



Electrodéposition sous champ magnétique de zinc et de fer. Propriétés magnétiques des arborescences de fer

Vasile Heresanu

► To cite this version:

Vasile Heresanu. Electrodéposition sous champ magnétique de zinc et de fer. Propriétés magnétiques des arborescences de fer. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT: . tel-00004123

HAL Id: tel-00004123

<https://theses.hal.science/tel-00004123v1>

Submitted on 8 Jan 2004

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

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

Thèse

présentée par

Vasile Heresanu

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier- Grenoble 1

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: Physique

Electrodéposition sous champ magnétique de zinc et de fer. Propriétés magnétiques des arborescences de fer

Soutenue le 7 novembre 2003

Composition du jury:

Rapporteurs:	J.-P. Chopart
	J.M.D. Coey
Examineurs:	A.Aleman
	J.-L. Porteseil
	R. Ballou
	P. Molho

**Thèse préparée au sein du laboratoire Louis Néel - CNRS - Grenoble
(Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier - Grenoble)**

Sommaire

Introduction	9
Chapitre I Dépôts électrochimiques arborescents	13
I.1 Généralités sur l'électrodéposition	13
I.2 Electrodéposition en cellule fine	17
I.2.1 Rappels historiques	17
I.2.2 Caractéristiques techniques des croissances quasi 2D	19
I.2.3 Un modèle de l'électrodéposition quasi 2D	20
I.2.4 Mouvements convectifs en cellule fine	24
I.2.5 Morphologies	28
I.2.6 Dissolution cathodique	35
Chapitre II Elaboration et techniques de caractérisation des arborescences	39
II.1 Elaboration des arborescences	39
II.1.1 Géométrie circulaire	39
II.1.2 Géométrie parallèle	41
II.1.3 Application d'un champ magnétique	41
II.1.4 Rotation mécanique	42
II.2 Caractérisation morphologique	43
II.2.1 Microscopie électronique à balayage (SEM)	44
II.2.2 Microscopie électronique à transmission (TEM)	45
II.2.3 Microscopie à force atomique (AFM) et microscopie à force magnétique (MFM)	49
II.3 Caractérisation magnétique	50
II.3.1 Magnétomètre à extraction	50
II.3.2 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	51
II.3.3 Magnétomètre à SQUID	51
Chapitre III Effets d'un champ magnétique sur les arborescences	53
III.1 Effets d'un champ magnétique dans l'électrodéposition	53
III.2 Effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences non magnétiques de zinc	56
III.2.1 Etat de l'art	57
III.2.2 Effets du champ en fonction de l'épaisseur de la cellule	58
III.2.3 Effet du champ en fonction de la concentration de la solution	63
III.2.4 Expériences complémentaires	64
III.2.5 Considérations sur le mouvement de la solution	67
III.2.6 Effets du champ magnétique sur le courant	77
III.2.7 Effets d'un champ magnétique normal à petite échelle	82
III.2.8 Observations TEM	87
III.2.9 Dissymétrie des branches	91
III.3 Effets d'un champ magnétique parallèle sur les arborescences de zinc	92
Chapitre IV Effets d'un champ magnétique sur les arborescences magnétiques de fer	95
IV.1 Elaboration	95
IV.1.1 Conditions de croissance	95
IV.1.2 Récupération des arborescences	97

IV.2 Morphologies obtenues	98
IV.2.1 Morphologie DBM.....	98
IV.2.2 Morphologie ramifiée ("sparse") et autres morphologies.....	101
IV.3 Effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences magnétiques de fer.....	101
IV.3.1 Effet d'un champ magnétique normal sur la morphologie.....	101
IV.3.2 Spirales dans le cas de fer ?	104
IV.3.3 Effets d'un champ magnétique sur le courant	107
IV.4. Effets d'un champ magnétique parallèle sur les arborescences magnétiques de fer.....	109
IV.4.1 Observations microscopiques	110
IV.4.2 Expériences complémentaires	115
IV.4.3 Explication du rectangle	120
Chapitre V Etude des arborescences flottantes en utilisant le rayonnement synchrotron (ESRF).....	125
V.1 Micro-imagerie	127
V.2 Micro diffraction	129
V.3 Micro-absorption.....	131
Chapitre VI Arborescences adsorbées de fer	133
VI.1 Elaboration.....	133
VI.2 Morphologies obtenues	136
VI.2.1 Arborescences adsorbées sur verre.....	136
VI.2.2 Arborescences adsorbées sur Kapton.....	138
VI.2.3 Considérations sur la morphologie.....	139
VI.3 Effets d'un champ magnétique	142
Chapitre VII Propriétés magnétiques des arborescences de fer	145
VII.1 Propriétés magnétiques des arborescences flottantes	145
VII.1.1 Contributions magnétiques parasites	146
VII.1.2 Propriétés générales.....	147
VII.1.3 Effet de la tension sur les propriétés magnétiques	148
VII.1.4 Propriétés magnétiques des arborescences obtenues par croissance sous champ magnétique normal.....	150
VII.1.5 Propriétés magnétiques des arborescences obtenues par croissance sous champ magnétique parallèle.....	152
VII.1.6 Discussion	153
VII.2 Propriétés magnétiques des arborescences adsorbées	154
VII.2.1 Arborescences adsorbées sur Kapton.....	154
VII.2.2 Arborescences adsorbées sur verre	158
VII.2.3 Discussion des résultats.....	159
VII.3 Expériences complémentaires	164
Conclusions et perspectives	169
Références	173

Introduction

Les physiciens ont cherché depuis toujours à décrire la réalité physique à l'aide de théories simples et les plus générales possible. La notion de géométrie fractale introduite dans les années soixante-dix par Mandelbrot a suscité un grand intérêt car elle semblait appropriée pour décrire les formes ramifiées observées dans la nature. Ces formes ramifiées existent à toute échelle et en tout domaine: les crêtes des montagnes, les réseaux des rivières, les arbres, la foudre, les colonies des bactéries, les réseaux sanguins, les réseaux neuronaux etc. Des processus physiques expérimentaux sont également capables de générer de telles formes : la digitation visqueuse (l'injection d'un fluide moins visqueux dans un fluide plus visqueux), le claquage diélectrique, la solidification, l'électrodéposition etc. L'introduction en 1981 par Witten et Sander du modèle de l'agrégation limitée par la diffusion (DLA), qui permettait d'une manière simple d'obtenir des agrégats fractals, a déterminé l'apparition d'un grand nombre de travaux dans l'étude des structures ramifiées car cela semblait indiquer la voie à suivre dans le but d'obtenir une théorie, à la fois simple et générale, permettant d'expliquer ces formes.

Parmi les processus expérimentaux générant des structures avec un caractère fractal l'électrodéposition en cellule fine est la plus utilisée car elle est aisée à mettre en oeuvre et elle permet une observation facile ainsi que la récupération des agrégats. Si au début était cherchée une réalisation expérimentale des structures de type DLA, l'obtention d'une grande variété de formes de croissance a conduit les gens à s'intéresser de plus près aux phénomènes de croissance par électrodéposition en cellule fine. En général les études ont porté sur la croissance des agrégats non magnétiques comme le zinc, le cuivre ou l'argent pour lesquelles a été considérée l'influence des différents paramètres comme la tension appliquée, la concentration de la solution, les paramètres géométriques de la cellule, les facteurs électrochimiques (nature de l'électrolyte, pH, présence des impuretés) etc. Une approche électrochimique en tenant compte des caractéristiques de ces croissances comme la faible concentration de la solution et le confinement dans une couche fine a été également réalisée, ce qui a beaucoup apporté dans la compréhension de ces processus de croissance.

L'introduction du magnétisme par l'application d'un champ magnétique pendant la croissance et par l'utilisation de métaux magnétiques induit des effets nouveaux, dus à la fois aux processus électrochimiques et aux caractéristiques des croissances en cellule fine, effets pas encore bien compris. Le caractère fractal des agrégats magnétiques est par ailleurs susceptible d'influencer de manière originale leurs propriétés magnétiques.

Le travail de cette thèse concerne les effets d'un champ magnétique sur les arborescences non magnétiques (Zn) et magnétiques (Fe) ainsi que les propriétés magnétiques des

arborescences de fer. Quelques réponses concernant les effets d'un champ magnétique pendant la croissance sont apportées et des propriétés magnétiques inhabituelles induites par la structure des agrégats sont obtenues.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante

Un premier chapitre introduit l'électrodéposition en général, puis l'électrodéposition en cellule fine et commente les principales morphologies des agrégats obtenues. Un phénomène de "dissolution cathodique" non encore rapporté auparavant, à notre connaissance, est présenté à la fin de ce chapitre.

Le chapitre II décrit les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration, l'application d'un champ magnétique et les caractérisations morphologique et magnétique des arborescences.

Dans le chapitre III sont présentés les effets d'un champ magnétique sur les arborescences non magnétiques de zinc. Après une courte présentation des effets d'un champ magnétique dans l'électrodéposition en général et des effets sur les arborescences, une explication nouvelle concernant les effets, à l'échelle macroscopique, d'un champ magnétique normal est proposée. Dans la suite, il est montré par une série d'expériences que cette explication est correcte. Les effets d'un champ magnétique normal à l'échelle microscopique et sur la structure cristalline sont également étudiés, les observations en microscopie électronique étant le moyen principal de caractérisation. Dans une dernière partie sont présentés les effets d'un champ magnétique parallèle.

Les effets d'un champ magnétique sur les arborescences magnétiques de fer sont traités dans le chapitre IV. Dans une première partie sont présentées les conditions de croissance, les morphologies obtenues ainsi que l'influence de différents paramètres sur la morphologie des arborescences. Une deuxième partie porte sur les effets d'un champ magnétique normal et une troisième partie est consacrée aux effets d'un champ magnétique parallèle.

Le chapitre V concerne l'étude par rayonnement synchrotron (ESRF) des arborescences, essentiellement des expériences de μ -imagerie, μ -diffraction et μ -absorption.

Le chapitre VI est consacré aux arborescences adsorbées sur un substrat qui sont différentes de celles décrites dans les chapitres précédents. La technique d'élaboration est présentée dans une première partie et les morphologies obtenues sont présentées dans une deuxième partie. Les effets d'un champ magnétique sont présentés dans une dernière partie.

Dans le chapitre VII sont présentées les propriétés magnétiques des arborescences. Dans un premier temps sont présentées les propriétés magnétiques des arborescences habituelles

(flottantes) et dans un deuxième temps celles des arborescences adsorbées. Un parallèle entre les deux types d'arborescences est fait à la fin.

Les conclusions et perspectives terminent ce travail.

Chapitre I

Dépôts électrochimiques arborescents

Ce chapitre est organisé en deux parties. La première est une introduction à l'électrodéposition en général. La deuxième est consacrée aux arborescences et contient quelques rappels historiques, des descriptions de techniques et des particularités concernant l'électrodéposition en cellule fine. Deux morphologies principales obtenues et un effet de "dissolution cathodique" (rapporté pour la première fois) sont également discutés.

I.1 Généralités sur l'électrodéposition

Une cellule d'électrodéposition est en gros constituée de deux électrodes plongées dans une solution électrolytique et entre lesquelles on maintient une différence de potentiel. L'électrode polarisée positive s'appelle anode et l'électrode négative s'appelle cathode. La solution électrolytique est obtenue par la dissolution d'un sel du métal qu'on veut déposer dans un solvant. Sous l'action de la différence de potentiel, un courant va circuler entre les deux électrodes. Les mécanismes qui assurent le courant dans la cellule peuvent être partagés en deux classes principales. La première contient les mécanismes qui assurent le courant dans la solution et la deuxième contient les mécanismes qui assurent le courant aux deux interfaces électrode/électrolyte.

Le courant dans la solution électrolytique

Le courant, ou plutôt la densité de courant $\vec{j}$ dans la solution est équivalent à un flux d'ions $\vec{j} = \sum z_i F \vec{\Psi}$, où z_i est le caractère ionique de l'espèce et F la constante de Faraday. De façon générale on peut considérer le flux d'une espèce électrochimique $\vec{\Psi}$ comme proportionnel au gradient du potentiel électrochimique dans le système [Bar83]. Si le milieu entourant l'espèce est lui-même en mouvement il faut rajouter un terme supplémentaire décrivant le mouvement du fluide. On obtient l'équation suivante:

$$\vec{\Psi}_i = C_i \vec{v} - \frac{C_i D_i}{RT} \nabla \bar{\mu}_i \quad (\text{I.1.1})$$

où $\vec{v}$ représente la vitesse du fluide, C_i la concentration de l'espèce i , D_i son coefficient de diffusion et $\bar{\mu}_i$ le potentiel électrochimique. Ce dernier s'exprime comme la somme du potentiel chimique et d'un terme purement électrique.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i e F \Phi \quad (\text{I. 1.2})$$

où Φ le potentiel électrique, ce qui amène à l'expression

$$\vec{\Psi}_i = C_i \vec{v} - \frac{C_i z_i e D_i F}{RT} \vec{\nabla} \Phi - \frac{C_i D_i (\partial \mu_i / \partial C_i)}{RT} \vec{\nabla} C_i \quad (\text{I. 1.3})$$

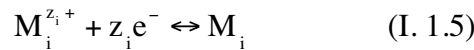
En remplaçant $z_i e D_i F / RT$ par la mobilité u_i et en supposant une solution idéale (pour caractériser le comportement d'une espèce ionique i , une notion plus appropriée que la concentration est l'activité a_i qui est un nombre sans dimension. L'activité est reliée à la concentration de la solution c_i par la relation : $a_i = \gamma_i c_i / c_0$, où γ_i est le coefficient d'activité et c_0 est la concentration pour l'état standard qui est considéré pour $c_0 = 1$ M. Pour une solution idéale $\gamma_i = 1$ et l'activité d'une espèce peut être remplacée par la concentration de l'espèce.) nous obtenons une équation qui montre clairement la contribution au flux total de l'espèce électroactive de trois phénomènes de transport; le mouvement du fluide, la migration et la diffusion.

$$\vec{\Psi}_i = C_i \vec{v} - u_i C_i \vec{\nabla} \Phi - D_i \vec{\nabla} C_i \quad (\text{I. 1.4})$$

Si on se place dans des conditions expérimentales où les mouvements du fluide peuvent être négligés il ne reste alors à prendre en considération que la diffusion et la migration. Leur contribution relative au transport peut varier à un instant donné d'un point à l'autre de la solution. Loin de l'électrode, où les gradients de concentrations sont très faibles voire nuls, seule la migration assure le transport.

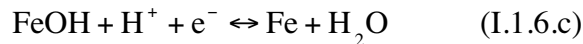
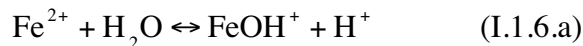
Le courant à l'interface électrolyte/électrode

Comme Faraday l'a montré, un processus d'électrodéposition est équivalent à un courant qui passe à travers l'interface électrolyte/électrode. Le courant à l'interface est maintenu suivant la réaction:



où $M_i^{z_i+}$ est l'ion de type i , z_i est le nombre total des électrons transférés dans la réaction, e^- est la charge de l'électron et M_i est l'atome de type i . A la cathode la réaction (I. 1.5) se fait de gauche à droite déterminant la formation d'un dépôt et à l'anode la réaction se fait de droite à gauche déterminant la dissolution de celle-ci. Nous ne discuterons que le courant à la cathode sachant qu'à l'anode il se passe en gros la même chose mais en sens inverse. Il faut préciser que la réaction (I. 1.5) se fait en z étapes, un seul électron étant transféré à la fois. Chaque étape ne se produit pas à la même vitesse, la réaction qui est la plus lente sera la réaction limitante et c'est elle qui va déterminer l'évolution globale du courant. En réalité les réactions à l'électrode sont

souvent beaucoup plus complexes. Ainsi dans le cas du fer, elles dépendent du pH de la solution [Des61, Dra62]. Un des mécanismes proposés, intégrant cette dépendance, suppose 3 étapes:



Les réactions I.1.6.a et I.1.6.c sont équilibrées. La réaction I.1.6.b est limitante. Le cas du zinc suppose encore plus d'étapes car elle mettrait en jeu l'ion zincate $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

Quand une électrode est plongée dans une solution électrolytique il s'établit à l'équilibre thermodynamique une différence de potentiel $\Delta\Phi_e$ entre l'électrolyte et l'électrode. La variation de $\Delta\Phi_e$ avec la concentration de la solution est donnée par la relation de Nernst, qui pour des solutions idéales s'écrit [Boc00]:

$$\Delta\Phi_e = \Delta\Phi_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{M_z^+} \quad (\text{I. 1.7})$$

où $\Delta\Phi_e^0$ est le potentiel standard d'équilibre, R la constante des gaz parfaits, F constante de Faraday, T la température, z le nombre des électrons transférés, $C_{M_z^+}$ la concentration des ions à l'interface de l'électrode. Une solution est idéale si les ions n'interagissent pas, ainsi plus la concentration d'une solution est grande plus elle s'écarte d'une solution idéale. Il faut alors considérer les activités obtenues en multipliant les concentrations par les coefficients d'activité. Le passage du potentiel de l'électrolyte au potentiel de l'électrode se fait dans une zone appelée zone de séparation des charges, ou double couche, où encore couche diffuse dont la largeur est d'environ 1nm [Hib93]. Le modèle le plus simple considère une variation linéaire du potentiel dans cette zone qui est considérée comme un condensateur plan (modèle de Helmholtz-Perrin). A l'équilibre le courant total qui passe à travers l'interface électrolyte/électrode est nul.

Si une différence de potentiel supplémentaire η est appliquée, le courant total est non nul et sa valeur est donnée par la relation de Butler-Volmer qui dans le cas des ions bivalents ($z = 2$) s'écrit [Hib93]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{-(\gamma_c + \beta)F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(2 - \gamma_a - \beta)F\eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{I. 1.8})$$

où I_0 représente le courant d'échange ("exchange current" en anglais). Il caractérise la vitesse de transfert de charges à l'interface, plus le transfert est rapide plus le courant d'échange est grand. β est appelé coefficient de transfert et il vaut en général 0.5, γ_c et γ_a représentent le nombre des étapes qui précèdent l'étape limitante pour la réaction cathodique (formation du dépôt) et pour la

réaction anodique (dissolution de l'électrode). Par exemple, pour la formation du dépôt; $\gamma_c = 0$ si la réaction : $M^{2+} + e^- \rightarrow M^+$ est limitante et $\gamma_c = 1$ si la réaction : $M^+ + e^- \rightarrow M$ est limitante.

Il faut noter que, avec cette convention des signes, le courant est considéré positif quand il circule de l'électrolyte vers la cathode. Un η négatif détermine un courant positif qui correspond à un dépôt et un η positif détermine un courant négatif, qui correspond à la dissolution de l'électrode.

Dans les situations où η est grand négatif la deuxième exponentielle de la relation (I.1.8) devient négligeable et la relation de Butler-Volmer devient la relation de Tafel [Hib93].

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-(\gamma + \beta)F\eta}{RT}\right) \quad (I. 1.9)$$

Cette relation traduit le fait que le courant circule pratiquement dans une seule direction.

Dans une cellule d'électrodéposition c'est la différence de tension entre anode et cathode qu'on peut contrôler. La valeur contrôlée est la somme de plusieurs contributions qui elles par contre ne le sont pas.

$$\Delta\Phi_T = \Delta\Phi_a + \Delta\Phi_{el} + \Delta\Phi_c \quad (I. 1.10)$$

avec: $\Delta\Phi_a$ la surtension à l'interface anode/électrolyte, $\Delta\Phi_{el}$ la différence de potentiel due à la résistance de la solution, $\Delta\Phi_c$ la surtension à l'interface électrolyte/cathode. En utilisant une électrode de référence, située très près de la cathode, il est possible de contrôler la valeur de la surtension $\Delta\Phi_c$ en ajustant la valeur de $\Delta\Phi_T$. C'est la situation la plus rencontrée dans l'électrodéposition.

La différence $\Delta\Phi_c$ s'écrit à son tour;

$$\Delta\Phi_c = \eta + \Delta\Phi_e + \Delta\Phi_{crist} \quad (I. 1.11)$$

où: η est la surtension d'activation, c'est elle qui détermine le transfert des électrons, $\Delta\Phi_{crist}$ est la surtension qui résulte du fait qu'il faut une certaine énergie pour que l'atome formé s'organise dans le réseau cristallin [Hib93]. La conservation du courant impose la même valeur partout dans la cellule:

$$I = I(\Delta\Phi_a) = I(\Delta\Phi_{el}) = I(\eta) = I(\Delta\Phi_{crist}) \quad (I. 1.12)$$

Chaque surtension est associée à un mécanisme qui influence le courant et c'est le mécanisme le plus lent, le transport des ions en solution, le transfert de charges ou la cristallisation, qui va limiter le courant total. Quand la surtension à l'interface est petite le courant

peut être limité par la réaction mais dans les situations que nous allons rencontrer dans nos expériences, le courant est en général limité par le transport.

Quand le courant est limité par le transport, la concentration à la cathode diminue dans le temps car les ions sont consommés plus vite qu'ils n'arrivent. La diminution de la concentration induit une diminution du courant avec le temps et cette variation dépend de la vitesse de deux mécanismes, transport et réactions. La variation en temps du courant est donnée, pour des potentiels suffisamment grands et quand la réaction se fait par le transfert de deux électrons, par la relation de Cottrell:

$$I(t) = 2FAD \frac{C_0}{\delta} = \frac{2FAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (I. 1.13)$$

où A est la surface de l'électrode.

