. A. Mohamad, « Morphology study of electrodeposited zinc from zinc sulfate solutions as anode for zinc-air and zinc-carbon batteries », *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, vol. 27, no 1, p. 43-48, 2015.
- [44] C. M. López et K.-S. Choi, « Electrochemical Synthesis of Dendritic Zinc Films Composed of Systematically Varying Motif Crystals † », *Langmuir*, vol. 22, no 25, p. 10625-10629, 2006.

Conclusions

générales

Conclusions générales

L'*electrodeposition* en couche mince est connue depuis 3 décennies comme étant une expérience modèle pour mimer la croissance Laplacienne donnant des formes ramifiées. Cette thématique a fait l'objet de diverses études, qui ont surtout investigué l'aspect macroscopique du dépôt, et peu se sont intéressés à la microstructure des branches. Cette étude s'est principalement focalisée sur la compréhension des mécanismes de formation des dépôts de forme ramifiée et sur l'identification des paramètres permettant de contrôler : i) la taille des nanocristaux composant les branches et ii) leur orientation vers une forme donnée.

Dans un premier temps, la croissance des branches, lors de l'électrolyse sous différentes conditions opératoires, a été suivi par visualisation optique. Contrairement à ce qu'il était attendu, des dépôts :

- i) ayant la même longueur de diffusion (et donc la même vitesse de croissance)
- ii) réalisés avec des concentrations en précurseur métallique et des densités de courant appliquées variables,

conduisent à des morphologies différentes ; ces dépôts n'ont pas de dimensions fractales ou de densités similaires.

De plus, les évolutions temporelles de la tension de cellule, mesurée lors de la croissance de ces dépôts, indiquent des temps d'apparition des branches supérieurs au temps de Sand théorique. De même l'évolution des profils de concentrations ne concorde pas avec les profils de concentrations théoriques établis en prenant en compte une limitation par la diffusion.

Ces observations suggèrent la présence de flux non diffusifs; des traceurs optiques inertes (microparticules de polystyrène) ont été rajoutés aux électrolytes, et le suivi de déplacements de ces microparticules a montré que, pour les cellules épaisses ($> 50 \mu\text{m}$), la convection naturelle régie le mouvement du fluide. L'amplitude des rouleaux convectifs diminue avec la concentration en sel. Dans ces conditions et à faible épaisseur de cellule, l'électroconvection induite par la zone de charge d'espace, est le principal phénomène qui engendre le mouvement du fluide.

L'analyse des tracés d'isoconcentrations, obtenus par interférométrie pour un dépôt à faible densité de courant (34 mA/cm^2), a montré que les mouvements des fluides induits par

l'électroconvection forment des zones « creuses », dans lesquelles il n'y a pas appauvrissement de la solution en cation précurseur, ce qui a comme conséquence l'absence de croissance dans ces zones.

Ces différents dépôts ont été par la suite étudiés à l'échelle microscopique. Pour cela, un protocole expérimental a été mis en place, permettant la récupération des branches sans qu'elles soient endommagées. Ce protocole ne comporte pas d'étape de fonctionnalisation de la surface de la cellule, afin d'éviter d'impacter les macro et micro structures du dépôt : en effet dans les cellules fonctionnalisées les branches sont composées des tapis de grains adhérents au substrat. Ceci a donc permis de récupérer les branches 'entières' des différents métaux étudiés (cuivre, argent et zinc), et de procéder à des caractérisations microscopiques localisées par microscopie électronique à balayage (MEB), en vue d'identifier la morphologie des cristaux formant ces branches.

Un diagramme a été construit regroupant les différentes morphologies observées en fonction de la concentration et de la densité de courant appliquée ; son analyse montre l'existence de deux zones :

- à faible densité de courant, les branches sont constituées de cristaux non dendritiques, comme Fleury l'a déjà montré et expliqué en introduisant un modèle de nucléation oscillatoire. La taille de ces cristaux diminue avec la densité de courant.
- au-dessus d'une densité de courant critique (dépendant de la concentration), des cristaux dendritiques commencent à apparaître. (Cette zone admet 2 types de microstructures ; 1) des cristaux 'dendritiques' comportant quelques cristaux 'non dendritiques' nucléés par-dessus, pour des valeurs de densité de courant intermédiaires, 2) des 'dendrites' uniquement.

Ces observations montrent une transition d'un régime de nucléation / croissance : on passe d'un régime où la fréquence de nucléation augmente avec la densité de courant j (observé à des faibles densités de courant) vers un régime où la croissance des dendrites est favorisée (pour des densités de courant opératoires supérieures à la densité de courant critique).

A noter que cette transition marque l'arrêt de la diminution de la taille des cristaux avec la densité de courant (croissante), observée dans le régime de nucléation / croissance.

.

Afin d'expliquer cette transition de cristaux non dendritiques à dendritiques, nous avons proposé un modèle initial (à partir du modèle de nucléation oscillatoire de Fleury) couplé à une analyse de stabilité de forme (adaptée à un cas électrochimique) ; la particule en croissance a été considérée initialement sphérique et isotrope et le problème de transport a été réduit à un processus de diffusion.

Ce modèle permet d'avoir un rayon seuil (pour l'apparition d'instabilités) qui augmente avec la densité de courant ; or ceci est en contradiction avec les observations expérimentales.

Le modèle a été modifié en prenant en compte la formation périodique d'une région de charge d'espace (qui évite la divergence du champ électrique). Ceci permet d'obtenir la même évolution (diminution) du rayon seuil que celle observée expérimentalement. L'initiation de la déformation de la particule est facilitée lorsque le courant augmente et lorsque la concentration diminue.

Cette approche va plus loin que les travaux antérieurs, dans lesquels les auteurs prenaient en compte un seul champ, le modèle proposé impliquant en effet deux champs (potentiel électrique et concentration).

Un raffinement du modèle de Fleury, incluant un temps d'induction avant le début de chaque événement, a montré que la croissance est favorisée par rapport à la nucléation lorsque la densité de courant augmente.

Cette même tendance est observée pour l'électrocrystallisation du cuivre, de l'argent et du zinc, avec une différence dans la structure cristalline des dendrites, due principalement à l'impact de l'anisotropie sous ses différentes formes (d'énergie de surface ou de cinétique).

À l'issue de ce travail, un certain nombre de questions restent ouvertes et nécessitent d'être approfondies. Le modèle proposé, renseigne sur le rayon critique d'apparition d'instabilité et la formation des dendrites mais n'explique pas leurs différentes formes.

De même, la différence de la forme obtenue pour les différents métaux, lorsque la croissance est favorisée, n'est pas encore totalement expliquée et différentes investigations en fonction de la nature du métal restent à faire.

Annexe

Annexe : Estimation de la variation du potentiel dans la région de charge d'espace

Lors d'une électrolyse galvanostatique, la tension de cellule ΔV évolue tel que présenté dans la figure I-3 (section I.2.1 du chapitre I) : dès que l'intensité de courant est appliquée, la tension de la cellule monte pratiquement immédiatement à une certaine valeur, puis retombe à une tension légèrement inférieure en quelques secondes. Cette variation initiale est liée à un effet capacitif. Elle est plus lente par rapport aux situations électrochimiques classiques, ceci est dû à l'influence de la convection naturelle[1], [2].

ΔV passe ensuite par un minimum avant d'augmenter rapidement en une ou plusieurs transitions correspondant à la réduction des cations métalliques à la surface de la cathode. Il s'en suit un appauvrissement en Me^{z+} au voisinage de la cathode (électrolyte stagnant : non renouvellement de la solution au voisinage de l'électrode). Lorsque la concentration $[Me^{z+}]$ atteint 0, les branches formant le dépôt commencent à croître et la tension de cellule atteint une valeur maximale à cause, en partie de l'augmentation de la résistivité induite par l'appauvrissement de l'électrolyte. Le temps correspondant à ce pic est proche du temps de Sand. [2], [3].

La croissance des branches entraînent la diminution de la distance inter-electrode, de ce fait, ΔV décroît linéairement au cours du temps, comme évoqué dans le chapitre I, et montré dans la figure A-1.

Cette tension de cellule ΔV est la somme des termes suivants:

$$\Delta V = |\eta| + \eta_a + \delta V + \delta V_{conc} + \delta V_{ohm} \quad \text{Eq-A1}$$

Ou η_a est la surtension anodique, δV la chute du potentiel dans la zone de charge d'espace, δV_{conc} la chute du potentiel à travers la région, en avant de la région de charge d'espace, où il y a des gradients de concentration et l'électroneutralité de la solution (à une longueur $L_D = D/\bar{v}_g$) et δV_{ohm} la chute du potentiel, en avant de la région de gradient de concentration, où le champ de concentration est uniforme.