Cette dépendance en $t^{-1/2}$ traduit simplement le fait que la couche de faible concentration ou couche de diffusion, située au voisinage de l'électrode s'élargit dans le temps par diffusion. Le courant est alors généré par la diffusion sous l'action d'un gradient qui s'exprime sous la forme $\nabla C = C_0/\delta$ où δ est la largeur de la couche de diffusion. Cette couche s'élargit jusqu'à une valeur maximale (des mouvements convectifs dans la solution vont arrêter l'élargissement de la couche de diffusion) qui en général est de 0.5 - 1mm pour une solution qui n'est pas agitée [Hib93]. Le courant sera alors limité à une valeur correspondant à la diffusion à travers cette couche de diffusion de largeur maximale. En faisant tourner la solution par rapport à l'électrode, la largeur maximale est réduite (1-10 μ m) et ainsi la valeur du courant limite est plus grande. Il faut préciser que la relation I. 1.13 est valable dans le cas où seule la diffusion assure le transport en solution. En pratique on obtient cette situation par l'utilisation des électrolytes supports. Un électrolyte support est un électrolyte contenant des ions qui n'interagissent pas à l'électrode et dont la concentration est beaucoup plus grande que la concentration des ions qui se déposent. L'électrolyte support va écranter le champ électrique dans la solution et ainsi les ions électroactifs se déplacent sous l'action de la diffusion seulement. Cela n'est pas le cas pour nos expériences où un champ électrique important existe dans la solution et où la migration a le rôle principal dans le transport de courant en solution.

I.2 Electrodeposition en cellule fine

I.2.1 Rappels historiques

Suite à la publication du modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation) par Witten et Sander [Wit81] et alors que les idées de fractales se propageaient dans la communauté scientifique, des groupes de physiciens se sont intéressés à l'électrodeposition car elle permettait

d'obtenir des croissances arborescentes qui pouvaient être rapprochées de celles obtenues avec le modèle DLA. Brady et Ball sont cités comme les premiers à avoir réalisé des arborescences par électrodéposition, mais dans une cellule tridimensionnelle [Bra84]. Le fait que la croissance se fasse à trois dimensions était un handicap pour la visualisation et l'analyse de la structure. Ainsi les travaux se sont dirigés vers les croissances faites dans des couches d'électrolyte de faible épaisseur, de façon à avoir une croissance quasi-bidimensionnelle. Matsushita et ses collaborateurs [Mat84] sont les premiers qui ont réalisé de telles croissances à partir de solutions de ZnSO_4 . Dans ce cas, la croissance se fait à l'interface créée en déposant une couche d'un solvant organique, ayant une densité faible, sur la solution électrolytique.

En 1986 plusieurs auteurs [Saw86], [Gri86], ont proposé des "diagrammes de phase" où ils étudient la morphologie en fonction de la tension appliquée et de la concentration de la solution. La croissance se fait cette fois dans des cellules circulaires, quasi-2D (respectivement 250 et 100 μm) consistant en deux plaques de plexiglas entre lesquelles se trouve l'électrolyte, une solution aqueuse de sulfate de zinc. Une grande variété de morphologies, DLA, DBM (dense branching morphology), dendrite, stringy a été trouvée (Fig.I.1). Suite à ces travaux, de nombreuses expériences ont été faites afin de déterminer l'influence des différents paramètres sur la croissance. Des diagrammes de phase ont été également proposées par Trigueros et al., [Tri92] et Zik et al. [Zik96].

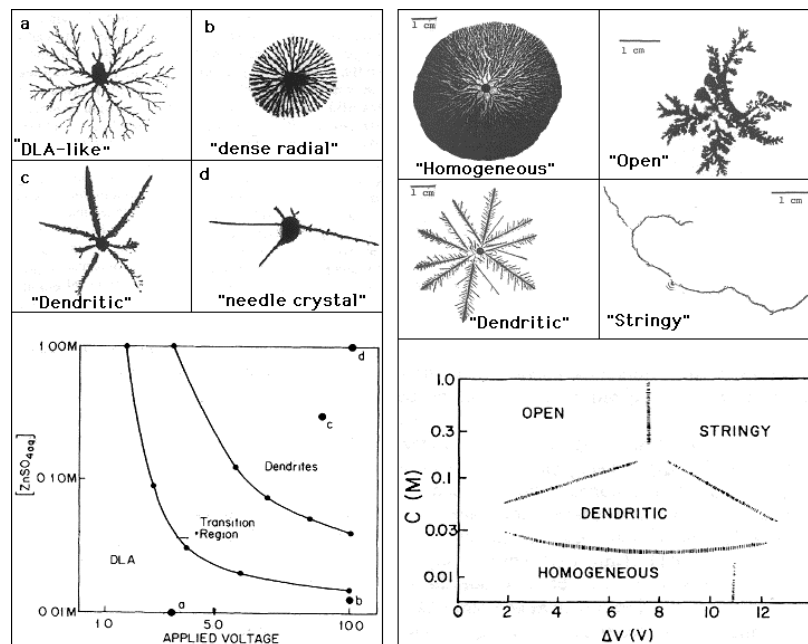


Fig. I.1. Morphologies obtenues et les diagrammes de phase proposés; à gauche par Grier et al. (les morphologies présentées correspondent aux points indiqués sur le diagramme) et à droite par Sawada et al.

Des croissances faites dans un papier filtre [Hib88] ont permis d'éliminer pratiquement la convection de la solution et aussi de récupérer les agrégats obtenus, ce qui n'est pas du tout trivial surtout dans le cas des agrégats de Cu qui sont extrêmement fragiles. L'influence de la

convection a été également étudiée grâce à des croissances faites en gel d'agarose (un milieu poreux avec des trous d'environ $0.1\mu\text{m}$) [Wan93] ou en fonction de la viscosité [Gon01]. Une étude assez complète des mouvements de convection existant dans la cellule a été réalisée par Huth et al. [Hut95], on reviendra plus en détail sur cet aspect. L'importance de l'épaisseur de la couche de solution a été démontrée par Tam et al. [Tam91], Triguerous et al. [Tri 92] et Argoul et al. [Arg95].

D'un point de vue théorique il faut citer les travaux de Argoul et al. [Arg88] [Arg890] qui ont fait les premiers essais de caractérisation des agrégats d'électrodéposition par leur spectre de dimensions fractales généralisées. Une bonne correspondance a été trouvée entre les agrégats numériques et ceux obtenus par électrodéposition même si ces derniers ne peuvent pas être tout à fait considérés comme limités par la diffusion.

Il faut retenir le travail de Chazalviel qui a construit un modèle quantitatif de la croissance quasi-2D [Cha90]. Ce modèle est souvent invoqué dans la description des croissances arborescentes [Fle91b] [Cor91] [Erl93]. On reviendra en détail plus loin sur ce modèle et ses conclusions

Parmi les morphologies obtenues, la morphologie DBM (de nombreuses branches fines avec une enveloppe stable) a suscité un grand intérêt, notamment par sa grande stabilité qui a donné lieu à différentes interprétations [Ben86], [Gar91], [Erl93], [Gri93], [Ele00]. Des études de la dynamique de croissance et de la structure interne de la morphologie DBM ont été également réalisées [Fle91b] [Ele00] [Chr00]. La morphologie dendritique quant à elle a été étudiée plutôt en rapport avec la cristallisation et un consensus général existe pour dire que l'origine des dendrites est l'anisotropie cristalline.

I.2.2 Caractéristiques techniques des croissances quasi 2D

Dans ce type d'électrodéposition, ainsi qu'on l'a précisé plus haut, la solution électrolytique est confinée dans une couche fine dont l'épaisseur peut varier typiquement entre 10 et $300\mu\text{m}$. A part quelques exceptions où un électrolyte support a été utilisé [Bra84] [Kah89], l'électrolyte est binaire et dans la majorité des cas il est aqueux. En ce qui concerne le dépôt, il a une épaisseur de l'ordre du μm [Saw86] et il flotte dans la solution électrolytique. Du point de vue de la géométrie de la cellule et des paramètres de contrôle, on peut définir deux types de croissances électrochimiques: les croissances réalisées en géométrie circulaire et tension constante et les croissances réalisées en géométrie parallèle et courant constant.

Les cellules en géométrie circulaire sont constituées d'une électrode circulaire qui joue le rôle de l'anode et d'une électrode centrale qui joue le rôle de la cathode. La tension entre l'anode et la cathode est maintenue constante pendant la croissance. La géométrie circulaire a été

historiquement la plus utilisée. La raison est qu'au début [Mat84] ce type de croissances a été réalisé dans le but de reproduire les agrégats fractals obtenus par DLA, qui sont aussi à géométrie circulaire. Depuis, de nombreuses expériences ont été réalisées dans le même type de cellules car cela permet de comparer directement les différents résultats obtenus. La géométrie circulaire permet d'avoir une nucléation isotrope des branches, car la cathode est d'habitude assez fine et on peut la comparer à une pointe. Le désavantage de ce type de cellules est que rien n'est constant dans le temps ce qui fait que l'analyse quantitative est très difficile à faire.

Les cellules en géométrie parallèle sont constituées de deux électrodes parallèles et dans la plupart des expériences le courant circulant entre les deux électrodes est maintenu constant. L'argument en faveur de ce type de cellule est le fait qu'avec un courant constant il est possible d'avoir une croissance invariante dans le temps (stationnaire) et une analyse quantitative est plus facile à faire [Cha90].

Certains auteurs ont remarqué que la morphologie est la même si on utilise un courant constant où une tension constante en géométrie parallèle [Zha00], [Fle93a]. Nous mêmes avons fait des croissances de fer en géométrie parallèle en tension ou en courant constants sans observer de différences morphologiques. Cependant, la plupart de nos expériences ont été faites en cellule circulaire, tension constante.

On a vu dans le paragraphe I.1 que la valeur contrôlée (différence de potentiel entre l'anode et cathode) est la somme de plusieurs termes. Cette situation est valable pour toutes les expériences, avec quelques exceptions [Kah89, Kah90], [Cos91] où une électrode de référence a été utilisée. Dans ces expériences, l'électrode de référence permet de maintenir constante la différence de potentiel par rapport à la cathode. Cependant la différence de potentiel entre l'électrode de référence et la cathode est égale à la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'agrégat si la résistance de l'agrégat est nulle, ce qui n'est pas le cas car l'agrégat a une résistance non négligeable [Gri87], [Mel90]. De plus une électrode de référence par rapport à l'agrégat ne peut pas être utilisée car l'agrégat avance en solution avec une vitesse de quelques dizaines de $\mu\text{m/s}$ et dans ces conditions le placement d'une électrode de référence devant le front de croissance est presque impossible.

I.2.3 Un modèle de l'électrodéposition quasi 2D.

Bien qu'au premier abord un système quasi-2D ne présente pas de grandes différences par rapport à un système classique 3D, il nécessite un traitement à part, en raison de certaines particularités comme la faible épaisseur de la cellule et l'utilisation d'électrolytes binaires. La faible épaisseur de la cellule diminue les mouvements convectifs de la solution et l'utilisation des électrolytes binaires induit des écarts importants de la neutralité [Cha90]. Chazalviel a réussi, en partant des équations électrochimiques simples et avec quelques hypothèses simplificatrices, à

obtenir les expressions exactes du profil de concentration et du potentiel dans la cellule. On se propose de schématiser son modèle qui a été développé pour une géométrie parallèle.

Les hypothèses de départ sont:

- il n'y a pas de mouvement convectif dans la solution
- l'épaisseur de la cellule étant faible on suppose que le problème est bidimensionnel
- le dépôt se fait de manière uniforme et la surface de la cathode ne change pas, comme si le cation était absorbé par la cathode sans que sa surface soit modifiée
- aucun paramètre électrochimique ne dépend des concentrations locales
- le calcul est fait à l'état stationnaire

Les équations de départ sont:

1) l'équation de conservation des espèces chimiques

$$\frac{\partial C_{a,c}}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{\Psi}_{a,c} \quad (I.2.1)$$

où a désigne les anions et c désigne les cations

2) les flux des anions et de cations sont donnés par l'expression (I. 1.4) avec le terme de convection nul et en écrivant $\vec{E} = -\nabla\Phi$:

$$\vec{\Psi}_c = -D_c \nabla C_c + u_c C_c \vec{E} \quad (I.2.2)$$

$$\vec{\Psi}_a = -D_a \nabla C_a - u_a C_a \vec{E} \quad (I.2.3)$$

les mobilités u_a et u_c sont définies comme positives

3) l'équation de Poisson

$$\Delta\Phi = -\nabla \cdot \vec{E} = \frac{-e(z_c C_c - z_a C_a)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (I.2.4)$$

où ϵ est la permittivité électrique relative de la solution, ϵ_0 est la permittivité électrique du vide

Le courant est maintenu à travers les interfaces électrolyte/électrode seulement par les cations, à la cathode par le dépôt des ions métalliques et à l'anode par la dissolution de celle-ci. Ne se déposant pas les anions ne participent pas au courant. Autrement dit le flux des anions est

nul, ce qui implique que pour ces ions, la diffusion compense exactement la migration. On a dans cette compensation l'ingrédient essentiel du modèle. L'égalité entre le terme de diffusion et le terme de migration dans la relation (I.2.3) nécessite soit un faible champ électrique soit une très faible concentration. Ainsi l'existence de deux zones est supposée. La première est située juste devant le dépôt et elle est caractérisée par une concentration en anions nulle et une faible concentration en cations, dans la suite on va l'appeler zone de charge d'espace ou zone chargée. Un champ électrique fort E_1 règne dans cette zone dont l'épaisseur est faible, une dizaine de μm . La deuxième zone s'étend dans le reste de la cellule. La concentration en anions y est égale à celle en cations et à la concentration initiale de la solution C_0 .

A l'état stationnaire (la distribution limite dans la figure I.2) le courant total est porté par les cations et la densité du courant j est donnée par la relation:

$$j = j_c = 2ez_c u_c C_{c,2} E_2 = 2ez_c u_c C_0 E_2 = ez_c u_c C_{c,1} E_1 \quad (\text{I.2.5})$$

où l'indice $_2$ se réfère à la deuxième zone et l'indice $_1$ se réfère à la première zone.

Le facteur 2 dans la relation (I.2.5) vient du fait que la diffusion et la migration sont égales et dans le même sens pour les cations, cet effet est connu aussi sous le nom de ambidiffusion (des résultats similaires ont été obtenus par Bruinsma et al. [Bru90] pour un électrolyte contenant des ions monovalents). Dans la zone chargée on peut négliger la contribution de la diffusion au courant car le champ électrique est très intense.

A l'état stationnaire la plus grande partie de la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est absorbée dans la zone chargée et très peu dans le reste de la cellule. L'épaisseur de la zone chargée est donnée par la relation [Cha90]:

$$l = \left[\frac{9\epsilon\epsilon_0 Dz_c z_a}{16kT(z_c + z_a)} \cdot \frac{V_0^2}{C_0} \right]^{1/3} \quad (\text{I.2.6})$$

on note V_0 la tension appliquée entre les deux électrodes.

On peut comprendre que l'épaisseur de la zone chargée est d'autant plus grande que la différence de potentiel appliquée est grande car presque toute cette différence de potentiel doit y être absorbée, à cause de la charge accumulée (voire la relation (I.2.4)). La conservation du courant dans la cellule, relation (I.2.5) impose $2C_0 E_2 = C_{c,1} E_1$ et ainsi la concentration des cations doit être beaucoup plus faible que C_0 car E_1 est beaucoup plus grand que E_2 . L'existence de la zone chargée est un résultat très important du modèle et cette zone va déterminer en grande partie l'évolution de la croissance. Les profils des concentrations et du potentiel dans une cellule dont les électrodes sont situées à une distance L sont présentés dans la figure I.2.

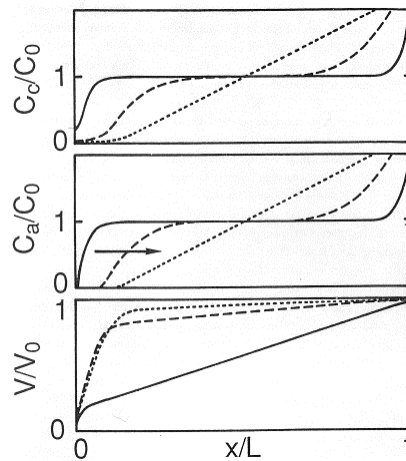


Fig. I.2 Figure extraite de l'article de Chazalviel [Cha90]. De haut en bas, la concentration en cations, la concentration en anions et le potentiel dans la cellule, représentés au cours du temps; trait continu: quelques secondes après avoir appliqué le potentiel V_0 ; trait tiret temps intermédiaire; trait pointillé: la distribution limite. La cathode est située à gauche et l'anode est située à droite.

L'état stationnaire qu'on vient de décrire n'existe pas en réalité car dès que le champ électrique atteint une valeur seuil, la surface de la cathode est déstabilisée et des branches commencent à pousser. L'apparition des branches déplace la croissance vers un état dans lequel la largeur de la zone chargée est plus petite et seule une fraction du potentiel appliqué sera absorbée dans cette zone. On peut schématiser l'évolution de la croissance comme suit: à l'application d'une différence de potentiel, les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode. A la cathode se construit alors une zone où il y a une faible concentration en cations et une encore plus faible concentration en anions, d'où une différence $z_c C_c - z_a C_a$ de plus en plus grande et un champ électrique de plus en plus fort. Quand le champ électrique, dans la zone chargée, atteint une valeur seuil, des branches commencent à pousser. La croissance des branches diminue la zone de charge tandis que les anions qui migrent vers l'anode sous l'effet du champ électrique dans la zone où $C_c = C_a = C_0$ (fig. I.2) augmentent la zone chargée. Un état de croissance stationnaire est réalisée quand la largeur de la zone est constante dans le temps ce qui impose une vitesse d'avancement du front de croissance égale à la vitesse de migration des anions. On a dans l'égalité précédente la deuxième déduction importante du modèle. On trouve le même résultat dans la ref. [Mel90] où la vitesse de croissance est supposée égale à la vitesse de migration des anions.

Suite à cette description faite on peut diviser la cellule en quatre zones:

- la zone 0 est la partie occupée par l'agrégat et la solution sans ions car les cations ont été consommés par la croissance et les anions ont migré vers l'anode
- la zone 1 est la zone chargée, située devant le front de l'agrégat, d'épaisseur constante dans le temps, contenant peu de cations, pas du tout d'anions et conduisant donc à un champ électrique intense

- la zone 3 est située dans le voisinage de l'anode et présente une grande concentration en anions et en cations, les premiers amenés par la migration et les derniers produits par la dissolution anodique. Cette zone est très conductrice car elle est très concentrée.
- la zone 2 s'étale entre les zones 1 et 3 et sa largeur diminue avec la vitesse d'avancement de l'agrégat. Dans cette région $C_c = C_a = C_0$

En conclusion le modèle a permis d'obtenir deux résultats très importants, notamment:

- l'existence d'une zone chargée devant le front de croissance
- l'égalité entre la vitesse de croissance des branches et la vitesse de migration des anions.

Un résultat secondaire, qui dérive du deuxième résultat, est l'estimation de la masse déposée dans l'agrégat, quand il occupe une surface donnée:

$$m = m_0 \left(1 + \frac{u_c}{u_a} \right) \quad (I.2.7)$$

où m_0 est la masse des cations qui se trouvait au début de la croissance dans la même surface.

Un second calcul fait par Chazalviel tient compte de la croissance des branches et essaie de caractériser la morphologie, mais toujours en absence de mouvements de convection. Les travaux de Fleury et collaborateurs ont permis de valider le modèle de Chazalviel. Des mesures in situ ont révélé des chutes de potentiel de quelques volts au bout des branches [Fle91b].

I.2.4 Mouvements convectifs en cellule fine

Les mouvements de la solution ont été considérés un certain temps comme négligeables dans l'étude des croissances arborescentes. La preuve de l'existence de champs électriques intenses au bout des branches [Fle91b] et plus tard la confirmation expérimentale de la variation de la concentration à la cathode [Bar94], [Ros94] ont conduit à considérer plus attentivement cet aspect.

Une étude concernant l'existence de rouleaux électroconvectifs au bout des branches et leur effet sur la croissance a été réalisé par Fleury et ses collaborateurs. Dans ces études la zone chargée est considérée avoir une largeur d'environ $1\mu\text{m}$ [Fle92], [Fle93a]. L'existence de cette zone détermine l'apparition de champs électriques intenses, de l'ordre de 10^6 V/m. Sous l'action de ces champs le fluide est mis en mouvement au bout des branches. Pour une cathode massive Bruinsma et al. [Bru90] ont montré qu'un mouvement de convection peut être induit par le champ électrique mais ce mouvement doit être faible (car le fluide est poussé contre la cathode et ne peut pas s'échapper). L'agrégat est loin d'être une cathode compacte et Fleury et al. ont

montré, en modélisant l'agrégat comme un peigne et en considérant qu'une branche permet au fluide de passer, que des rouleaux convectifs apparaissent au bout des branches. Ces rouleaux ont été observés expérimentalement dans le cas des croissances de type DBM ou DLA pour des croissances de cuivre ou zinc [Fle92] [Fle93b] [Hut95]. Ces rouleaux ont même été considérés comme responsables de l'apparition des ramifications des branches dans les morphologies de type DBM [Fle94]. Dans le cas des croissances dendritiques de zinc de tels rouleaux ne sont pas observés en général et ceci est attribué au caractère différent de ces croissances. Un aspect intéressant à noter est que dès que les rouleaux sont observés, des branches sont également observées et il est difficile de dire si ce sont les branches qui organisent les rouleaux ou l'inverse. Des branches peuvent être détruites par les rouleaux quand les courants sont forts [Fle93a].

Les mouvements déterminés par la convection naturelle ou gravitationnelle ont été également un sujet d'études théoriques et expérimentales. Comme on l'a déjà vu, la solution est moins concentrée à la cathode et plus concentrée à l'anode, par rapport au reste de la cellule. Des courants ascendants se développent à la cathode et descendants à l'anode (la solution moins concentrée étant moins lourde va monter sous l'action de la gravité, un raisonnement similaire est fait pour la solution plus concentrée). Chazalviel a montré que la longueur d'un rouleau convectif varie en temps comme $t^{4/5}$ pour les temps courts et comme $t^{1/2}$ pour les temps longs [Cha96], ces déductions sont en accord avec les expériences [Hut95].

Une étude assez complète des mouvements convectifs a été réalisée par Huth et al. [Hut95] qui ont visualisé ces mouvements convectifs en utilisant des particules traceur (Fig.I. 3).

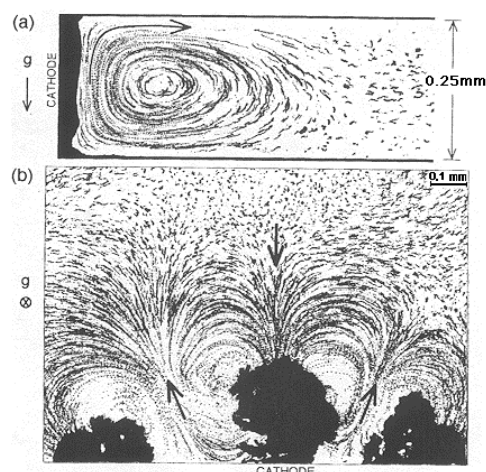


Fig.I.3. Mouvements convectifs à la cathode, visualisés à l'aide de particules traceur (1-3 μ m); a) mouvement perpendiculaire au plan de croissance engendré par la convection naturelle, b) mouvement dans le plan de croissance engendré par l'électroconvection. (figure extraite de la référence [Hut95]).

Ils ont pu montrer l'influence des paramètres de croissance comme l'épaisseur de la cellule, la densité de courant, la concentration sur la convection naturelle (fig I.4). Ils ont obtenu

également une expression de la taille des rouleaux en fonction de ces paramètres dans des cellules fines et pour des temps longs:

$$L(d,j,t) = \alpha j^{3/10} d^{6/5} t^{1/2} \quad (I.2.8)$$

où j est la densité du courant en mA/cm², d est l'épaisseur de la cellule en cm, t est le temps en secondes et α est une constante qui vaut 0.48.

Une autre catégorie de mouvements convectifs sont ceux engendrés par le champ électrique. Comme on l'a déjà vu, au bout des branches de forts mouvements s'installent dès que les branches commencent à pousser. Les mesures faites par Huth et al. ont permis de comparer les résultats théoriques de Fleury et al. [Fle93b] avec les observations expérimentales. Les mouvements sont dans un bon accord du point de vue qualitatif, mais les vitesses déterminées expérimentalement sont de 5 ordres de grandeur plus petites.

Un deuxième mouvement convectif engendré par le champ électrique et mis en évidence dans les cellules fines par les mêmes auteurs est l'électro-osmose. Ce mouvement est dû aux charges qui se trouvent à l'interface solution /plaques limitant la cellule et qui migrent sous l'action du champ électrique en mettant le fluide en mouvement. Le nombre et le signe de ces charges dépendent du matériau de la plaque utilisée et du type de nettoyage fait [Hut95]. Ce mouvement est en général faible par rapport aux mouvements de convection naturelle et d'électroconvection.

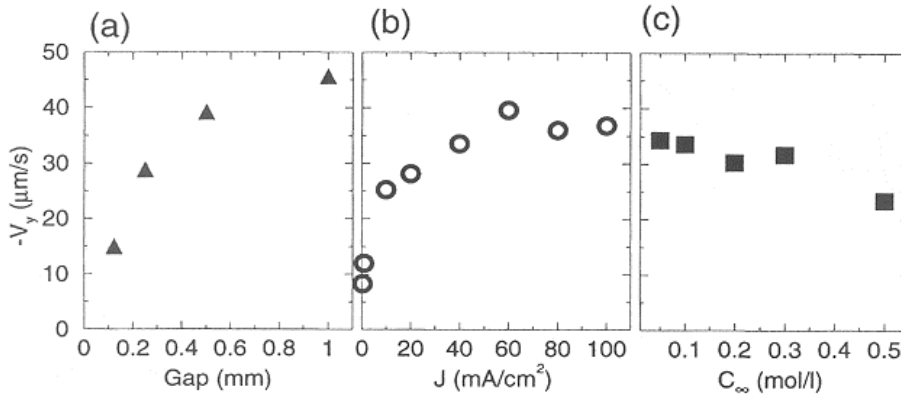


Fig.I.4 Influence de l'épaisseur (a), de la densité du courant (b), de la concentration (c), sur la convection naturelle (figure extraite de la référence [Hut95]).

Un autre mouvement à été observé par nous-mêmes et d'après nos connaissances il n'a pas été rapporté auparavant dans l'électrodéposition en couche mince. Ce mouvement a été observé en cellules ouvertes (voir chapitre II) pour des fortes densités du courant (forte tension et concentration moyenne, ou forte concentration et tension moyenne). Le mouvement est engendré à l'électrode centrale qu'elle soit polarisée positive ou négative et il est parfois tellement violent qu'il arrive à rompre le film de solution pour des densités du courant très grandes. C'est en fait la

limite maximale pour les densités de courant qu'on peut utiliser en cellule ouverte. Le mouvement est visible dès que la différence de potentiel entre les électrodes est établie et le film de solution est rompu (quand c'est le cas) en moins de deux secondes. La solution avance vers l'électrode extérieure sous forme d'une vague circulaire et quand le film est rompu le cercle "creux" à environ 3 mm de diamètre ce qui suppose des vitesses de la solution d'environ 0.5mm/s (l'électrode centrale a un diamètre de 1mm). Ce mouvement ne peut être l'effet d'aucun des phénomènes présentés. La convection naturelle ne peut pas être invoquée car celle-ci s'installe après un certain temps or nous observons le mouvement dès au début. Le sens des mouvements rapportés auparavant et qui sont engendrés par le champ électrique dépend de la direction du champ mais dans notre cas, quelque soit le sens du champ électrique, le mouvement est toujours orienté vers l'électrode extérieure. Le mouvement est probablement dû à la configuration circulaire de la cellule mais des investigations supplémentaires seront nécessaires afin de pouvoir expliquer son origine. Un effet de type Bénard-Marangoni, dû à un échauffement plus fort à l'électrode centrale en raison des densités de courant plus fortes n'est pas complètement exclu. Un mouvement des impuretés situées à environ 2 mm de la cathode, observé dès l'application de la tension, semble pourtant éliminer cette possibilité. Il est probable que ce mouvement existe pour toutes les croissances réalisées en géométrie circulaire.

Tous ces mouvements influencent fortement la croissance, d'une part par les effets sur le transport des ions dans la cellule et dans la zone chargée, d'autre part par des effets mécaniques sur l'agrégat. L'influence de la convection sur les croissances a été prouvée expérimentalement [Hut95], [Bru95] et dans les situations les plus défavorables (cellule verticale en géométrie parallèle avec la cathode en bas) la convection parvient même à inhiber la croissance des branches.

Suite aux résultats théoriques et expérimentaux présentés on peut se faire une image cohérente de l'évolution de la croissance en temps, au moins pour les croissances de type DBM (cf. paragraphe I.2.1) Il faut rappeler que les croissances en cellule fine sont en général limitées par le transport dans la solution. Après l'application de la tension, les cations commencent à se déposer et les ions à migrer vers l'anode. Le dépôt des cations et la migration des anions entraînent l'apparition d'un gradient de concentration devant la cathode qui s'étale sur quelques centaines de microns en cellules fines et peut atteindre quelques mm dans une cellule d'épaisseur 250 μm [Leg00a]. Juste à côté de la cathode commence à se construire la zone chargée avec une faible concentration en cations et une concentration en anions nulle, qui a une largeur très faible, de l'ordre du μm . Le surplus de cations entraîne l'apparition de champs électriques intenses. Quand le champ électrique atteint une certaine valeur, l'interface cathode/solution est déstabilisée et des branches sont nucléées. La solution est elle aussi déstabilisée et des mouvements électroconvectifs sont engendrés dans le plan de la croissance (Fig. I.3). Ces mouvements réduisent la largeur de la zone chargée et augmentent le transport vers l'agrégat

influençant ainsi sa morphologie. Après quelques secondes s'installe la convection naturelle, dont le mouvement est perpendiculaire au plan de croissance, dans le voisinage des électrodes (Fig. I.3). Le front de croissance et les mouvements convectifs avancent vers l'anode avec la vitesse de migration des anions, en réduisant la zone neutre de la cellule où les concentrations en anions et en cations sont égales à la concentration initiale. Cette réduction de la zone ohmique est caractérisée par une augmentation du courant en tension constante. On reviendra sur cet aspect dans le chapitre III. Simultanément à l'anode se forme une zone de plus en plus concentrée qui entraîne l'apparition de rouleaux convectifs qui avancent vers la cathode. Cette image de la croissance décrit les croissances DBM, mais n'est pas adaptée au cas des croissances dendritiques pour lesquelles on n'observe pas d'électroconvection et où le front de croissance est loin d'être aussi régulier.

I.2.5 Morphologies

La plupart des arborescences flottantes que nous avons réalisées et étudiées ont une morphologie DBM ou dendritique. Nous allons donc faire une présentation plus détaillée de ces morphologies dans la partie qui suit.

Morphologie de type DBM

La morphologie de type DBM est caractérisée par un grand nombre de branches avec une enveloppe stable (un front circulaire dans une géométrie circulaire et un front plan dans une géométrie parallèle). De nombreuses études concernant les arborescences DBM ont été réalisées. Le but étant d'une part d'expliquer l'étonnante stabilité de l'enveloppe et d'autre part d'obtenir des modèles quantitatifs pour les croissances arborescentes. En ce qui concerne la stabilité de l'enveloppe plusieurs explications ont été proposées que nous allons présenter brièvement.

La première consiste à dire, en s'appuyant sur des résultats de modélisation des croissances dendritiques, que la morphologie DBM est le résultat de la sélection du mode de croissance de plus grande vitesse quand l'anisotropie cristalline n'est pas suffisamment grande pour générer des dendrites [Ben86]. Cette vitesse est liée au nombre de branches pour un rayon donné, donc une vitesse grande implique un grand nombre de branches. On voit qu'un tel type de croissance a tendance à faire un grand nombre de ramifications dont il résulte une morphologie très dense. Cette explication n'est pas capable de justifier l'existence des morphologies DBM dans le cas des arborescences de zinc dans lesquelles une forte anisotropie cristalline existe favorisant plutôt des morphologies dendritiques.

Une deuxième explication est donnée par Grier et al. [Gri87], [Gri93] qui ont fait une analyse de la stabilité de l'enveloppe à la manière Mullins et Sekerka [Mul63]. Le rôle de la

tension de surface qui stabilise une surface massive est joué dans le cas des arborescences par la résistance électrique des branches (la tension de surface correspondant aux branches ne peut être responsable que pour une stabilisation à petite échelle). Cette explication n'est pas valable que pour des croissances en géométrie circulaire où l'effet stabilisant de la résistance électrique est renforcé par la géométrie circulaire. Une analyse similaire faite dans les cas de croissances en géométrie parallèle conduit à une vitesse du front de croissance en $t^{1/2}$ [Lin96], ce qui n'est pas du tout en accord avec l'expérience. La résistance des branches ne peut pas être invoquée au début de la croissance, or expérimentalement on observe que les croissances sont en général dès le début de morphologie DBM. Un autre contre argument est donné par quelques croissances que nous avons observées, plus proches du DLA au début, mais devenues DBM après un certain temps (Fig. I.5). En conclusion il semble que la stabilité de la morphologie DBM n'est pas due à la résistance des branches.

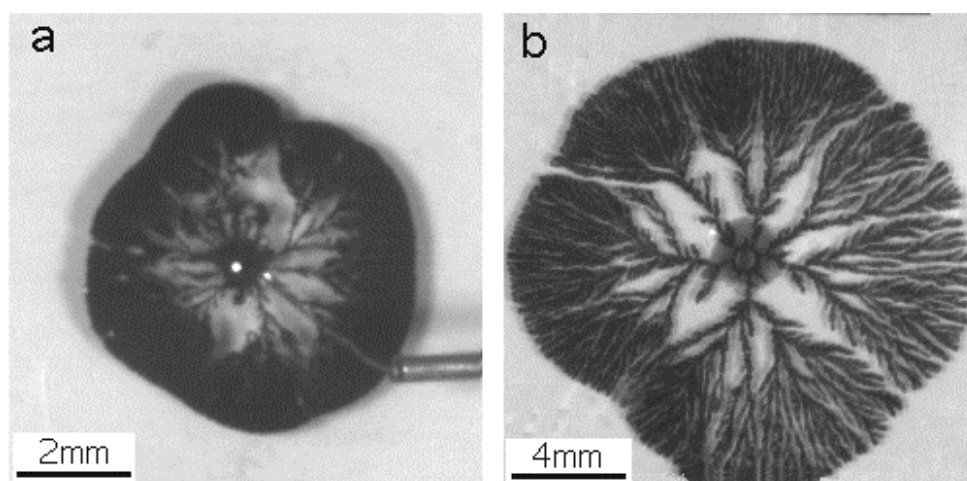


Fig. I.5 Stabilisation de la morphologie DBM. a) arborescences de fer; concentration de la solution 0.5 M, tension 10 V, cellule ouverte. b) arborescence de zinc; concentration de la solution 0.06 M, tension 26 V, cellule fermée d'épaisseur 200µm

Une troisième explication, proposée par Garik et al. [Gar91] consiste à dire que la stabilité de l'enveloppe est donnée par la tension de surface de la solution à l'interface croissance / solution. Cette tension est induite par la différence de viscosité, résultant de la différence de concentration entre le volume de solution et la zone située devant le front de croissance. L'existence d'une telle tension nécessite une variation rapide de la concentration ainsi qu'une concentration de la solution assez importante. Des morphologies DBM étant également obtenues pour de faibles concentrations et une transition de DLA au DBM étant observée pour la même concentration, cette explication est peu consistante.

Une quatrième explication a été proposée par Erlebacher et al. [Erl93]. Elle s'appuie sur les résultats d'un modèle numérique de type DLA qui prend en compte la couche chargée située devant le front de croissance et qui néglige l'anisotropie cristalline. Dans ce modèle, la particule se déplace sous l'action de la diffusion entre l'anode et la zone chargée de largeur L qui épouse la

forme de l'agrégat. Dans la zone chargée la particule se déplace sous l'action du champ électrique, suivant des trajectoires droites. La concentration est représentée par le nombre de particules J qui arrivent sur l'unité de longueur de l'enveloppe de la zone chargée. La longueur d'onde moyenne de la perturbation de l'enveloppe peut s'écrire $\lambda = 1/J$ si on considère que le diamètre de la particule est égal à 1. La morphologie DBM est obtenue quand la longueur d'onde moyenne de la perturbation de l'enveloppe de la zone chargée est plus petite que la largeur de la zone chargée $\lambda \leq L$ ou autrement dit pour $JL \geq 1$. On a vu que la largeur de la couche chargée est proportionnelle à $(V_0^2/C_0)^{1/3}$, (rel. I.2.6) en conséquence dans l'expérience on doit obtenir les morphologies DBM dans les cas où les densités de courant sont assez grandes et où l'anisotropie peut être négligée.

Une modélisation de la morphologie DBM a été proposée récemment par Elezgaray [Ele00] basée sur le modèle introduit par Tu et al. [Tu95], qui est une variante du modèle de champ moyen pour le DLA, introduit par Witten et Sander [Wit83]. Dans le modèle de Elezgaray, trois grandeurs sont prises en compte: la concentration de la solution électrolytique C_0 , la densité de l'agrégat (où il tient compte des résultats antérieurs qui montrent que la densité des branches est environ 2 fois C_0 [Leg00a]) et le champ électrique. Des simulations numériques ont permis d'obtenir des agrégats formés de branches qui avancent avec un front plan, ces branches étant en fait des perturbations dont la longueur d'onde est la largeur des branches. Cette largeur des branches est trouvée du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion, définie comme D/v où D est le coefficient de diffusion ambipolaire et v la vitesse de l'avancement du front. Les résultats du modèle présenté sont en bon accord avec des expériences faites par les mêmes auteurs [Leg98], [Leg00a].

Un résultat intéressant des travaux expérimentaux et théoriques réalisés par Léger et al. est que le courant imposé (les expériences ont été faites en géométrie parallèle courant constant) influence la structure interne de branches mais modifie peu le nombre des branches alors que la concentration augmente le nombre des branches mais ne modifie pas leur structure. Ces résultats sont en relatif bon accord avec les observations que nous avons fait dans le cas des arborescences de fer. Nous-mêmes observons une densification des branches lorsque la concentration augmente (Fig.I.6). Ce résultat est en accord avec le résultat du modèle de Chazalviel, relation (I.2.7) qui relie la masse de l'agrégat à la masse des ions qui se trouvaient dans la même surface et qui est d'autant plus grande que la concentration est grande.

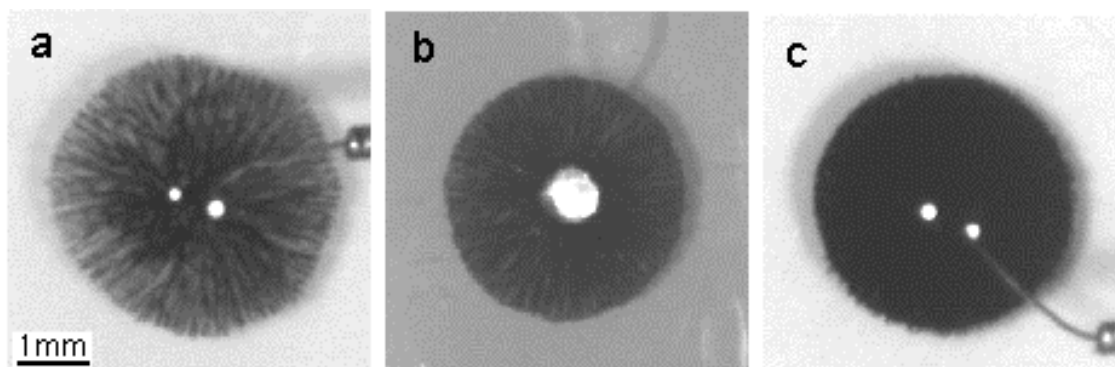


Fig.I.6 Augmentation du nombre de branches avec la concentration de la solution pour des croissances de fer réalisées en cellule ouverte et tension appliquée 10V a) concentration de la solution 0.02 M, b) concentration de la solution 0.06 M et c) concentration de la solution 0.1 M

Les différences entre les croissances obtenues pour la même concentration et différentes valeurs de tension appliquée sont nettement mieux définies à l'échelle de la structure des branches qu'à celle de la morphologie globale. En fait la même masse est distribuée dans un grand nombre de petites branches pour des tensions fortes et dans un nombre plus petit de grandes branches pour de faibles tensions (Fig.I.7) donnant des morphologies globales similaires. Nous observons par contre une augmentation du nombre des branches avec la tension appliquée dans le cas des croissances réalisées dans une cellule fine, d'épaisseur 10 μ m, contrairement aux résultats présentés dans les références [Leg98], [Leg00a].