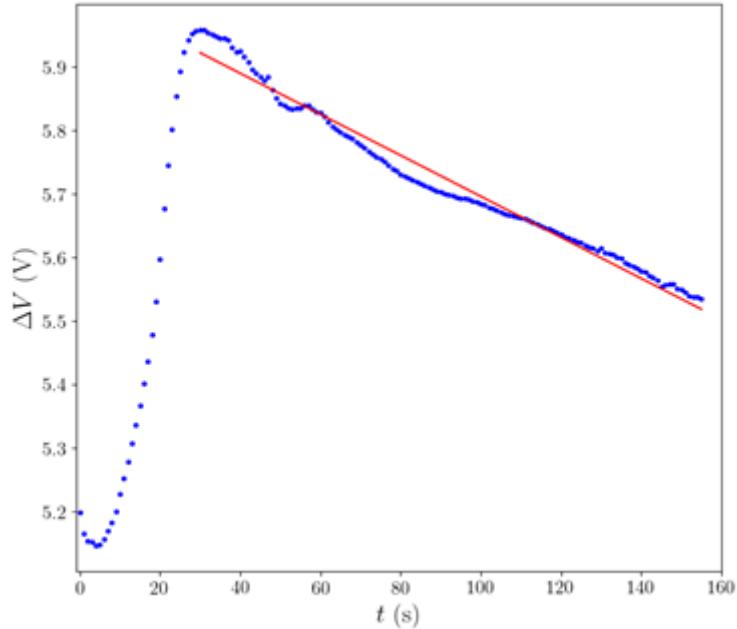


Figure A-1: Tension de cellule ΔV en fonction du temps pour $[CuSO_4] = 0,5 \text{ M}$ et $j = 133 \text{ mA/cm}^2$. Le trait rouge en continu correspond à l'ajustement linéaire de la chute de potentiel à partir du temps de Sand.

En considérant le système unidimensionnel (un front de croissance plat) et les branches comme un conducteur parfait, les trois derniers termes du côté droit de l'équation A.1 sont donnés par :

$$\delta V = \int_{\bar{x}_f}^{\bar{x}_f + x_I} d\phi \quad \text{Eq.A-2}$$

$$\delta V_{conc} = \int_{\bar{x}_f + x_I}^{\bar{x}_f + x_I + L_D} d\phi \quad \text{Eq.A-3}$$

$$\delta V_{ohm} = \rho_e(c_0)j(L - \bar{x}_f - x_I - L_D) \quad \text{Eq.A-4}$$

Où $\rho_e(c_0)$ est la résistivité électrique de la solution.

δV_{conc} est négligeable par rapport à δV_{ohm} [2], [4], car elle diverge lentement lorsque la concentration au voisinage de la cathode tend vers ~ 0 . En effet, dans cette région, la

dépendance du potentiel électrique avec la concentration locale peut être déduite de l'expression générale du courant dans l'électrolyte:

$$j = z^2 F^2 c(x) (\mu_a + \mu_c) \frac{\partial \phi}{\partial x} + zF(D_c - D_a) \frac{\partial c}{\partial x}. \quad \text{Eq.A-5}$$

L'équation A-5 peut être simplifiée en ne considérant que le terme de migration domine devant le terme diffusif (valable si les coefficients de diffusion D_c et D_a sont proches)

$$j \approx z^2 F^2 c(x) (\mu_a + \mu_c) \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad \text{Eq.A-6}$$

En intégrant Eq. A-6 entre $\bar{x}_f + x_I$ et $\bar{x}_f + x_I + L_D$; l'équation A-3 devient:

$$\delta V_{conc} = \frac{j}{z^2 F^2 (\mu_a + \mu_c)} \frac{L_D}{c_0} \log \left(1 + (\exp(1) - 1) \frac{c_0}{c^*} \right) \quad \text{Eq.A-7}$$

Où c^* est la concentration de l'électrolyte à la position $\bar{x}_f + x_I$.

Cette dernière équation montre que la divergence de δV_{conc} avec $1/c^*$ est légère en raison de la dépendance logarithmique. La valeur de l'appauvrissement des électrolytes c_0/c^* et sa dépendance à j et c^0 , peut être évaluée en prenant en considération $c(\bar{x}_f + x_I)$, obtenue par l'équation I-24 (chapitre I), pour $c^* (= c(\bar{x}_f + x_I + L_D))$; c_0/c^* et δV_{conc} sont donc surestimés. Pour un cas extrême de nos expériences (0.75 M, $j = 66 \text{ mA/cm}^2$), cette valeur de $c_0/c^* = 109 \times 10^3$ conduit à $\delta V_{conc} < 0.126 \text{ V}$. De ce fait, et sachant que δV_{conc} décroît en fonction de j (fig.A-2), ce terme peut être négligé devant δV_{ohm} qui est de plusieurs volts.