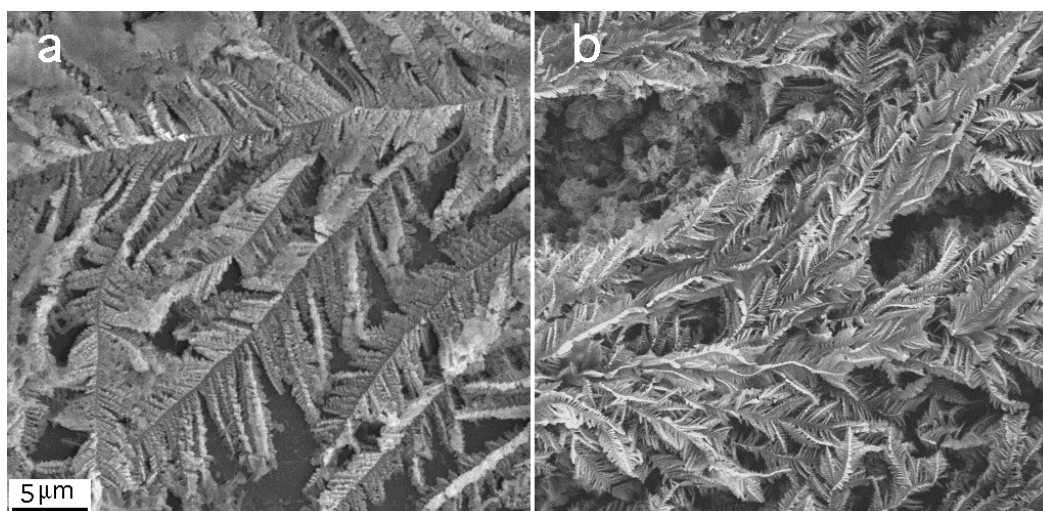


Fig.I.7 Variation de la structure des branches avec la tension appliquée; a)5V et b)20V. Observations SEM des arborescences de fer obtenues en cellule ouverte, concentration de la solution 0.06M

La totalité des expériences que nous avons faites nous conduit à être en accord avec les modèles proposés par Erlebacher et Elezgaray pour la morphologie DBM et qui sont assez similaires en fait. Les deux modèles ont en commun un fait important et notamment ils relient la perturbation élémentaire, (particule d'une part, branche de l'autre) à la largeur d'une zone caractéristique située au front de croissance (zone chargée et longueur de diffusion). Dans les

modèles, la morphologie DBM est obtenue si la longueur d'onde de la perturbation élémentaire est plus petite que la largeur de cette zone caractéristique. Expérimentalement cette zone caractéristique est la zone avec un gradient de concentration située devant le front de l'agrégat et où la concentration varie de sa valeur initiale C_0 à une valeur très faible juste devant les branches. La largeur de cette zone est déterminée en gros par la tension appliquée et la concentration initiale de la solution. En conclusion la morphologie DBM est obtenue expérimentalement dans tous les cas où la tension est suffisamment grande pour créer une zone assez large de gradient de concentration et où la concentration est suffisamment grande pour générer un nombre suffisamment de branches. Pourtant, si la tension est trop forte les mouvements convectifs engendrés peuvent perturber fortement la croissance et ainsi détruire la morphologie DBM. On pense que c'est la raison pour laquelle la croissance est très perturbée au début dans la figure I.5 car le champ électrique y est plus intense.

Morphologie dendritique

Une morphologie dendritique est caractérisée par des axes principaux droits avec des branches secondaires disposées régulièrement [Saw86], [Tri 92], [Zik96] (FigI.8). De nombreuses études ont été menées sur des dendrites obtenues par solidification. Le consensus général dans ce cas est qu'à l'origine des dendrites se trouve l'anisotropie cristalline [Cha76], [Ben83], [Ben85], [Kes84].

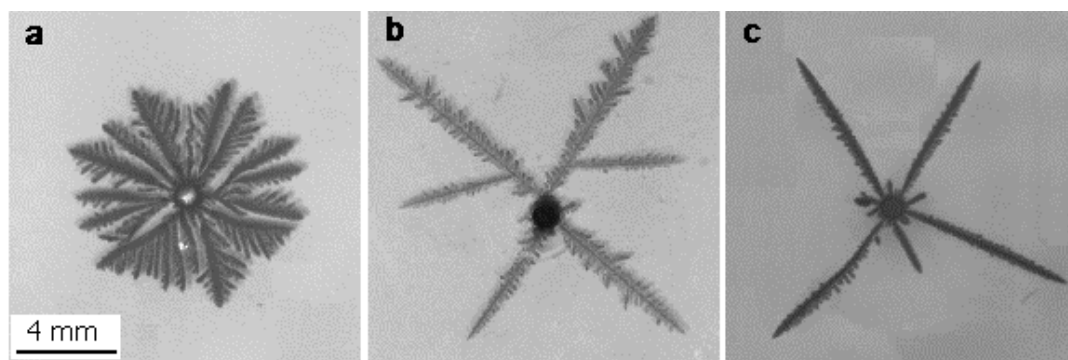


Fig.I.8 Morphologie dendritique obtenue dans le cas du zinc pour différentes conditions de croissance. a) concentration 0.06 M et épaisseur de la cellule 200 μm , b) concentration 0.3 M, épaisseur de la cellule 100 μm , c) concentration 0.3 M épaisseur de la cellule 200 μm . Les croissances ont été réalisées en géométrie circulaire et tension constante 10V

Dans le cas des arborescences obtenues par électrodéposition la morphologie dendritique est en général attribuée aux effets de la structure cristalline [Saw86], [Wan93]. D'après nos connaissances, des morphologies dendritiques n'ont été observées que dans le cas de croissances de plomb et zinc. Cela laisse supposer que seuls certains métaux ont tendance à croître sous forme de dendrites à grande échelle. A petite échelle pourtant de nombreuses autres croissances présentent des branches constituées de dendrites, même dans le cas de certaines morphologies

DBM [Hib88], [Bod02]. Une possible explication de la formation de la morphologie dendritique a été décrite par Grier et al. [Gri90]. Ils proposent un schéma "keystone model" dans lequel les atomes d'hydrogène qui entrent dans la structure des branches stabilisent un ordre à grande distance. Cette stabilisation est d'autant plus importante que la vitesse de croissance est grande. Avec ce schéma de formation, la morphologie dendritique devrait être obtenue pour n'importe quel métal, ce qui n'est pas le cas.

Les conditions dans lesquelles la morphologie dendritique est obtenue ne sont pas bien déterminées. Dans les diagrammes de phase, qui tous ont été réalisés pour le zinc, la morphologie dendritique est observée soit pour de grandes tensions et concentrations [Gri86] soit pour des valeurs moyennes de tension et concentration [Saw86], [Tri 92]. Un diagramme de phase a été réalisé en géométrie parallèle et courant constant [Zik96], dans ce cas la morphologie dendritique a été obtenue pour de grandes concentrations, $C > 0.3$ M, pour toutes les valeurs de courant imposé. Une correspondance entre ces diagrammes est pourtant difficile à trouver. L'effet des paramètres physico-chimiques a été suggéré pour expliquer les différences existantes [Kuh94a].

En ce qui nous concerne, même si notre but n'a pas été la réalisation d'un diagramme de phase, nos études nous ont amené à faire des croissances pour différentes valeurs de la tension appliquée, de la concentration de la solution et de l'épaisseur de la cellule. Plusieurs faits sont observés. Tout d'abord la concentration est déterminante dans l'apparition des dendrites: pour les faibles concentrations, 0.01 M, la morphologie dendritique n'a jamais été observée malgré la large gamme de tensions appliquées (2.6-30V) et d'épaisseurs de la cellule (10-200 μ m). Pour une concentration de 0.3 M nous avons obtenu des dendrites dans la gamme de tensions appliquées entre 10 et 30V et pour toutes les épaisseurs de la cellule (10-850 μ m). Pour une concentration de 1 M nous avons obtenu une morphologie de type "open" (voir figure I.1) pour une tension de 2.6V et des dendrites pour des tensions entre 6 et 30V. Il faut préciser que les dendrites obtenues à forte tension ont tendance à être courbées, mais ont toujours une branche principale avec des branches secondaires disposées régulièrement. Il faut dire également que les croissances de type "open" ne sont pas en fait des arborescences flottantes, elles poussent beaucoup moins vite que les dendrites obtenues à 6V par exemple et les agrégats sont robustes et peuvent être considérés comme des dépôts massifs ramifiés. Des observations similaires ont été rapportées dans la référence [Saw86].

Des résultats intéressants sont obtenus pour une concentration de 0.06M, en faisant des croissances dans des cellules de différentes épaisseurs. Cette concentration semble être proche de la valeur critique inférieure pour laquelle la morphologie dendritique est obtenue. Quand la tension appliquée est faible, 2.6V, la morphologie dendritique est obtenue pour toutes les épaisseurs de la cellule de 200 μ m à 10 μ m. Si on augmente la tension appliquée, la morphologie

dendritique n'est plus obtenue. Si l'épaisseur de la cellule est 10 μm les dendrites sont inhibées pour des tensions plus grandes que 4V. Pour une épaisseur de la cellule de 200 μm les dendrites sont inhibées pour des valeurs de la tension plus grandes qu'une certaine valeur qui dépasse 10V. Nous avons fait une série de croissances à 10V en variant l'épaisseur de la cellule entre 10 et 200 μm . Dans ce cas, les dendrites sont inhibées pour une épaisseur de l'ordre de 50 μm (fig. III.2). Des variations de la morphologie induites par le changement de l'épaisseur de la cellule ont été rapportées par plusieurs auteurs, Tam et al. [Tam91], Triguerous et al. [Tri 92] et Argoul et al. [Arg95]. Dans ces expériences l'effet de la diminution de l'épaisseur est en quelque sorte similaire à la diminution de la concentration.

Une possible explication de ces résultats expérimentaux serait que avec une épaisseur plus grande, un nombre plus grand d'ions est amené au front de croissance par la même tension appliquée. Il ne faut en effet pas oublier que l'épaisseur de l'agrégat, dans une cellule épaisse, est de l'ordre du μm . Donc du point de vue de la croissance, l'épaisseur de la cellule joue en quelque sorte le même rôle que la concentration. En conséquence plus l'épaisseur est faible plus la tension à laquelle les dendrites sont inhibées est faible. Pour la même tension appliquée en diminuant l'épaisseur de la cellule, l'effet est similaire à la diminution de la concentration et les dendrites sont inhibées pour une épaisseur suffisamment petite.

Pour une série des croissances réalisées en cellule d'épaisseur 200 μm on a pu remarquer l'importance de l'état de la cathode dans l'apparition des dendrites. Quand la croissance est démarrée à partir d'une cathode qui n'a pas été polie et pour une tension de 10V on obtient des morphologies mixtes DBM dendrite (Fig. I.9), si la cathode est polie on obtient toujours des dendrites. Il est également intéressant de noter que si la croissance démarre DBM elle continue DBM et que si elle démarre dendritique, elle continue dendritique. Nous avons démarré une croissance à 2.6V et à un moment donné la tension a été augmentée très vite à 30V, la morphologie est resté dendritique même si le nombre de branches a augmenté (Fig.I.9).

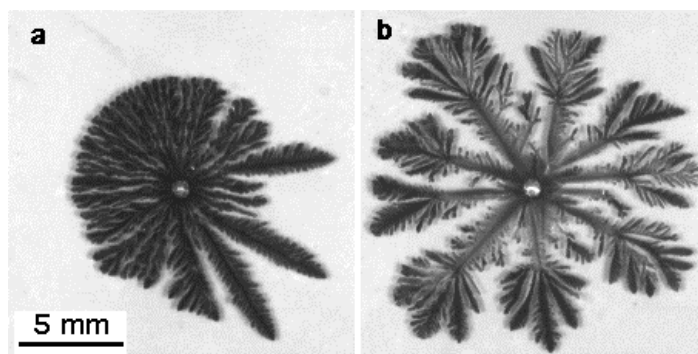


Fig.I.9 Croissances de zinc 0.06M en cellule d'épaisseur 200 μm ; a) croissance faite à partir d'une cathode non polie, tension appliquée 10V b) croissance démarrée à 2.6V, la tension a ensuite été très vite augmentée à 30V

En ce qui concerne la croissance mixte DBM-dendritique, une explication plausible serait la suivante. On a vu qu'après l'application de la tension se forme une zone chargée qui détermine l'apparition de branches et de rouleaux électroconvectifs dans le cas des croissances de type DBM, mais que ces rouleaux n'ont pas été observés dans le cas des dendrites. Cela nous fait penser que si les branches sont nucléées pour une valeur de champ électrique qui est plus petite que la valeur pour laquelle la solution est mise en mouvement, des dendrites sont générées. Dans le cas où les branches sont nucléées pour une valeur de champ pour laquelle des rouleaux sont également générés, les rouleaux perturbent les branches et s'installe un régime où la croissance est pilotée par l'avancement de la zone perturbée avec la vitesse de migration des anions et une morphologie DBM est obtenue. Quand la cathode n'est pas polie, l'oxyde qui en couvre la surface introduit une surtension supplémentaire de nucléation (l'oxyde isole la cathode), la nucléation des branches est retardée et ainsi des rouleaux convectifs sont engendrés. Bien sûr cette couche d'oxyde n'est pas homogène et il peut exister des endroits où la nucléation se fait plus vite ce qui explique la coexistence des dendrites et de la zone DBM dans la figure I.9.

La conclusion de ces expériences est que la concentration stabilise la morphologie dendritique alors qu'une forte tension a plutôt tendance à la détruire. Le mécanisme par lequel la concentration stabilise la morphologie dendritique n'est pas très clair, mais ce qui est sûr c'est que même pour de fortes tensions, des dendrites sont obtenues quand la concentration est suffisamment grande.

Si pour de grandes épaisseurs de la cellule, la déstabilisation par la tension se manifeste par les mouvements électroconvectifs, pour de petites épaisseurs les effets d'électro-osmose sont probablement dominants car l'influence des deux interfaces solution/plaque devient plus importante. Des mouvements violents des branches ont été observés dans des cellules d'épaisseur 10 μm et tensions grandes.

I.2.6 Dissolution cathodique

Un phénomène assez intéressant, observé dans le cas des croissances dendritiques de zinc, est la *dissolution cathodique* (Fig. I.10), phénomène qui, à notre connaissance, n'a jamais été rapporté dans la littérature. Trigueros [Tri 92] parle d'une nouvelle croissance des branches à partir des anciennes quand des tensions fortes sont imposées, mais comme on va le voir cela est en fait le résultat de la *dissolution cathodique*. Nous avons observé la *dissolution cathodique* pour des tensions moyennes, 10V et en général, quand la croissance atteint une certaine dimension. Habituellement, nous arrêtons les croissances avant qu'elles ne dépassent le milieu de la cellule afin d'éviter les changements morphologiques induits par l'effet Heker [Mel90], [Fle91a], [Kuh94b]. Si la croissance est poursuivie, dans la plupart des cas une dissolution des branches se produit, suivie d'une nouvelle croissance des branches à partir des anciennes. La

dissolution est tellement forte dans le cas des cellules très épaisses (800 μm) que les premières dendrites sont dissoutes avant qu'elle n'aient atteint le milieu de la cellule. Il faut préciser que dans ces cas les courants sont très grands, 50 mA pour un diamètre de la croissance de 4 mm.

Nous avons observé la dissolution pour une solution de concentration 0.3M, différentes tensions et différentes épaisseurs de la cellule mais la plupart des observations ont été faites dans le cas des épaisseurs faibles de la cellule (10 μm) et tension 10V. Dans ces conditions on observe en général le phénomène quand les dendrites ont une longueur assez grande mais il y a des cas où la dissolution est observée pour des longueurs de dendrites assez petites (Fig.I.12), ou des cas où elle n'est pas observée même si les dendrites arrivent à l'anode. La dissolution d'une dendrite commence le plus souvent dans la proximité de la cathode, mais elle peut démarrer aussi sur la longueur de la dendrite.

Au voisinage des dendrites dissoutes on observe dans la plupart des cas de nouvelles dendrites qui poussent. Assez souvent on peut voir une dendrite qui est dissoute avec une certaine vitesse et juste à côté d'elle une autre dendrite qui croît avec la même vitesse.

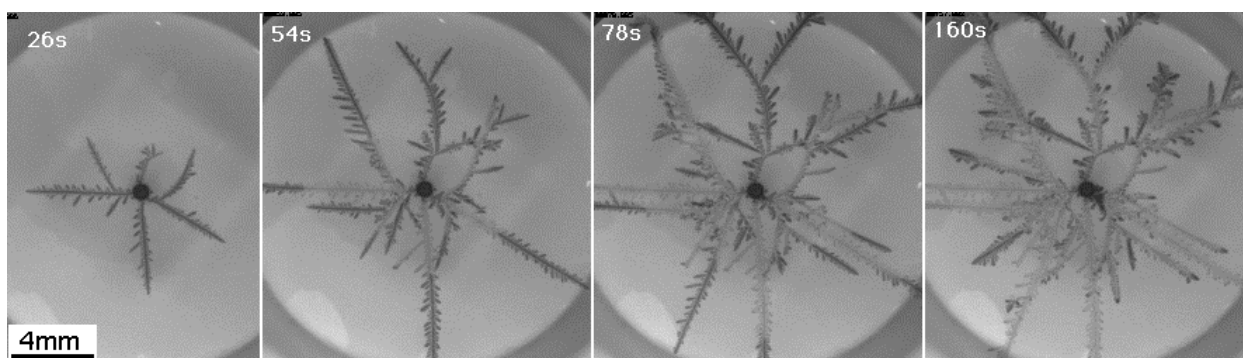


Fig. I.10 "Dissolution cathodique" pour une croissance dendritique de zinc obtenue pour une concentration 0.3 M tension 10 V, épaisseur de la cellule 25 μm . Dans la première image, la dissolution n'est pas commencée, le temps est marqué en haut à droite des images

Une explication du phénomène est la suivante. L'ingrédient nécessaire pour avoir la dissolution est la présence d'ions dans la solution à l'arrière d'une dendrite et c'est le cas, car on observe une croissance de dendrites dans ces zones. Prenons une dendrite qui arrive assez proche de l'anode. Si on coupe cette dendrite à un endroit proche de la cathode, la dendrite commence à se dissoudre à la coupure car elle perd le contact avec la cathode et son potentiel devient plus grand que le potentiel de la solution qui l'entoure (son potentiel deviendrait égal au potentiel où se trouve son bout si la dendrite était parfaitement conductrice).

Deux mécanismes peuvent déclencher cette coupure de la dendrite. Le premier est un grand courant combiné avec un défaut dans la dendrite. Quand une dendrite avance vers l'anode, le courant qui la traverse est de plus en plus grand, en raison de la diminution de la zone ohmique située entre l'agrégat et l'anode. L'augmentation du courant peut conduire à

l'endommagement de la dendrite, celle-ci peut fondre à l'endroit où se trouve le défaut et où la résistance électrique est plus grande. Ce mécanisme peut conduire à la dissolution des dendrites situées assez loin des autres dendrites. Expérimentalement on observe que la dissolution des dendrites isolées n'est pas très rapide.

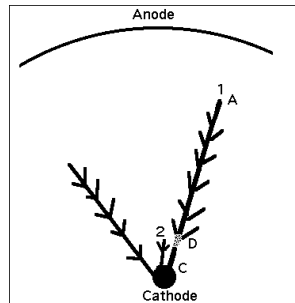


Fig.I.11 Schéma montrant la dissolution. En absence de la branche 2 la dissolution commence dans une zone où la dendrite est endommagée par le courant qui la traverse, une zone avec des défauts en général. La présence de la dendrite 2 dans le voisinage de la dendrite 1 détermine une dissolution de celle-ci pour des courants plus petits.

Le deuxième mécanisme, qui est aussi le plus souvent rencontré, consiste à avoir une dendrite petite dans le voisinage d'une grande dendrite (Fig.I.11) et le fait que le potentiel d'une dendrite dépend du courant qu'elle conduit. Entre les deux dendrites apparaît une différence de potentiel proportionnelle à la différence de courants qui passe dans les deux dendrites. Si on considère qu'elles ont la même résistance électrique ρ par l'unité de longueur, la différence de potentiel entre les deux dendrites au niveau D s'écrit: $\Delta V = V_1 - V_2 = \rho (L_1 I_1 - L_2 I_2) = \rho L_{CD} (I_1 - I_2)$; où $L_{1,2}$ sont les longueurs des deux branches à partir de la cathode et $I_{1,2}$ les courants dans les branches. I_1 est beaucoup plus grand que I_2 car la deuxième branche se trouve dans une zone où il y a peu d'ions et le champ électrique n'est pas intense. En première approximation on peut considérer les deux longueurs égales et le courant $I_2 \approx 0$, ainsi on a $\Delta V = \rho L I_1 = \rho L_{CD} I_1$. La résistivité unitaire minimale d'une dendrite est estimée à partir de la valeur du courant quand les dendrites sont arrivées à l'anode. Dans ce cas on utilise la relation $\rho = nV / L_f I$, où n est le nombre de dendrites, V la tension appliquée, L_f la distance cathode-anode (17 mm dans notre cas) et I le courant total mesuré. Cette valeur est environ 0.35k Ω /mm pour les dendrites obtenues en cellule d'épaisseur 10 μ m. Comme les courants qui passent dans les dendrites peuvent dépasser 1mA, la tension ΔV devient importante, 0.35V pour $L_{CD} = 1$ mm. Sous l'action de cette tension la grande dendrite commence à se dissoudre. Le courant qui passe entre les deux dendrites est donné par $I = \Delta V / R_{sol}$ où R_{sol} est la résistance de la solution qui se trouve entre les deux dendrites et qui dépend de la concentration en ions. En conclusion on va avoir une dissolution d'autant plus rapide que la concentration en ions est grande, la dissolution dépend bien sûr de la distance entre les deux dendrites. Une fois la dissolution commencée le processus est accéléré car la concentration en ions est augmentée par les ions qui résultent de la dissolution.

La dissolution des branches n'est pas complète, mais le contact électrique est interrompu (Fig.I.12). Quand le courant est enregistré la dissolution d'une branche est indiquée par une diminution du courant. Les dendrites dissoutes continuent pourtant à pousser. Etant donné que le courant ne peut plus passer dans les dendrites il résulte que le courant est porté par le mécanisme: dissolution + migration des ions + déposition sur une autre dendrite, donc la quantité minimale des ions dissous est égale à la quantité des ions déposés au bout de la nouvelle dendrite.

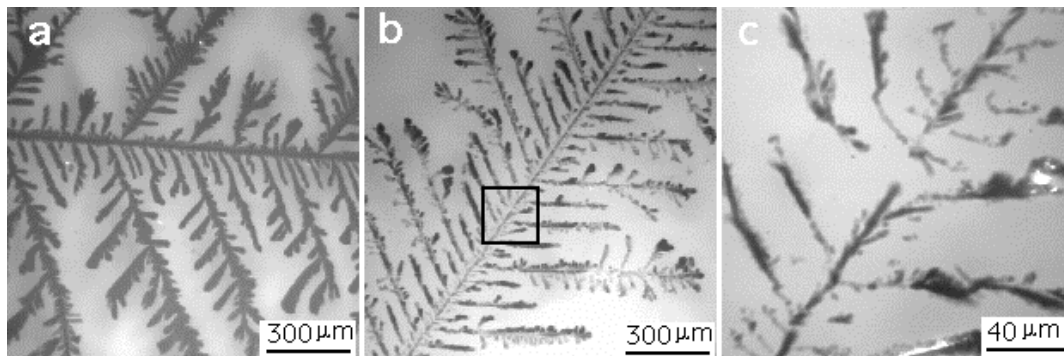


Fig.I.12 Images microscopiques d'une dendrite non dissoute (a), et dissoute (b) et (c). On voit dans la figure c que le contact électrique est interrompu.

Après une première dissolution, de nouvelles branches apparaissent et la probabilité d'avoir une petite branche proche d'une grande augmente beaucoup, ce qui entraîne une cascade des dissolutions. Il en résulte une arborescence qui avance beaucoup plus lentement vers l'anode mais dont la structure interne est réorganisée (Fig.I.13).

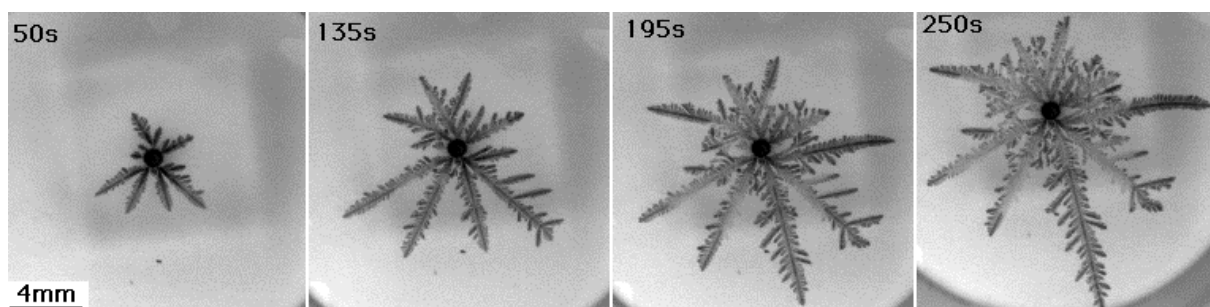


Fig.I.13 Image d'une croissance de zinc où la dissolution se produit très vite; on observe que la croissance devient très dense.

On peut regarder la dissolution comme le résultat d'une croissance en quelque sorte métastable, la croissance se réorganise afin de réaliser une croissance plus stable.

Chapitre II

Elaboration et techniques de caractérisation des arborescences

II.1 Elaboration des arborescences

II.1.1 Géométrie circulaire

La plupart des croissances a été effectuée dans une géométrie circulaire, en appliquant une différence de potentiel constante entre l'électrode positive (anode) circulaire et l'électrode négative (cathode) placée au centre. L'anode est un anneau de cuivre de diamètre intérieur 35 mm et d'épaisseur comprise entre 10 et 100 μm (plusieurs anneaux sont empilés pour obtenir des épaisseurs plus grandes). La cathode est constituée d'un fil de cuivre, typiquement de 1 mm de diamètre ou d'un disque de cuivre de diamètre compris entre 2 et 5 mm (ce type de cathode a été utilisé dans quelques expériences particulières). Nous avons utilisé deux types de cellules dans cette géométrie, des cellules fermées et des cellules ouvertes.

Cellule fermée

Dans ce cas, la solution électrolytique est confinée entre deux plaques circulaire de verre séparées par l'anode qui fixe ainsi l'épaisseur de la solution, que l'on appelle également épaisseur de la cellule. La plaque située en bas est prévue avec un trou central par où est introduite la cathode et celle d'en haut est prévue avec deux trous, écartés du centre qui permettent d'éliminer le surplus de solution pendant le remplissage de la cellule. L'ensemble, électrodes et plaques, est fixé à l'aide de deux pièces en Plexiglas (Fig II.1).

Pour remplir la cellule on dépose une goutte de solution sur la plaque du bas et puis on met la deuxième plaque de verre et on confine la solution entre les deux plaques en serrant les vis qui fixent le couvercle en Plexiglas. Ce type de cellule est largement utilisé, [Gri86, Saw86]. Dans ces références, les plaques limitant la couche de solution sont en Plexiglas, mais cela peut perturber la croissance [Kuh94] et nous avons utilisé des plaques en verre.

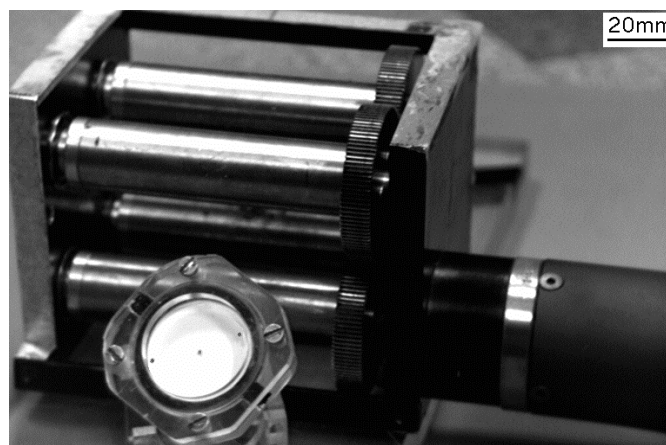


Fig. II.1 La cellule d'électrodéposition et le "magnetic mangle". Au centre de la cellule on voit la cathode et vers l'extérieur les deux trous permettant d'éliminer le surplus de solution. Les plaques en verre sont maintenues par le dispositif en Plexiglas en serrant les vis.

Cellule pour les études à l'ESRF

Pour une série d'expériences que nous avons faites en utilisant le rayonnement Synchrotron nous avons utilisé des cellules modifiées. Le problème avec les cellules fermées habituelles est que les plaques de verre sont trop absorbantes pour les rayons X. Pour éliminer ce problème nous avons réalisé des cellules en Kapton. Le film de Kapton est collé sur une plaque en plexiglas trouée et la cellule est constituée de deux telles plaques. Les plaques assurent la rigidité nécessaire et les observations peuvent se faire à travers les trous, ou la cellule est limitée seulement par les films de Kapton. Il a fallu faire un compromis en ce qui concerne la taille des trous car des trous petits assurent un meilleur contrôle de l'épaisseur de la cellule mais cela diminue le champ d'observation, ce qui est très gênant si on veut faire des observations pendant la croissance. Pour les expériences de μ -imagerie et μ -absorption nous avons utilisé des cellules avec des trous d'environ 5 mm de diamètre et des films de Kapton de 125 μm d'épaisseur. Pour les expériences de μ -absorption, l'épaisseur du film de Kapton était de 50 μm , car dans ce cas l'absorption est plus importante en raison de l'énergie plus faible des rayons X.

Cellule ouverte

Un très grand nombre de croissances a été réalisé dans un deuxième type de cellule que l'on appelle *ouverte*. Dans ce cas, la plaque de verre située en haut est enlevée et un film de solution est déposé dans l'intérieur de l'anode circulaire, celle-ci limitant le film de solution. Ce type de cellule présente plusieurs avantages. Tout d'abord elle permet la diminution des effets destructeurs du dégagement d'hydrogène, dégagement présent dans le cas des arborescences magnétiques de Fe. Le deuxième aspect très important est que ce type de cellule rend possible la récupération des arborescences obtenues, avec peu ou presque pas d'endommagement (cela est particulièrement important afin d'étudier leurs propriétés magnétiques). Ce type de cellule a été

très utile (comme on va voir dans les chapitres III et IV) dans l'étude des effets d'un champ magnétique sur la croissance. Les désavantages de cette cellule sont l'impossibilité d'obtenir des films de solution très fins et un faible contrôle de l'épaisseur. De plus une telle cellule n'est utilisable que pour des croissances faites dans un plan horizontal. Pour pouvoir récupérer les arborescences une pièce de Kapton d'environ 1 cm^2 $125 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur est posée sur la plaque constituant le fond de la cellule. La cathode traverse cette pièce en son centre et ainsi on peut récupérer la croissance qui se dépose sur la pièce.

II.1.2 Géométrie parallèle

Un certain nombre de croissances (notamment dans les expériences réalisées pour étudier les effets d'un champ magnétique sur les croissances magnétiques) a été fait dans une cellule en géométrie parallèle. Dans ce cas, les électrodes (anode et cathode) sont des feuilles de cuivre (typiquement $5 \times 30 \text{ mm}$) avec des épaisseurs comprises entre 10 et $100 \mu\text{m}$ (c'est l'épaisseur des électrodes qui fixe l'épaisseur de la cellule, pour des cellules plus épaisses plusieurs feuilles sont empilées). Les feuilles sont disposées parallèlement et plaquées entre deux lames de microscope. Habituellement la distance entre les électrodes est de 20 mm et la largeur de la cellule est 26 mm , égale à la largeur de la lame de microscope. En général la cathode est prévue avec des dents, afin d'avoir une nucléation plus contrôlée. Dans la suite on va appeler cellule demi circulaire les cellules où la cathode a été prévue avec une seule grande dent et cellules quasi parallèles celles où la cathode a été prévue avec plusieurs dents (Fig.II.2). Quelques croissances ont été réalisées dans une cellule très fine. Dans ce cas des électrodes en or, 50 nm d'épaisseur, ont été déposées par évaporation sur une des plaques.

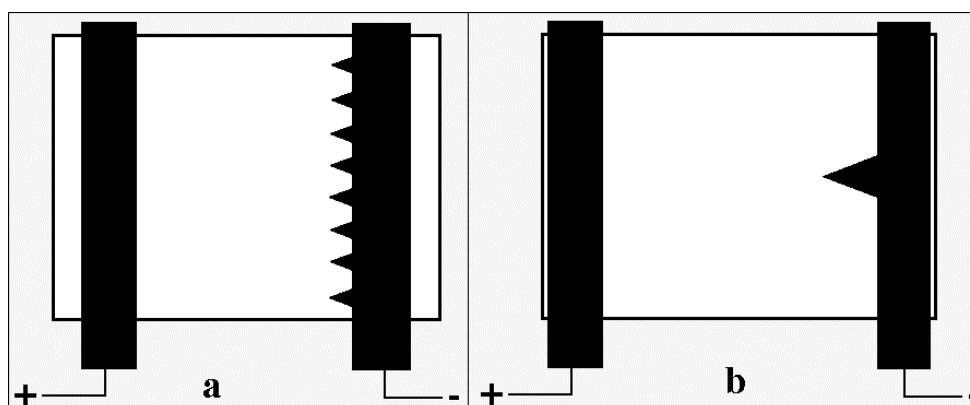


Fig.II.2 Vue d'en haut d'une cellule en géométrie quasi-parallèle (a) et demi-circulaire (b)

II.1.3 Application d'un champ magnétique

Pour appliquer un champ magnétique pendant la croissance, plusieurs systèmes ont été utilisés. Dans le premier temps le champ magnétique est généré à l'aide d'un dispositif appelé

“magnetic mangle”. Celui-ci est constitué de 4 aimants permanents, aimantés perpendiculairement à leur axe, disposés de façon à obtenir au centre, dans un volume de $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$, un champ magnétique unidirectionnel et uniforme. Ce système est représenté dans la figure II.1. En tournant les cylindres, l’amplitude du champ magnétique peut être variée de -0.23T à 0.23T . Nous avons utilisé systématiquement le “magnetic mangle” afin d’étudier les effets d’un champ magnétique sur la croissance, cela pour deux raisons principales: le système est simple à utiliser et permet des observations sous microscope pendant la croissance. Le désavantage de ce système est l’impossibilité de récupérer les croissances magnétiques obtenues sous champ, sans les endommager, car elles sont soumises à de forts gradients de champ en les sortant du “magnetic mangle”.

Le deuxième système est un électroaimant à pièces polaires, distantes de 4 cm, qui peut générer un champ jusqu’à 1.6 T, dans une direction contenue dans un plan horizontal. Ce système a permis d’une part, de valider les résultats obtenus dans le “magnetic mangle” car le champ est plus homogène et d’autre part, ce qui est très important, a permis de récupérer, sans endommagements des croissances faites sous un champ magnétique horizontal.

Le dernier système utilisé est un ensemble des bobines, capable de fournir un champ dans un plan vertical jusqu’à 70mT ce qui nous a permis de récupérer des croissances faites sous un champ normal (il faut rappeler que les croissances doivent être faites dans une cellule ouverte pour pouvoir les récupérer)

II.1.4 Rotation mécanique

Afin de mieux comprendre les effets d’un champ magnétique normal sur la croissance, nous avons fait des croissances dans une solution tournée mécaniquement ainsi que des expériences combinant la rotation mécanique de la solution et l’application d’un champ magnétique. Pour réaliser la rotation mécanique de la solution nous avons utilisé le dispositif [StageIUT] présenté dans la figure II.3. Le dispositif est constitué, en gros, d’un plateau et d’un axe, actionné chacun par un moteur, qui peuvent tourner indépendamment l’un de l’autre. La cellule est fixée sur le plateau et la cathode est introduite dans l’axe: on peut ainsi faire tourner la cathode dans la solution fixe, faire tourner la solution, la cathode étant fixe, ou faire tourner les deux en même temps.

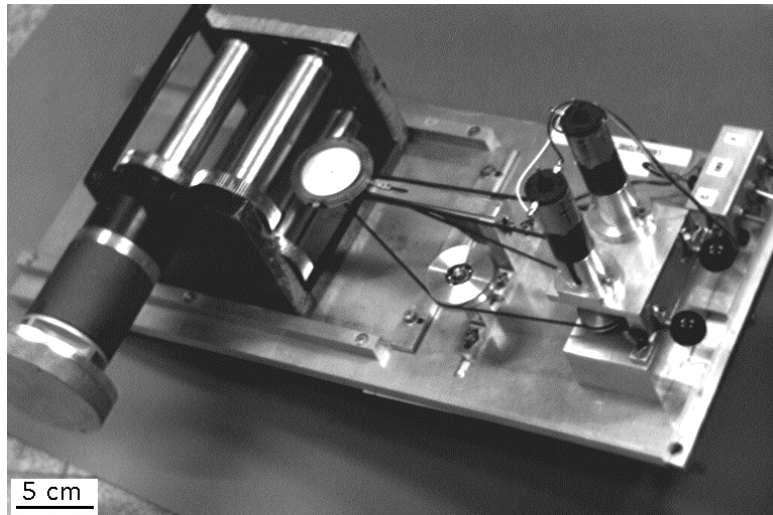


Fig. II.3 Dispositif de rotation mécanique avec le "magnetic mangle". Les deux moteurs situés à droite actionnent indépendamment via les deux courroies de transmission assurant la rotation du plateau et de l'axe.

Afin de pouvoir faire des croissances à l'intérieur du "magnetic mangle" certaines contraintes mécaniques ont été imposées: moteurs à l'écart des aimants, faible épaisseur du dispositif tournant, pas de matériaux magnétiques près des aimants, le moins de matériaux conducteur possible dans les parties tournant à l'intérieur des "magnetic mangle" afin de diminuer le freinage électromagnétique

II.2 Caractérisation morphologique

Pour caractériser les arborescences à une échelle macroscopique nous avons utilisé une camera vidéo CCD connectée à un ordinateur Macintosh et les images ont été analysées avec le logiciel NIH Image 1.62 [www.1]. Des observations à petite échelle ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique. Des objectifs (2.5x, 20x, 32x) avec une grande distance frontale ont permis des observations durant la croissance, des objectifs avec une petite distance frontale mais de plus forts grossissements (maximum 150x) ont permis de faire des observations des croissances récupérées.

Pour imager les arborescences à une échelle plus petite que l'échelle accessible en microscopie optique il faut se diriger soit vers des techniques utilisant une pointe qui se déplace sur une surface: AFM (Atomic Force Microscopy), STM (Scanning Tunneling Microscopy), SNOM (Scanning Near Field Microscopy) soit vers la microscopie électronique: SEM (Scanning Electron Microscopy) ou TEM (Transmission Electron Microscopy). Comme les arborescences flottantes sont très loin d'être une surface plane, il est très difficile de les étudier par les techniques utilisant une pointe, et nous nous sommes donc dirigé vers la microscopie électronique. Dans la microscopie électronique, SEM ou TEM, un faisceau d'électrons monocinétiques est envoyé sur l'échantillon et l'image obtenue est le résultat de l'interaction du faisceau avec l'échantillon.

II.2.1 Microscopie électronique à balayage (SEM)

L'interaction entre le faisceau d'électrons envoyé sur l'échantillon avec celui-ci produit: des électrons retrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faible énergie et produits sur une profondeur inférieure à 5 nm), des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis si l'échantillon est suffisamment mince.

Dans un SEM, les électrons retrodiffusés, secondaires et Auger sortant de l'échantillon sont détectés séparément ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés (Fig.II.4). Il faut noter que le contrôle du faisceau (focalisation, déplacement) est fait à l'aide de champs magnétiques produits par des bobines.

Le microscope que nous avons utilisé (JEOL 840) est utilisable en mode électrons secondaires (SEI) et en mode électrons retrodiffusés (BEI). Dans le premier cas, le contraste est plutôt de nature morphologique, une surface étant d'autant plus brillante qu'elle fait un angle petit avec le faisceau incident [www.2]. Dans le deuxième cas, le contraste est plutôt de nature chimique, une zone étant d'autant plus brillante qu'elle contient des atomes avec un grand nombre atomique. L'agrandissement est donné par le rapport entre la zone balayée sur le tube cathodique et la zone balayée sur l'échantillon. Dans notre cas l'agrandissement est compris entre 20 x et 300000 x. La résolution spatiale dépend de la taille du faisceau qui balaye l'échantillon (entre 50 et 250 Å pour le microscope que nous avons utilisé) et du type d'électrons détectés. Elle est maximale en mode électrons secondaires et est environ 20 nm. Le microscope est aussi équipé avec un détecteur en spectroscopie d'énergie des rayons X, ce qui permet une microanalyse chimique de l'échantillon avec une résolution spatiale de $1\mu\text{m}^3$.

Les échantillons à observer doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un dépôt fin d'or ou de carbone, pour éviter une accumulation des électrons sur la surface qui rend impossibles les observations. Un grand nombre d'arborescences observées ont été récupérées sur des films de Kapton, qui est un isolant. Nous avons déposé une couche fine d'or (environ 5nm) afin de pouvoir observer les bords des branches. Il faut souligner que les échantillons magnétiques sont assez difficiles à imager, notamment à fort agrandissement car le champ magnétique de l'échantillon perturbe le faisceau.

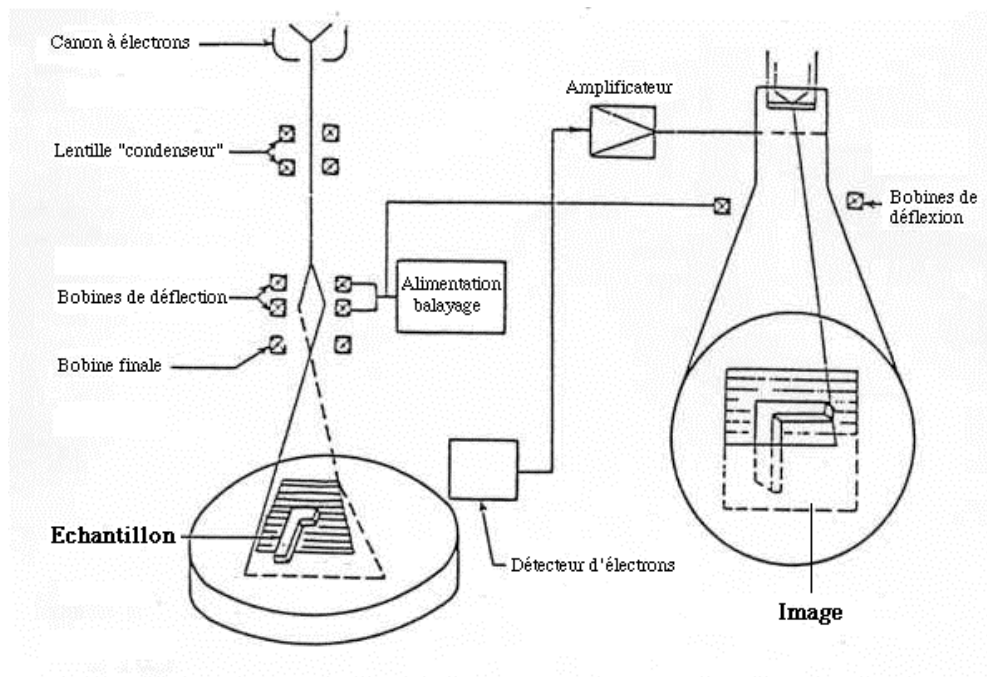


Fig. II.4 Schéma montrant le principe de fonctionnement du SEM. Le faisceau d'électrons émis par le canon à électrons est premièrement focalisé par la lentille "condenseur". Le balayage de l'échantillon est assuré par les bobines de déflexion qui sont synchronisées avec les bobines qui assurent le balayage du tube cathodique. La focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon s'effectue à l'aide de la bobine finale.