En considérant la surtension négligeable par rapport aux autres termes ($|\eta| \approx 10-100 \text{ mV}$, si la cinétique est considérée rapide), de même pour δV_{conc} , l'équation A-1 devient:

$$\Delta V \approx \delta V + \delta V_{ohm}.$$

Eq.A-8

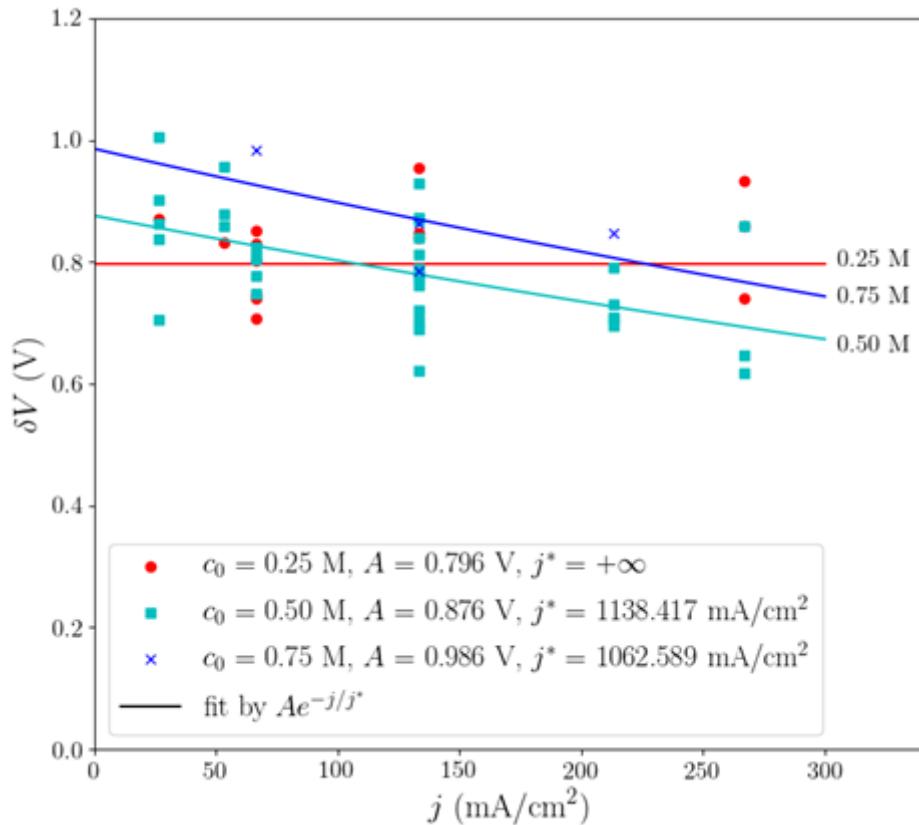


Figure A-2: Chute de potentiel dans la zone de charge d'espace δV en fonction de la densité de courant appliquée j pour différentes concentrations de CuSO_4 . Les tracés correspondent à des ajustements par une fonction exponentielle $A \cdot \exp(-j/j^*)$, les constantes déterminées sont données dans la légende.

Lorsque la longueur de la cellule est supérieure à L_d et \bar{x}_f (et par conséquent x_I , l'épaisseur de la zone de charge d'espace), $\delta V_{ohm} \approx \rho_e(c_0)jL$ et sa valeur est estimée à partir de ΔV , mesurée à la fin de la phase capacitive quand le champ de concentration n'est pas encore trop changé (pris comme la valeur minimale de la courbe de ΔV en fonction du temps). δV est donc estimée en soustrayant δV_{ohm} à la tension du pic. (voir figure I-6 du chapitre I, section

I.2.1). Les mesures obtenues sont présentées en fonction de la densité de courant pour différentes concentrations (0,25, 0,5 et 0,75 M) dans la figure A-2. Les valeurs obtenues sont ~ 1 V, comme déjà rapporté dans plusieurs études. En effet, bien que la valeur exacte de δV n'ait pas encore été prédite théoriquement, il a été montré expérimentalement qu'elle était de l'ordre de 1 V [1], [4]–[8].