Le grand avantage du SEM est la large plage d'agrandissements possibles, ce qui permet des observations de l'échelle de mm à l'échelle de nm.

II.2.2 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Dans un microscope électronique à transmission, les électrons transmis à travers l'échantillon sont détectés et l'image de l'échantillon est formée sur un écran fluorescent. Pour que les électrons traversent l'échantillon il faut que celui-ci soit assez fin, de l'ordre d'une centaine de nm.

Il existe deux méthodes classiques pour la préparation des échantillons qu'on désire étudier en microscopie électronique à transmission. Dans la première méthode, appelée de flottaison, les particules du matériau broyé, en solution, sont pêchées avec une grille. Dans la deuxième méthode, appelée de lame mince, on creuse une cuvette dans une lame du matériau à étudier par polissage ou par amincissement ionique. Dans notre cas, nous avons récupéré les échantillons sur une grille.

On peut travailler en deux modes: mode image ou mode diffraction (Fig.II.5). En mode image on obtient l'image directe de l'échantillon et le contraste est donné par la différence d'absorption des électrons dans l'échantillon. La lentille objectif forme une image de l'objet, image qui est encore agrandie par une lentille intermédiaire et qui est observée sur l'écran. Dans

ce mode, l'image est formée de la même façon qu'en microscopie optique. En mode diffraction on obtient la figure de diffraction de l'onde monochromatique associée au faisceau d'électrons incidents et donc on a des informations sur la structure cristalline de l'échantillon. Dans le deuxième cas, on observe l'image de diffraction en mettant, dans le plan focal de l'objectif, un diaphragme de contraste. Le passage d'un mode à l'autre est très rapide et en général les deux sont utilisés pour avoir l'image de l'échantillon et la figure de diffraction correspondante.

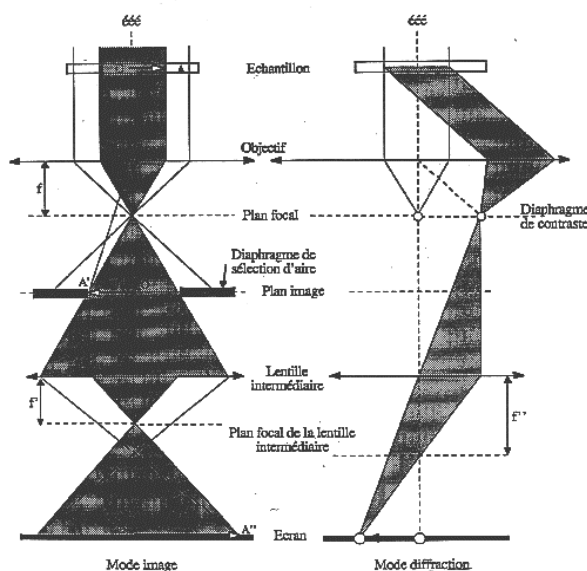


Fig. II.5 Schéma représentant le trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission: a. mode image et b. mode diffraction

Pour notre étude, nous avons utilisé le microscope électronique CM300 Philips du laboratoire de Cristallographie, équipé d'un système de microanalyse X par dispersion d'énergie. L'énergie des électrons incidents est de 300 KeV, ce qui donne une longueur d'onde pour les électrons émis $\lambda = hc / E = 0.0196 \text{ \AA}$. La résolution du microscope dépend du coefficient d'aberration sphérique des lentilles et de l'écartement entre les pièces polaires. Dans notre cas, le coefficient d'aberration sphérique est de 1.2 et l'écartement entre les pièces polaires d'environ 11 mm, ce qui conduit à une résolution du microscope de $1.8 \text{ \AA}$. Le porte-échantillon que nous avons utilisé est un double tilt.

Au cours de l'étude structurale d'un échantillon, un certain nombre des questions peuvent se poser: orientation cristallographique, identification des phases, existence et nature des défauts etc. Il est nécessaire, pour répondre à ces questions, de prendre plusieurs clichés de diffraction et de les indexer. Un diagramme de diffraction représente la coupe du réseau réciproque, lié au cristal, par le plan tangent à la sphère d'Ewald parallèle à l'écran fluorescent (Fig. II.6). La tache centrale, en général la plus intense, représente l'intersection du faisceau transmis et de l'écran. Elle est choisie comme origine et toujours indexée 000. Les autres taches sont à l'intersection des faisceaux diffractés et de l'écran. Indexer le diagramme consiste à trouver les coordonnées

de ces taches dans le réseau réciproque, donc les indices des plans diffractants correspondants. Nous allons voir maintenant comment on réalise, du point de vue pratique, l'indexation des diagrammes de diffraction.

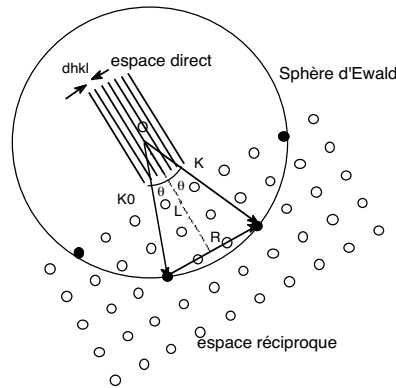


Fig. II.6 Schéma représentant la coupe du réseau réciproque par la sphère d'Ewald. Il n'y a diffraction que lorsque la sphère coupe un noeud du réseau réciproque

Lorsque des plans hkl sont en position de Bragg θ , une partie des électrons incidents est transmise sans être déviée alors qu'une autre partie est diffractée à un angle 2θ du faisceau incident (Figure II.7). Les rayons transmis, étant donné qu'ils arrivent parallèlement à l'axe optique de l'objectif, passent par son foyer O . Les faisceaux diffractés eux convergent dans le plan focal image au point M . Ce point M est donné par l'intersection du faisceau diffracté non dévié par l'objectif passant par son centre optique O' et le plan focal. La distance R entre O et M est donné par: $R = 2\theta f$, avec f la distance focale de la lentille objectif.

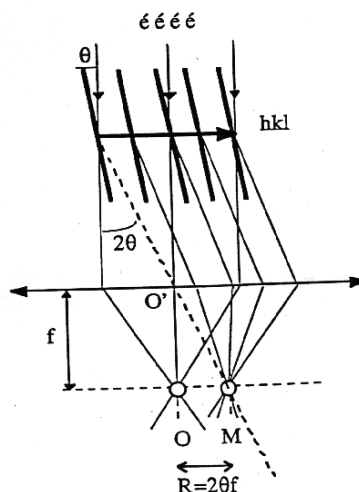


Fig. II.7 Représentation schématisée de la formation du cliché de diffraction. Un point M dans le plan focal est donné par l'intersection du faisceau d'électrons diffracté non dévié par l'objectif, passant par le centre optique, et le plan focal image.

Les clichés de diffraction obtenus peuvent être indexés grâce à la loi de Bragg: $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$ où d_{hkl} est la distance entre les plans hkl et λ la longueur d'onde des électrons

incidents. Pour les électrons rapides utilisés en TEM, celle-ci est très petite par rapport aux paramètres cristallins usuels: $\lambda \ll d_{hkl}$. On peut donc approximer $\sin\theta$ à θ et la condition de Bragg devient, dans l'approximation des petits angles:

$$2\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \quad (\text{II.1})$$

Il y a diffraction seulement quand la sphère d'Ewald coupe un nœud du réseau réciproque et, conformément à la figure II.7, on peut écrire: $R/2L = \tan\theta$ où L est la longueur de projection du microscope. En utilisant la condition de Bragg on a alors:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R} \quad (\text{II.2})$$

En conséquence, pour indexer les clichés obtenus on commence par mesurer les distances D_{hkl} entre les taches symétriques par rapport à la tache centrale 0 qui vont correspondre à des réflexions $\overline{h_i k_j l_i}$ et $h_i k_i l_i$ respectivement. On les classe par valeurs croissantes. Soient $\{D1, D2, D3, \dots\}$ les valeurs ainsi obtenues. Comme la constante $L\lambda$ du microscope est connue, on peut alors déterminer à partir des valeurs $\{D1, D2, D3, \dots\}$ une série de distances interréticulaires $\{d1, d2, d3, \dots\}$ telle que:

$$d_i = \frac{2L\lambda}{D_i} \quad (\text{II.3})$$

Une fois la suite $\{d_i\}$ établie on compare les valeurs déterminées expérimentalement à celles calculées pour le cristal étudié ou à des bases de données telles que le fichier JCPDS. Ce type de fichier associe aux distances d_i les indices $h_i k_i l_i$ des plans diffractants correspondants. De cette façon, on arrive finalement à associer les indices $h_i k_i l_i$ à chaque tache de diffraction obtenue et à déterminer l'axe de zone correspondant.

L'interprétation des clichés de diffraction électronique est parfois délicate car des réflexions interdites peuvent apparaître pour les raisons suivantes:

- le relâchement des conditions de diffraction suite à la non compensation des termes conduisant à une interférence destructive dans les échantillons très minces;
- des diffractions multiples pour les cristaux présentant des éléments de symétrie avec glissement.

Pour plus de détails sur la microscopie électronique à transmission se reporter aux références [Roc94] et [Gru76].

II.2.3 Microscopie à force atomique (AFM) et microscopie à force magnétique (MFM)

Ce type de microscopie a été utilisé dans la caractérisation des arborescences adsorbées (voir chapitre VI) dont la structure est plus proche d'une surface plane que celle des arborescences flottantes.

Le principe de l'AFM est de mesurer la force d'interaction entre une pointe fixée à l'extrémité d'un bras de levier et la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques ...). Sous l'action de ces forces, le levier est dévié. La déflection du levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur la surface supérieure du levier et la déflection du faisceau est détecté avec un système de photodiodes (Fig.II.8). Les déplacements en x , y , z se font à l'aide de céramiques piézo-électriques.

Il y a deux modes principaux de fonctionnement de l'AFM: mode contact et mode résonant. En mode contact les forces entre la pointe et la surface sont des forces répulsives à très courte portée (quelques nm maximum) et l'image est obtenue soit en maintenant la force constante soit en maintenant la hauteur constante (Fig.II.8). La première méthode, plus souvent utilisée, consiste à déplacer en z l'échantillon afin de maintenir une force constante entre la pointe et la surface, les déplacements en z représentent ainsi la morphologie de la surface. La deuxième méthode consiste à maintenir une hauteur constante de l'échantillon et les déflections du levier dues à la variation de la force donnent la morphologie. Cette méthode est utilisée pour des surfaces peu rugueuses, en général pour obtenir des images à l'échelle atomique. En mode contact on peut obtenir la résolution maximale qui est la résolution atomique.

En mode résonant le levier oscille à la surface de l'échantillon avec une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Dans ce cas la morphologie est obtenue soit en enregistrant la variation de l'amplitude soit en déplaçant l'échantillon afin de maintenir une amplitude constante. Un mode complémentaire consiste à enregistrer le déphasage entre les oscillations de la pointe et celles du quartz piézo-électrique qui l'entraîne; ce déphasage étant sensible aux propriétés physiques de la surface, il peut être également utilisé pour une meilleure caractérisation morphologique.

Dans notre cas, nous avons utilisé l'AFM en mode contact, force constante et en mode résonant, oscillation constante.

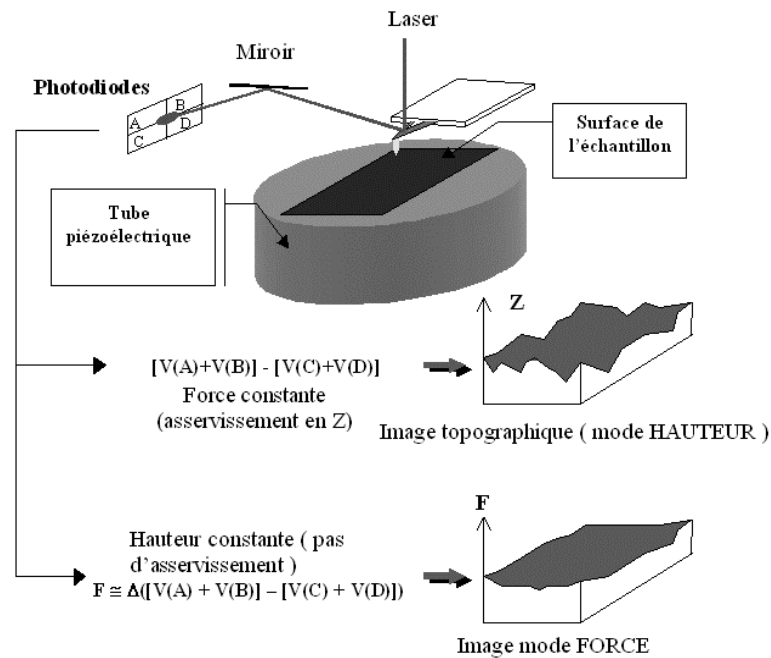


Fig.II.8 Schéma montrant le principe de fonctionnement en mode contact de l'AFM

Le MFM est un AFM dont la pointe est magnétique. Pour pouvoir séparer le contraste topographique du contraste magnétique la zone est imagée une fois pour une petite distance pointe surface et une deuxième fois pour une distance plus grande, la différence entre les images obtenues représente le contraste magnétique. Le MFM que nous avons utilisé a la pointe sensible à la composante de l'aimantation qui est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Si l'aimantation est orientée dans le plan de la surface, on observe les limites des domaines magnétiques.

II.3 Caractérisation magnétique

Les mesures magnétiques des arborescences ont été faites au laboratoire en utilisant les différents types de magnétomètre existants: magnétomètre à extraction , magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, "Vibrating Sample Magnetometer") et magnétomètre à SQUID, "Superconducting Quantum Interference Device".

II.3.1 Magnétomètre à extraction

Dans ce type de magnétomètre la mesure consiste à déterminer la tension induite par le déplacement de l'échantillon magnétique dans un système de détection. Dans notre cas le système comporte deux bobines situées sur le même axe à environ 10 cm l'une de l'autre montées en série-opposition. Le déplacement de l'échantillon se fait du centre de la première bobine au centre de la deuxième et la tension induite par la variation de flux magnétique dans les bobines est intégrée à l'aide d'un voltmètre intégrateur. L'échantillon se trouve dans un système qui

permet de réguler la température entre 1.5 et 300K. L'échantillon et le système de détection sont entourés d'une bobine supraconductrice qui peut générer un champ magnétique maximal $\mu_0 H = 11$ T. Le tout est introduit dans un cryostat refroidit à l'hélium. La résolution de l'appareil est de 10^{-4} emu (10^{-7} Am)

II.3.2 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le principe de mesure dans ce cas consiste à faire osciller l'échantillon magnétique avec une amplitude A_0 et une fréquence f_0 dans un bobinage de détection. La tension induite s'écrit: $V = C_{te} M A_0 f_0$, où M est le moment magnétique de l'échantillon. Le générateur des oscillations est synchronisé avec le détecteur de tension induite. Comme pour le magnétomètre à extraction, la bobine supraconductrice qui crée le champ entoure l'échantillon et le bobinage de détection et le tout est introduit dans un cryostat refroidit à l'hélium. Nous avons utilisé deux appareils de ce type. Le premier est un VSM "maison", capable de faire des mesures entre 1.4 et 300 K en appliquant un champ maximal $\mu_0 H = 2.1$ T et avec une résolution de $3 \cdot 10^{-7}$ emu. Le deuxième est un VSM commercial Oxford permettant des mesures entre 10 et 300 K en appliquant un champ maximal $\mu_0 H = 8$ T et avec une résolution de $5 \cdot 10^{-6}$ emu.

II.3.3 Magnétomètre à SQUID

Un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est une boucle supraconductrice avec une (rf SQUID) ou deux (dc SQUID) jonctions Josephson [Jen97]. La jonction peut être réalisée soit par une partie supraconductrice plus étroite que le reste de la boucle, soit une fine barrière isolante. La principale caractéristique d'un SQUID est qu'à l'application d'un flux magnétique, Φ , le courant critique maximum I_c qui circule dans la boucle sans appliquer de différence de potentiel à travers la jonction s'exprime:

$$I_c = I_0 \left| \cos \frac{\pi \Phi}{\Phi_0} \right| \quad (\text{II.4})$$

où I_0 dépend de la jonction et $\Phi_0 = h/2e$ est le quantum de flux ($\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-15}$ Wb). La mesure de ce courant critique permet de détecter le flux traversant la boucle avec une résolution bien meilleure que Φ_0 , ce qui fait du SQUID un détecteur de flux extrêmement sensible.

Le magnétomètre que nous avons utilisé est un appareil commercial Quantum Design. Le schéma de détection est donné dans la figure (Fig. II.9) et le principe général de fonctionnement est le suivant. Le flux créé par l'échantillon est détecté par le système de détection, formé de quatre boucles supraconductrices disposées de sorte à éliminer les flux magnétiques parasites. Dans une boucle supraconductrice, le flux magnétique total est forcément un multiple de Φ_0 . Si

on applique un flux magnétique différent de Φ_0 , en y plaçant un échantillon magnétique, on va induire un courant dans la boucle qui va générer un flux égal et de signe opposé au flux appliqué. L'échantillon induit ainsi un courant dans le système de détection. Ce courant engendre à son tour un flux Φ dans le rf SQUID qui lui est couplé avec un circuit oscillant radio fréquence (d'où le nom de rf SQUID). Le circuit oscillant induit un courant d'une valeur fixe dans le rf SQUID donc l'énergie nécessaire pour maintenir ce courant, traduite par la tension aux bornes du circuit, dépend du flux dans le rf SQUID via la relation (II.4). En résumé la tension aux bornes du circuit oscillant dépendra du flux créé par l'échantillon. En pratique on utilise une méthode de compensation, c'est à dire qu'on injecte dans le transformateur de flux, via une boucle d'asservissement, le courant nécessaire pour compenser le courant créé par l'échantillon. Cela permet de maintenir le flux dans le rf SQUID à une valeur constante appelée point de fonctionnement et cette valeur est choisie autour de $\Phi_0/4$, là où la réponse du SQUID est linéaire. C'est en fait ce courant injecté dans le circuit oscillant qui va donner la tension mesurée en pratique.

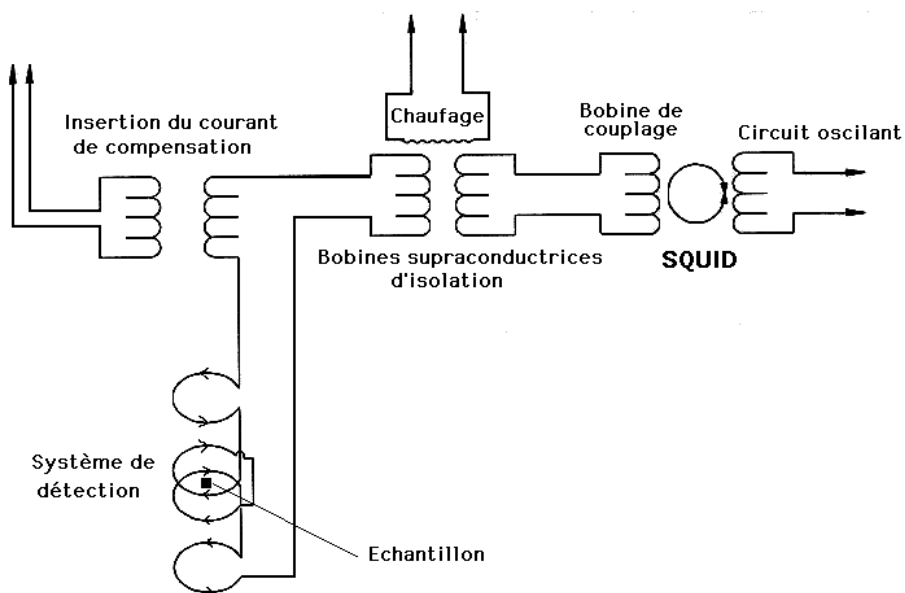


Fig. II.9 Schéma de détection du magnétomètre utilisé; le flux détecté (voir texte) est transmis au SQUID via deux bobines supraconductrices qui permettent d'isoler le SQUID des grandes variations de flux engendrées par la variation du champ magnétique appliqué sur l'échantillon.

Pour la mesure, les échantillons sont mis dans des pailles en plastique de diamètre 5 mm, fixées à une cane qui à son tour est solidaire d'un système de déplacement. Le champ magnétique est appliqué verticalement, parallèlement à la paille.

Des mesures de susceptibilité alternative peuvent, en principe, être faites avec une amplitude et une fréquence de l'oscillation du champ appliqué entre 0.1-5200 A/m et entre 0.00035-1500 Hz.

Chapitre III

Effets d'un champ magnétique sur les arborescences

Un champ magnétique influence les mécanismes généraux de l'électrodéposition ce qui expliquerait les modifications qu'il induit sur les croissances électrolytiques comme observé expérimentalement, tant sur diverses propriétés (texture, structure, ...) que sur la morphologie. Nos études sur les arborescences en cellule mince font cependant apparaître des phénomènes supplémentaires dont les effets sur la croissance sont plus pertinents dans le changement des morphologies. Après une introduction aux effets d'un champ magnétique sur l'électrodéposition en général nous décrirons les effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences non magnétiques (zinc). Nous considérerons les effets globaux sur la croissance, les effets morphologiques à petite échelle ainsi que les effets sur la structure cristalline des branches. Enfin dans une troisième partie seront présentés les effets d'un champ magnétique parallèle sur les arborescences de zinc. Le cas des effets d'un champ magnétique sur les arborescences magnétiques de fer sera traité dans le chapitre suivant.

III.1 Effets d'un champ magnétique dans l'électrodéposition

De nombreux travaux antérieurs ont concerné les effets d'un champ magnétique sur l'électrodéposition. Ces effets peuvent être divisés en trois catégories: des effets sur le transport dans la solution électrolytique, des effets sur la cinétique de transfert de charge et des effets sur le dépôt.

Un effet connu de longue date sur le transport dans la solution électrolytique est l'effet magnétohydrodynamique (MHD). On désigne ainsi les mouvements convectifs induits sous champ magnétique par la force volumique de Lorentz, $\vec{F}_{LB} = \vec{j} \times \vec{B}$, localement orthogonale à la densité de courant $\vec{j}$ et à l'induction $\vec{B}$. Selon Aogaki [Aog00] l'effet MHD global serait engendré par des micro rouleaux de convection appelés micro MHD (environ 10 μm) dues à des forces de Lorentz locales. Cette force magnétohydrodynamique peut produire une convection tangentielle à l'électrode qui pourrait réduire la couche de diffusion et donc induire des variations importantes des courants limites de diffusion. Une variation en $B^{1/3}$ a été rapportée [Aog75], mais aussi des variations différentes.

Une force magnétoélectrocinétique susceptible d'expliquer l'existence d'écoulements parallèles à la surface de l'électrode a été proposée assez récemment [Cho99]. Cette force s'écrit [Mse03]

$$F_x = \lambda \rho(y) E_y B_z = \lambda \epsilon \epsilon_0 \frac{dE_y}{dy} E_y B_z \quad (\text{III.1})$$

où λ est une grandeur caractéristique de la solution qui dépend en particulier de la mobilité des ions (le plan de l'électrode est parallèle au plan xz). Cette force agit dans la couche de diffusion et met la solution en mouvement tangentiel, en augmentant le courant. Cette convection tangentielle a donné lieu à une interprétation alternative des variations des courants limites de diffusion avec le champ [Cho99]. Il a été démontré par les mêmes auteurs que cet effet de champ magnétique est équivalent à l'effet d'un champ électrique tangentiel appliqué en l'absence du champ magnétique [Mse03], [Oli00], avec une augmentation du courant limite de diffusion en racine cubique du champ électrique appliqué.

Selon certains auteurs [O'Br97], [Was99], la force magnétique générée par l'existence des gradients de concentration des ions paramagnétiques doit également être prise en compte. Son expression est:

$$\vec{F}_{\vec{v}C} = \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0} \vec{\nabla} C \quad (\text{III.2})$$

où χ_m est la susceptibilité molaire, C est la concentration et μ_0 est la perméabilité du vide, cette force n'existe que pour des solutions électrolytiques contenant des ions paramagnétiques tels que Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} etc. Les effets associés à cette force ne devraient en principe pas dépendre de l'induction mais seulement de son amplitude. Ceci semble ne pas avoir été observé. En fait cette force n'agit vraiment que dans une zone où les forces associées à la migration et à la diffusion sont au moins de six ordres de grandeur plus grandes. Elle semble en ce sens très peu pertinente sauf peut être dans des situations très spécifiques où elle a été étudiée.

Dans les cas des dépôts magnétiques une force magnétique est engendrée par les gradients de champ magnétique $\vec{\nabla} B$ induits par l'électrode ferromagnétique [Hin01], [Hin02]. Cette force s'écrit:

$$\vec{F}_{\vec{v}B} = C \frac{\chi_m B \vec{\nabla} B}{\mu_0} \quad (\text{III.3})$$

A l'évidence cette force existe également dans le cas des gradients de champs externes comme au sein des "magnetic mangles". Nos expériences dans l'électroaimant montrent que les effets de ces gradients parasites ne sont pas pertinents.

En ce qui concerne les effets d'un champ magnétique sur la cinétique de transfert de charge, les résultats sont assez controversés car il est difficile de discerner entre les vrais effets sur la cinétique et des effets auxiliaires. Les effets revendiqués sont: la modification de la réaction de transfert de charge due à une différence de potentiel supplémentaire, induite dans la double couche par la force de Lorentz [Kel77], [Iwa85] ou la modification des coefficients de transfert de charge [Chi98]. Des effets sur le potentiel d'équilibre ont été également rapportés dans le cas des électrodes ferromagnétiques [Was99], [Per02]. Une expérience utilisant des électrodes spécifiques mettant à profit l'effet MHD pour mesurer le taux de transfert de charge semble avoir montré non seulement une décroissance de ce taux mais aussi un effet d'hystérésis dans la variation de ce taux sous champ magnétique. Après un certain nombre de travaux et de diverses méthodes d'investigation (utilisation de radiotraceurs [Fri92], mesures électrochimiques stationnaires et dynamiques [Cho91], [Dev98], [Dev99], [Hin01], [Dev00]) le consensus général est de dire que le champ magnétique n'influence pas la cinétique de transfert de charge et que les effets rapportés dans la littérature sont dus soit à la modification de la surface réelle de l'électrode soit à un transport indirect non contrôlé.

Pour ce qui est des dépôts, des effets variés peuvent survenir sous champs magnétiques, susceptible de changer leur rugosité, leur brillance, leur texture,.... Des changements de morphologie sont également observés. Ceux ci sont interprétés comme résultant des biais dans le transport cathodique associés aux mouvements convectifs induits par le champ magnétique [Fri91], [Dev98]. L'analyse par diffraction de rayons X des dépôts de métaux ferromagnétiques de Fe, Co et Ni n'ont pas montré d'effets d'un champ magnétique sur la structure cristalline [Boz25], [Per38], [Perr43], [Yan54]. Des études complémentaires réalisées sur des dépôts de Ni, Pb, Zn et Cu, concernant les effets d'un champ magnétique sur la structure cristalline ont donné des résultats peu concluants [Mse03].

Une discussion des forces attendues à l'application d'un champ magnétique dans le cas de l'électrodéposition a été faite par Hinds et al. [Hin01] et la conclusion est que des effets non négligeables sont attendus seulement en relation avec les mouvements convectifs en solution. Une synthèse des effets du champ magnétique sur les électrodépôts a été faite assez récemment par Fahidy [Fah01].

III.2 Effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences non magnétiques de zinc

Par champ magnétique normal, on entend un champ appliqué perpendiculairement au plan de la couche de solution, plan appelé aussi plan de la croissance. Dans une première partie sont soulignées les particularités des croissances arborescences. Un résumé des travaux effectués dans ce domaine et la motivation de notre travail sont également présentés. La deuxième partie décrit les expériences et les résultats qui nous ont permis de déterminer les effets pertinents de champ magnétique normal sur les croissances de Zn.

Comme précisé dans le chapitre précédent, les arborescences que nous considérons sont obtenues par électrodéposition dans une couche fine de solution (épaisseur comprise en général entre 10 et 300 μm). Le dépôt a une structure ramifiée et flotte dans la solution électrolytique et est assez fragile. Ces caractéristiques sont susceptibles d'introduire des différences notables par rapport à l'électrodéposition "habituelle".

Quand un champ magnétique normal est appliqué pendant la croissance, la force de Lorentz qui agit sur les ions dans la solution est donnée par la relation;

$$\vec{F}_{L,i} = q_i \cdot \vec{v}_i \times \vec{B} \quad (\text{III.4})$$

ou q_i est la charge de l'espèce i , v_i la vitesse de l'espèce i et B l'induction magnétique.

Les anions et les cations sont des charges opposées et ont dans la solution des vitesses opposées. Il en résulte que les forces de Lorentz sur ces ions s'ajoutent (Fig. III.1). Ces forces sont négligeables comparées aux forces électriques de migration des ions. Cependant le libre parcours moyen des ions est de l'ordre des distances interatomiques, ce qui assure un transfert efficace de quantité de mouvement vers les ions du solvant. Il en résulte une force volumique de la forme: $\vec{F}_{LB} = \vec{j} \times \vec{B}$ où $\vec{j} = C_+ q_+ \vec{v}_+ + C_- q_- \vec{v}_-$ où $C_{\pm}$ est la concentration des anions (cations), $q_{\pm}$ est leur charge et $v_{\pm}$ est leur vitesse. F_{LB} donne naissance à un mouvement global de rotation caractérisant l'effet MHD.

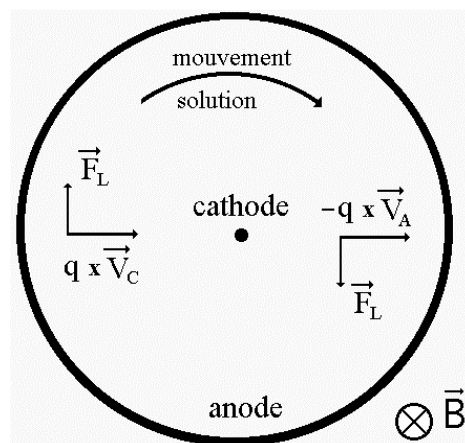


Fig.III.1 Schéma présentant l'effet de la force de Lorentz sur les cations (V_C) et les anions (V_A) qui migrent vers la cathode, respectivement l'anode. Pour simplifier, les cations sont représentés à gauche et les anions à droite. On observe que la force de Lorentz est dans le même sens pour les cations et pour les anions et la solution est mise en rotation.

III.2.1 Etat de l'art

Les effets de la rotation de la solution sur les croissances ramifiées ont été étudiés par simulations de type DLA [Nag90, Lop92]. Dans ces simulations par rapport à la marche au hasard qui traduit le processus de diffusion un biais de probabilité P_r est introduit pour décrire la dérive, associée à la migration dans le champ électrique, et un biais P_t pour décrire l'effet de rotation de fluide. Les agrégats deviennent des spirales quand le rapport $P_t/P_r \geq 1$ et ces spirales tournent en sens opposé au sens de rotation de la solution [Nag90]. Des expériences de croissances de Zn dans une solution tournée mécaniquement ont été également faites et des spirales sont obtenues même si elles ne sont pas très prononcées [Lop92]. Elles tournent dans le même sens que la rotation de la solution, en contradiction avec les simulations, ceci n'a pas été expliqué.

Les premiers et les plus nombreux travaux expérimentaux dans l'étude des effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences non magnétiques ont été réalisés par Mogi, en utilisant différents métaux non magnétiques: Ag [Mog91], Pb [Mog93], Zn [Mog94] et des polymères (Polypyrrole - PPy) [Mog96]. Plusieurs effets sont observés en relation avec l'application d'un champ magnétique. Dans des conditions où la rotation n'est pas trop forte (champs magnétiques moyens [Mog94], ou champs électriques faibles [Mog91]) des spirales qui tournent dans le sens de rotation de la solution sont observées. Cela est assez surprenant car dans les simulations présentées plus haut les spirales tournent dans le sens opposé à la rotation de la solution. Un autre effet observé est la compactification du dépôt, pour des mouvements importants de la solution [Mog94, Mog96]. Des changements de morphologie, de DLA vers DBM [Mog91, Mog94] et de dendritique vers DLA [Mog95] sont également rapportés ainsi que l'existence des branches asymétriques [Mog93]. Tous ces effets ont été expliqués par l'action du

champ magnétique via les mécanismes présentés dans le paragraphe précédent, influences sur le transport des ions ou sur le taux de transfert des électrons. Il semble pourtant difficile de comprendre comment le champ magnétique peut induire à la fois un changement de croissance DLA vers DBM, associé à une diminution du caractère limitant du transport et un changement de dendritique à DLA, associé à une augmentation du caractère limitant du transport.

Les effets d'un champ magnétique normal sur des arborescences de Cu ont été également étudiés [Coe99]. L'agrégat devient spiral et la spirale est induite dans deux situations différentes: plan de croissance horizontal et plan de croissance vertical, même si les morphologies obtenues sans champ magnétique sont différentes dans ces deux situations. L'apparition de la spirale est expliquée par une diminution du caractère limitant du transport des ions dans la solution.

Dans des simulations DLA plus récentes [Mhi01], l'effet du champ magnétique sur les ions, via la force de Lorentz est modélisé par une déviation avec un angle α par rapport à la direction de déplacement de diffusion-migration en l'absence de champ magnétique et la spirale tourne dans le sens opposé à la rotation de la solution induite par le champ magnétique. Ce résultat est similaire aux résultats obtenus dans les simulations antérieures [Nag90, Lop92].

A ce stade on peut mentionner deux points importants. Le premier est que la force de Lorentz sur un ion individuel est très faible par rapport à la force électrique:

$$\frac{F_{L,i}}{F_{el}} = \frac{q_i \cdot v_i \cdot B}{q_i \cdot E} = \frac{u_i \cdot E \cdot B}{E} = u_i \cdot B \quad (III.5)$$

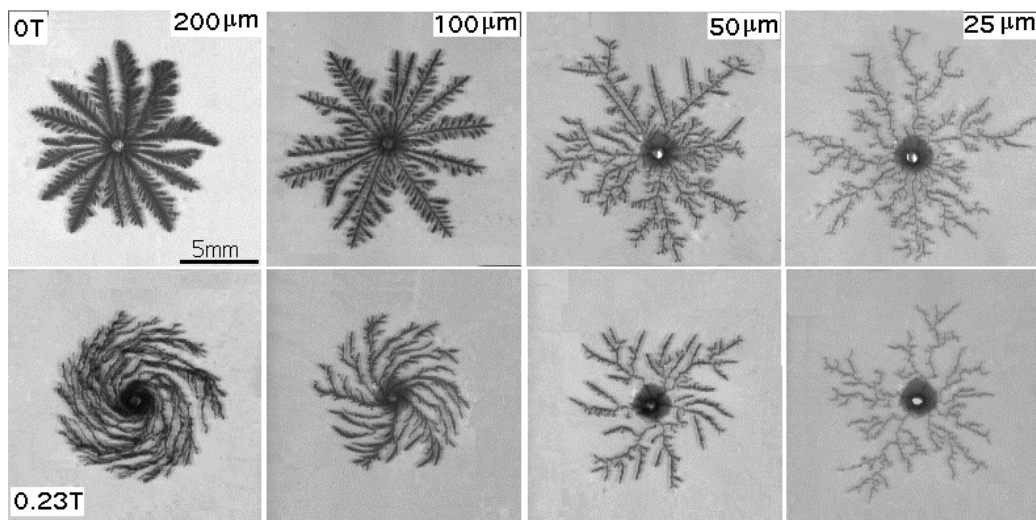
La mobilité des ions u_i est typiquement $10^{-8} \text{ m}^2/\text{V s}$ et donc pour un champ magnétique de 1T, le rapport entre les deux forces est de 10^{-8} . Or, dans les simulations de type DLA, l'agrégat devient spiral quand les effets des deux forces sur les ions sont comparables. La convection MHD induite par la force volumique de Lorentz pourrait elle, par contre, introduire un biais important dans la trajectoire des ions. Le deuxième point est le fait que la spirale obtenue expérimentalement tourne dans le sens de rotation de la solution alors qu'elle tourne en sens inverse dans les simulations. En conclusion il est difficile d'expliquer l'apparition de la spirale par l'effet de biais dû à la force de Lorentz sur les ions eux même. Un autre mécanisme doit être cherché.

III.2.2 Effets du champ en fonction de l'épaisseur de la cellule

Nous essayerons de montrer que le changement de morphologie qui conduit à une spirale résulte de l'action mécanique de la solution sur l'agrégat. Pour le faire nous avons réalisé des expériences de croissance d'arborescences de zinc dans plusieurs conditions: en cellule fermée en variant l'épaisseur de la cellule, en cellule ouverte et en faisant tourner la solution

mécaniquement. Dans tous les cas, les croissances ont été réalisées à partir de solutions électrolytiques aqueuses simples, obtenues par la dissolution du sel $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99 %, A.C.S. reagent, Aldrich) dans l'eau desionisée, $\rho > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. Des solutions fraîches ont été utilisées chaque fois.

Les croissances faites en diminuant l'épaisseur de la cellule permettent de voir les effets de la rotation de la solution sur le dépôt car celle-ci diminue avec l'épaisseur de la cellule en raison du frottement avec les parois (couche limite hydrodynamique). Dans un premier temps, nous avons réalisé des croissances à partir d'une solution de concentration 0.06 M, pour des épaisseurs de la cellule de 200, 100, 50, 25, et 10 μm . Les croissances ont été faites sans et avec un champ magnétique de 0.23T, appliqué à l'aide de "magnetic mangle". Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.2. En l'absence de champ magnétique les arborescences évoluent d'une morphologie dendritique, pour les grandes épaisseurs, vers une morphologie proche d'une morphologie DLA, pour les faibles épaisseurs.



FigIII.2 Effet d'un champ magnétique normal de 0.23T, en fonction de l'épaisseur de la cellule, sur les arborescences présentant des morphologies différentes. Les croissances sont obtenues sans champ magnétique en haut et avec champ magnétique en bas. Le temps de croissance pour les arborescences présentées est environ 90 s, sauf pour l'agrégat obtenu dans les conditions: 200 μm et 0.23T, pour lequel le temps de croissance est de 150 s; concentration de la solution 0.06M, tension appliquée 10V.

Quand un champ magnétique normal est appliqué, on observe que l'agrégat est spiral pour les grandes épaisseurs. La courbure des branches est très forte à 200 μm , elle diminue lorsque l'épaisseur diminue, elle est à peine visible à 50 μm et complètement inhibée à 25 μm . On peut noter que la vitesse de croissance radiale, définie par la variation temporelle du rayon moyen de l'agrégat, dans la cellule 200 μm sous un champ magnétique donné, est plus faible que la vitesse obtenue sans champ; pour arriver au même rayon, il faut 90 s pour une croissance sans champ et 150 s pour une croissance avec champ.

Le changement de morphologie induit par la variation de l'épaisseur est intéressant, mais pour l'étude des effets du champ il est plutôt gênant car on ne peut pas dire si l'inhibition de la spirale est due à la diminution du mouvement de rotation ou au changement de la morphologie. Afin de pouvoir obtenir des morphologies similaires pour toutes les épaisseurs nous nous sommes dirigé vers des solutions d'une concentration plus grande, car ceci favorise l'apparition des dendrites (voir I.2.1). La figure III.3 présente des croissances obtenues avec une solution de concentration 0.3 M conduisant à une morphologie dendritique, pour toutes les épaisseurs. Même s'il y a des différences fines entre les morphologies obtenues elles sont comparables. Quand un champ magnétique est appliqué au moyen du "magnetic mangle", les agrégats obtenus dans des cellules épaisses sont spiralés et cette spirale est inhibée quand la cellule est fine (Fig.III.3). Cela nous conduit à penser que c'est la diminution de la rotation de la solution qui est responsable de l'inhibition de la spirale. Pour les croissances faites sous champ en cellule 200 μm , on voit qu'il n'y a pas une vraie spirale mais plutôt des branches pliées dont l'évolution n'est pas monotone mais assez brusque. L'arborescence semble montrer par ailleurs une certaine compacité.