Cependant, δV décroît légèrement avec la densité de courant appliquée j (*fig.A-2*), un ajustement avec une fonction exponentielle $\delta V = A \cdot \exp(-j/j^*)$, est effectué pour chaque série de données relative à une concentration, L'amplitude de variation de δV , avec j , augmente lorsque la concentration en électrolyte augmente. De plus, une légère diminution de δV avec la concentration en électrolyte c_0 est observée (*fig.A-2*) comme rapporté par De Bruyn. [2].

Références bibliographiques

- [1] J. R. de Bruyn, « Early stages of ramified growth in quasi-two-dimensional electrochemical deposition », *Phys. Rev. E*, vol. 53, no 6, p. R5561-R5564, 1996.
- [2] J. de Bruyn, « Physical and electrochemical contributions to the cell voltage in the thin-layer electrochemical deposition of copper at constant current », *Physical Review E*, vol. 56, no 3, p. 3326-3337, 1997.
- [3] F. Argoul, E. Freysz, A. Kuhn, C. Léger, et L. Potin, « Interferometric characterization of growth dynamics during dendritic electrodeposition of zinc », *Phys. Rev. E*, vol. 53, no 2, p. 1777–1788, 1996.
- [4] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, et M. Rosso, « Coupling of drift, diffusion, and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits », *Phys. Rev. E*, vol. 48, no 2, p. 1279-1295, 1993.
- [5] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, et B. Sapoval, « The role of the anions in the growth speed of fractal electrodeposits », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 290, no 1, p. 249-255, 1990.
- [6] V. Fleury, M. Rosso, et J.-N. Chazalviel, « Geometrical aspect of electrodeposition: The Hecker effect », *Phys. Rev. A*, vol. 43, no 12, p. 6908-6916, 1991.
- [7] M. Rosso, J.-N. Chazalviel, V. Fleury, et E. Chassaing, « Experimental evidence for gravity induced motion in the vicinity of ramified electrodeposits », *Electrochimica Acta*, vol. 39, no 4, p. 507-515, 1994.

[8] V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, et B. Sapoval, « Experimental aspects of dense morphology in copper electrodeposition », Physical Review A, vol. 44, p. 6693-6705, 1991.

Nomenclature

Symboles	Définition
c_a	Concentration en anion
c_c	Concentration en cation
c_0	Concentration initiale du précurseur métallique
c_s^+	Concentration en cations à la surface de la particule
c_{sf}	Concentration d'équilibre de l'électrolyte à la surface de particule supposée plate
D	Constante de diffusion
d_f	Dimension fractale
e	Epaisseur de la cellule
E_0	Champ électrique moyen
E_c	Champ électrique critique
g	Constante de gravité
F	Constante de Faraday
I_g	Intensité de courant à la surface du grain
j_b	Densité de courant sur une branche
j_g	Densité de courant à la surface du grain
j	Densité de courant
j_{ex}	Densité de courant d'échange
K	Courbure locale de l'interface
L	Longueur de la cellule
L_d	Longueur de diffusion
n	Nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique
r	Coordonnée radiale
R	Constante de gaz parfaits
R_g	Rayon d'un grain
T	Durée de croissance de la particule
T	Température
t_c	Nombre de transport du cation

v	Vitesse de croissance selon la direction x
V_m	Volume molaire
w	Largeur de la cellule
w	Largeur de front de croissance
W	Largeur de l'image
\bar{x}_f	Front de croissance du dépôt
x	Coordonnée suivant l'axe perpendiculaire à la surface initiale de la cathode et dirigée vers l'anode
y	Coordonnée suivant l'axe parallèle aux surfaces initiales de l'électrode
z	Valence des ions
δ	Amplitude de l'instabilité
Γ	Longueur capillaire
ρ	Masse volumique du métal
ρ_0	Densité moyenne du dépôt
ρ_p	Densité apparente du dépôt
$\lambda(t)$	Fraction du courant entrant utilisée pour la croissance des particules au sommet
η	Surtension
μ_a	Mobilité des anions
μ_c	Mobilité des cations
v_a	Vitesse de retrait des anions
γ_{PL}	Energie de surface libre de l'interface entre la particule et le liquide
ϵ_0	Permittivité dans le vide
ϵ	Permittivité relative
ξ	Fraction volumique du soluté
φ	Densité de la solution
ϕ	Potentiel électrique
λ	Longueur d'onde
η	Viscosité de la solution

Abstract :

This study focuses on the growth of metallic ramified branches, obtained by galvanostatic electrolysis of a stagnant aqueous solution of a metallic salt introduced within a Hele-Shaw cell. In the absence of supporting electrolyte, the electroneutrality forces enables the deposition to occur by successive nucleation/growth events, leading to ramified branches made up of nanocrystals.

The main objective consist to get a better understanding and to elucidate the mechanisms of the building of the ramified electrodeposits, from the macroscale (branches) to the microscale (nanocrystals assembly). Another purpose is to exploit the formation of branch microstructure as an alternative method to produce metallic nanostructures (Cu, Zn, Fe, ..).

A new experimental protocol enables the recovery, without damages, of the entire electrodeposit. The recovered branches were characterized at both macro and micro scales, by both optical and SEM observations, and the obtained data are analyzed with the support of theoretical modeling.

Fluid motions are evidenced by optical observations tracking polystyrene microparticles and the determination by interferometry of the concentration field. The obtained results suggest the important role of the electroconvection on the spatial arrangement of the initial branches and therefore on the branch pattern.

A morphological transition is observed on the microscale, when the applied current density j reaches a critical value j_c (concentration-dependent). Branches composed only of non-dendritic crystals were obtained for $j < j_c$. Conversely, for $j > j_c$, dendritic crystals appears and they predominate as j increases.

A theoretical approach of the transition from nucleation/growth regime to a growth regime was elaborated. A particle size threshold was deduced by assimilating the onset of the dendritic growth to the initial morphological instability of a growing particle (crystal); the Fleury's nucleation/growth model was coupled with the Chazalviel's space charge model. The resulting threshold size is found to be the thickness of the space charge layer and its dependence on operating parameters (j, c_0) is in accordance with the experiments. Furthermore, considering an induction time before each nucleation event also promotes the (dendritic) growth instead of nucleation.

Keywords: electrocrystallization, ramified branches, nanostructures, fractal, convection, nucleation, growth, shape instability, dendrites, space charge

Résumé :

L'étude porte sur la croissance de branches métalliques ramifiées par électrolyse en mode galvanostatique, d'une solution aqueuse de sel métallique, stagnante, à l'intérieur d'une cellule de type Hele-Shaw. En l'absence d'électrolyte support, la contrainte d'électroneutralité pousse le dépôt à croître, par des événements de nucléation / croissance successifs, sous forme de branches ramifiées constituées de nanocristaux. Le principal objectif consiste à comprendre et à élucider les mécanismes de formation des branches ramifiées électrocrystallisées, ainsi que leur morphologie à l'échelle macroscopique (branches) et à l'échelle microscopique (nanocristaux), afin d'exploiter leur formation en tant que voie alternative de synthèse de nanostructures (Cu, Zn, Fe, ..).

Un nouveau protocole expérimental a été mis en place afin de permettre la récupération de l'ensemble du dépôt sans détruire les branches. La caractérisation locale des branches a ainsi été possible à plusieurs échelles de longueur, au moyen de visualisations optiques et par MEB. Les données obtenues sont analysées en s'appuyant sur des modèles théoriques à l'échelle macroscopique et microscopique.

Des mouvements des fluides ont été observés en suivant des microparticules de polystyrène par visualisation optique et le champ de concentration par interférométrie. Les résultats obtenus suggèrent le rôle important de l'électroconvection sur l'arrangement spatial des branches initiales et donc sur leur pattern.

Une transition morphologique est observée à l'échelle microscopique lorsque la densité de courant j atteint une valeur seuil j_c (dépendante de la concentration). Lorsque $j < j_c$, les branches sont composées seulement de cristaux non-dendritiques, alors que pour $j > j_c$ les cristaux dendritiques prédominent. La transition, d'un régime de nucléation/croissance à un régime de croissance, a été étudiée théoriquement.

En assimilant l'initiation de la croissance dendritique à l'instabilité morphologique d'une particule (cristal), une taille de particule seuil est obtenue ; le modèle de nucléation/croissance de Fleury est couplé au modèle de charge d'espace de Chazalviel.

La taille critique des cristaux qui en résulte se révèle être l'épaisseur de la couche de charge d'espace et sa dépendance aux paramètres opératoires (j, c_0) est en accord avec les expériences. De plus, considérer un temps d'induction avant chaque événement de nucléation conduit également à privilégier la croissance (dendritique) au lieu de la nucléation.

Mots-clés : électrocrystallisation, branches ramifiées, nanostructures, fractale, convection, nucléation, croissance, instabilité de forme, dendrites, charge d'espace.