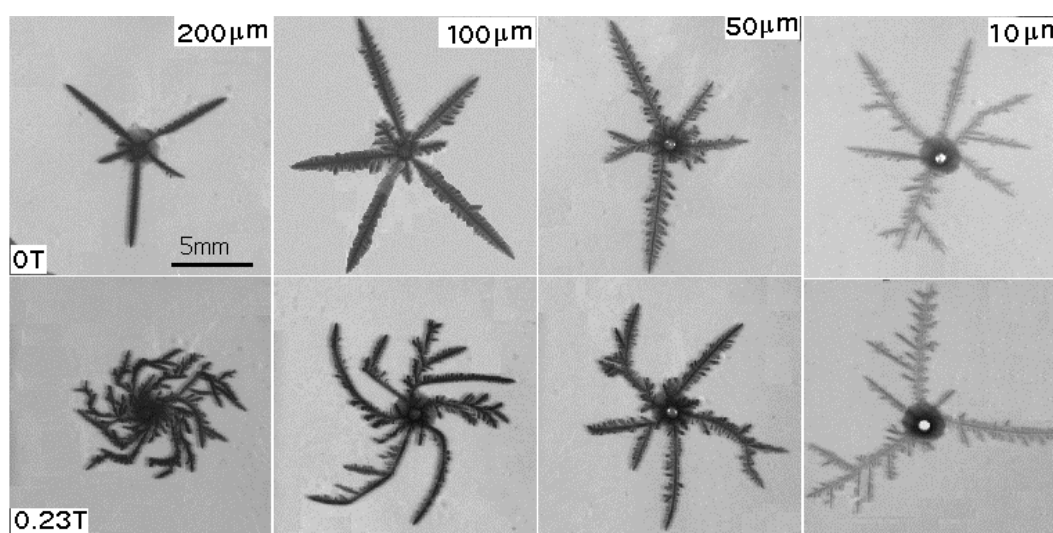


Fig. III.3 Effet d'un champ magnétique normal de 0.23T en fonction de l'épaisseur de la cellule sur des croissances présentant une morphologie dendritique. Croissances réalisées sans champ en haut et avec champ en bas. Temps de croissance entre 30 et 60 s, concentration de la solution 0.3M, tension appliquée 10V

Intuitivement on comprend que la vitesse de rotation de la solution diminue avec l'épaisseur de la cellule en raison de la prépondérance de plus en plus forte du frottement de cisaillement aux interfaces entre la solution et les plaques qui la limitent en épaisseur. Une mesure en est possible à l'aide des petites gouttes d'huile, d'une dizaine de μm , obtenues par le mélange d'une faible quantité d'huile avec la solution électrolytique. Précisons que la croissance n'en est pas affectée, du moins en ce qui concerne la morphologie. Concrètement nous avons mesuré la vitesse de déplacement tangentiel, à environ 1mm de la cathode, dans les secondes qui suivent l'application de la tension, en réalisant des films au microscope du mouvement de la solution. La variation, en fonction de l'épaisseur, de cette vitesse mesurée pour une solution

0.3M et une tension 10 V est présentée dans la figure III.4. Un fait important à mentionner est que la vitesse mesurée corresponde à la vitesse dans la zone médiane par rapport à l'épaisseur de la cellule qui est en fait la zone où l'agrégat pousse. En effet une des caractéristiques d'un objectif de microscope est la profondeur de champ, zone autour du plan focal où doivent se trouver les objets observés pour qu'ils soient nets. Plus l'agrandissement est grand plus la profondeur de champ est petite. L'objectif que nous avons utilisé a une profondeur de champ d'une dizaine de μm . Pour faire les observations nous avons fait la mise au point dans une zone où le mouvement généré par l'agitation du fluide semblait être la plus forte, ce qui devrait caractériser la zone médiane. Au cours des observations, des branches sont arrivées dans le champ visuel et nettes, ce qui signifie qu'elles ont bien poussé dans la zone d'une dizaine de μm où nous faisons les observations pour la mesure de la vitesse.

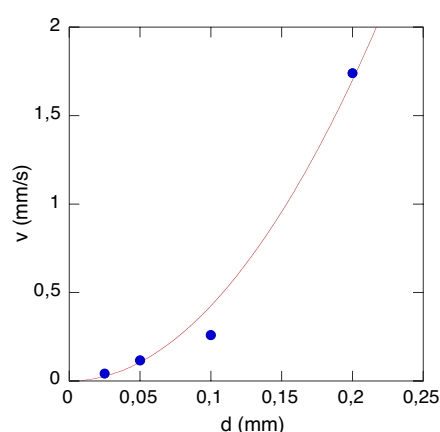


Fig. III.4 Vitesse de rotation de la solution en fonction de l'épaisseur de la cellule; la vitesse a été mesurée à 1 mm de la cathode, pour des croissances réalisées à partir de solutions 0.3M, tension appliquée 10V. La courbe en trait continu représente le fit des points expérimentaux avec la relation III.22

Les mesures de vitesse corroborent l'hypothèse selon laquelle l'apparition de la spirale est le résultat de l'action mécanique de la rotation de la solution sur l'agrégat. Si la spirale était le résultat de l'action du champ sur les ions ou sur les processus ou voisinage de l'interface, la spirale devrait exister également pour de petites épaisseurs. Il faut également exclure l'effet de biais de la trajectoire des ions par la convection MHD. En effet les observations des croissances montrent comme nous le verrons plus en détail par la suite que la solution plie mécaniquement les branches déjà formées et que cela est l'origine de la spirale. On comprend alors aussi pourquoi les spirales tournent dans le sens de rotation de la solution. Le pliage des branches est possible car l'agrégat flotte dans la solution et la rigidité n'est pas grande. Si la rotation de la solution n'est pas assez forte pour plier les branches, comme dans le cas de faibles épaisseurs de la cellule, il n'y a pas de spirale.

Afin de voir les effets induits par des champs plus forts et plus uniformes que ceux créés par le "magnetic mangle" nous avons réalisé des croissances sous un champ magnétique normal

de 1.2T en utilisant l'électroaimant décrit dans le chapitre II, en variant l'épaisseur de la cellule, Cependant le champ magnétique est alors horizontal et la cellule doit être placée verticalement dans cette série d'expériences. Nous avons effectué au préalable des croissances dans une cellule épaisse (200 μm), placée verticalement, sans appliquer du champ magnétique. Il était nécessaire de vérifier si l'orientation de la cellule influence la morphologie, car sur des croissances de cuivre des effets importants ont été rapportés [Coe99]. On constate que la morphologie n'est pas fondamentalement modifiée mais que les dendrites qui poussent antiparallèles à la gravitation sont perturbées (Fig.III.5) Ceci pourrait s'expliquer par le fort mouvement de convection induit par la gravité [Hut95]. Pour une cellule de 25 μm , aucun effet n'est observé.

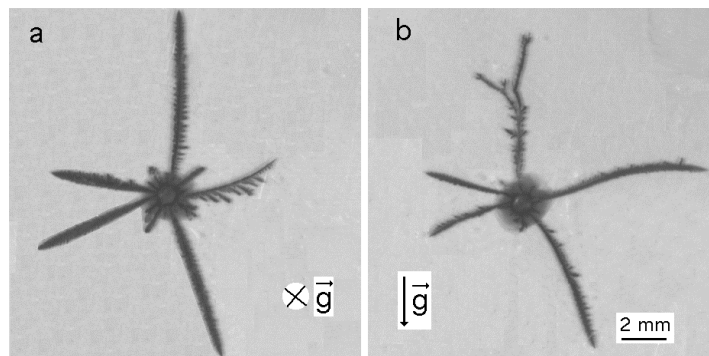


Fig. III.5 Effet de l'orientation de la cellule sur la croissance dendritique de Zn, a) cellule en position horizontale et b) cellule en position verticale; concentration 0.3 M, tension 10V, épaisseur de la cellule 200 μm

Quand le champ magnétique est appliqué, une croissance très dense est obtenue pour des épaisseurs grandes de la cellule (Fig.III.6), en accord avec les observations antérieures de Mogi [Mog94]. En diminuant l'épaisseur de la cellule les effets du champ magnétique diminuent et pour une épaisseur de 10 μm il n'y a aucun effet observable.

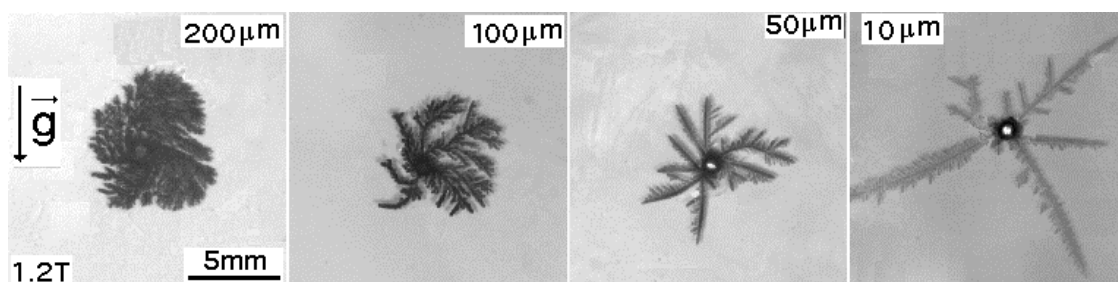


Fig. III.6 Effet d'un champ magnétique normal de 1.2T en fonction de l'épaisseur de la cellule; cellule en position verticale, concentration 0.3M, tension 10V

Une dissymétrie est observée, dans les cas où le champ produit des effets importants, avec une croissance plus dense d'un côté de la cathode que de l'autre. Cette dissymétrie est très forte pour une cellule d'épaisseur 100 μm . En inversant la direction du champ magnétique on peut voir que le dépôt est plus dense du côté de la cathode où la force de Lorentz et la force gravitationnelle sont parallèles (Fig.III.7). Comme nous avons vu plus haut, les effets produits

sur les arborescences dépendent de la vitesse de rotation de la solution. On peut ainsi expliquer la dissymétrie par le fait que dans la zone où la force de Lorentz et la force gravitationnelle sont parallèles, la vitesse de rotation est plus forte que dans la zone où les deux forces sont antiparallèles.

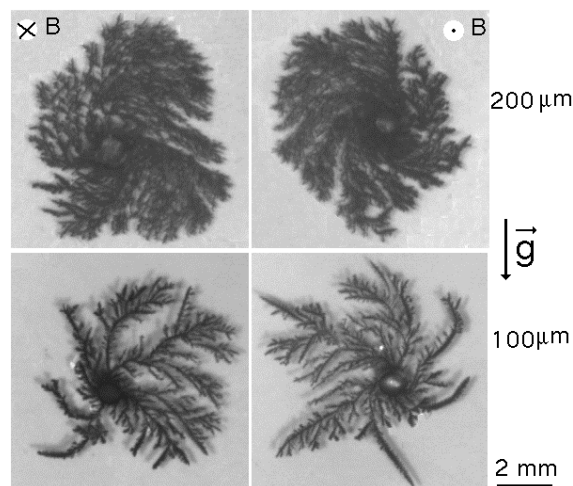


Fig. III.7 Effet de l'orientation de la cellule sur les effets de champ. Les croissances sont plus denses dans la partie où la force Lorentz et la gravitation sont dans le même sens.

III.2.3 Effet du champ en fonction de la concentration de la solution

Afin de voir l'influence de la concentration, nous avons fait des croissances à partir de solutions avec une concentration de 0.01, 0.06 et 0.3 M et en appliquant des champs magnétiques normaux de 0.23 et 1.2 T. Les croissances ont été réalisées dans les conditions où les conséquences d'un champ magnétique sont maximales (épaisseur de la cellule 200 μm). Les effets du champ magnétique sur les arborescences sont présentés dans la figure III.8.

L'action du champ magnétique sur la croissance dépend de la concentration. Cette dépendance est assez complexe, car la concentration modifie d'une part la vitesse de rotation de la solution (plus la concentration est faible, plus la vitesse est faible) et d'autre part elle modifie la morphologie de l'agrégat. La densification induite par le champ est très importante pour les concentrations plus élevées. Pour toutes les concentrations, le rayon des arborescences, pour un temps donné, est plus petit dans le cas des croissances réalisées sous champ que sans champ. Ceci est très prononcée pour la concentration 0.06M, on a l'impression que le champ magnétique inhibe la croissance. L'enregistrement du courant pendant la croissance comme nous le verrons plus loin, le confirme.

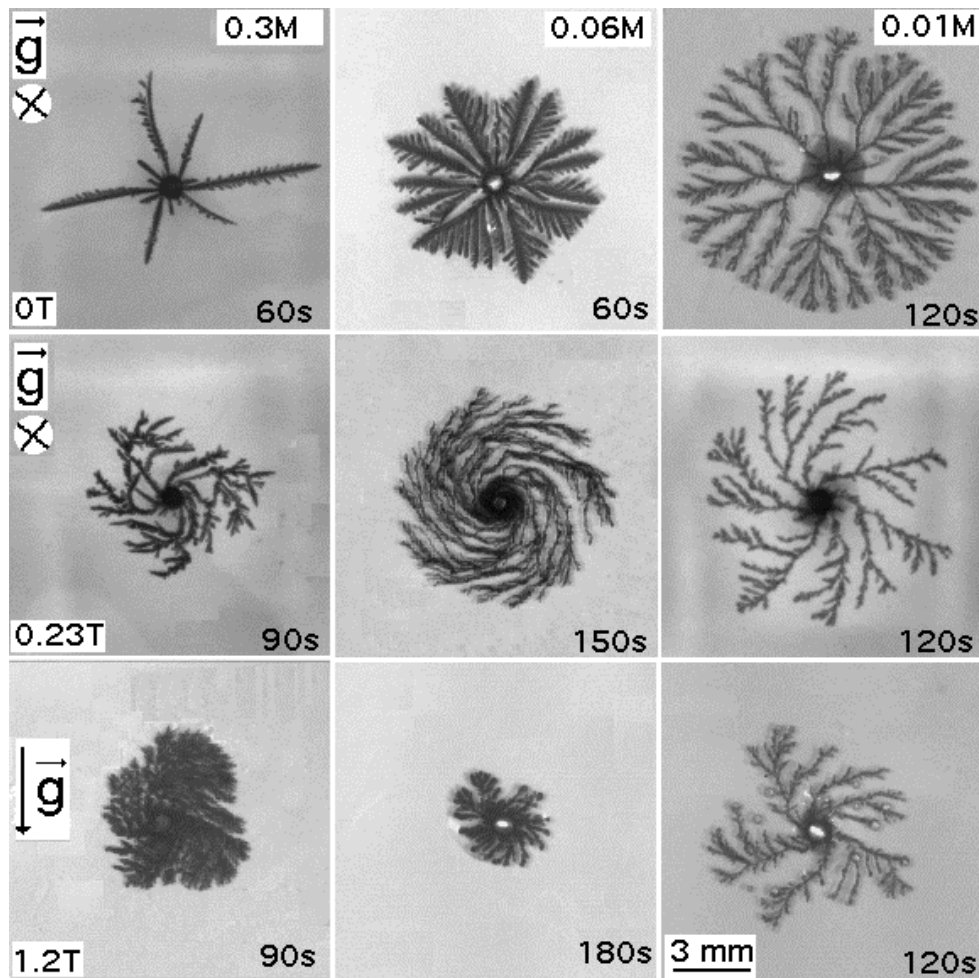


Fig.III.8 Effet d'un champ magnétique normal en fonction de la concentration de la solution. Pour une concentration de 0.06M un champ magnétique de 1.2T inhibe pratiquement la croissance.

III.2.4 Expériences complémentaires

Si on comprend assez bien que la rotation de la solution puisse induire des morphologies spirales il est moins clair qu'elle induise des morphologies plus denses celles-ci ont d'ailleurs été interprété comme conséquence des effets de champ défavorisant le transport [Mog95]. Une réponse peut être apportée si on peut séparer les effets de champ proprement dit des effets de rotation du fluide. Un certain nombre des expériences ont été réalisées dans cet esprit.

Croissances en cellule ouverte

Dans une telle cellule la solution est limitée par une seule plaque, le freinage est donc plus faible ce qui permet d'obtenir des vitesses plus grandes pour un même champ magnétique. L'effet produit par un champ de 1.2 T en cellule fermée est ainsi obtenu avec un champ de seulement 0.23T en cellule ouverte (Fig.III.9). Cela suggère fortement que les effets observés en cellule fermée, pour des champs magnétiques forts, sont associés à la forte rotation de la solution et non

à l'amplitude du champ. Ceci exclurait les mécanismes intrinsèques, cinétique de transfert ou transport ionique, comme cause de la densification.

La croissance des arborescences de zinc dans les conditions: cellule ouverte, concentration 0.3 M, tension 10 V a mis en évidence une situation assez intéressante en soi. La croissance se fait dans la solution, mais parfois l'agrégat se développe à l'interface solution/air et dans ce cas la morphologie change et la vitesse de croissance devient plus grande. Ce comportement est assez intrigant car il semble ne se manifester que dans les cas où sont utilisées des solutions de zinc en concentration importante et pour des tensions notables (de nombreuses croissances de fer, cobalt et zinc 0.01 et 0.06 M ont été faites en cellule ouverte sans conduire à ce comportement). Il se peut que la gravitoconvection, qui sur le front de la croissance se caractérise par des flots de fluide ascendants favorise la croissance à l'interface solution/air. Le fait que ce phénomène ne soit observé qu'après une dizaine des secondes de croissance qui est de l'ordre de grandeur de temps pour que s'établisse la gravitoconvection. De plus les mouvements gravitoconvectifs sont d'autant plus forts que la concentration est grande. Des investigations supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer ou d'infirmer ce scénario.

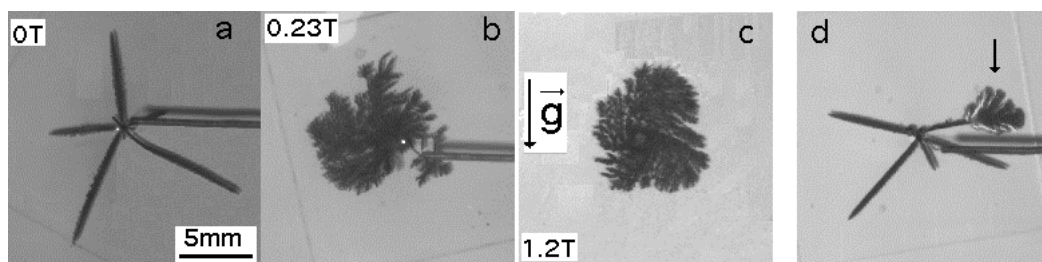


Fig. III.9 Effet de la rotation de la solution sur les arborescences. Une croissance réalisée en cellule ouverte et champ appliqué 0.23T (figure b) est similaire à une croissance réalisée en cellule fermée (épaisseur 200 μm) et champ appliqué 1.2T (figure c). Dans la figure d est montré un agrégat où la croissance commence à se faire à l'interface solution / air (zone indiquée par la flèche).

Application du champ sur une arborescence déjà formée

Une expérience très intéressante, consiste à faire une croissance sans appliquer un champ magnétique, attendre quelques minutes et ensuite continuer la croissance en appliquant un champ magnétique. Cette expérience nous a permis de mieux comprendre comment les effets observés sont induits. Il a été possible ainsi de voir l'action de la solution sur un agrégat déjà formé. La croissance sous champ a été filmée et une séquence d'images est présentée dans la figure III.10. On y voit comment les grandes dendrites sont pliées par la solution qui tourne. Il est intéressant de noter que dans la zone où les dendrites sont pliées le contact électrique n'est pas interrompu, car la dendrite continue à pousser au-delà de la zone de pliage. Un fait très important à remarquer est que la zone de pliage favorise la nucléation de nouvelles branches. C'est en quelque sorte un effet de pointe.

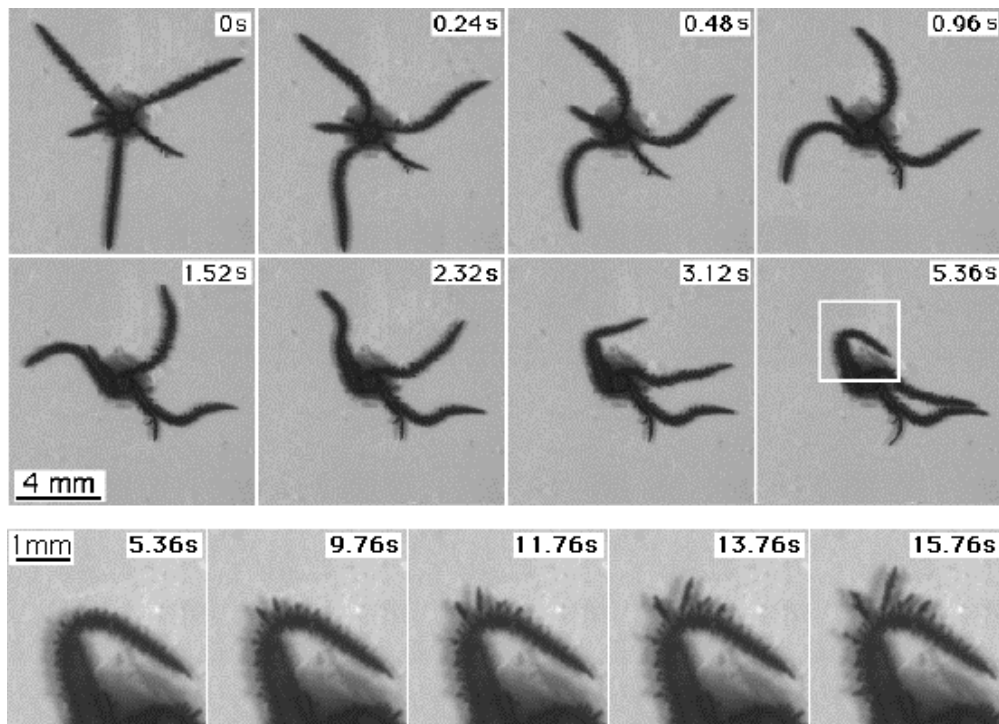


Fig. III.10 Séquence d'images montrant le pliage des grandes dendrites sous l'effet de la rotation de la solution. On observe sur les images en bas représentant l'évolution de la zone indiquée par le carré blanc qu'à partir des endroits où les branches ont été pliées de nouvelles branches commencent à pousser. Des branches sont nucléées aussi après la zone de pliage ce qui montre que le contact électrique n'est pas interrompu.

On comprend ainsi concrètement pourquoi la morphologie devient dense sous l'action d'un champ magnétique. Chaque fois qu'une grande branche est pliée d'autres branches émergent du pli conduisant à une prolifération des branches et une densification de l'arborescence. Quand les vitesses de rotation de la solution sont grandes (champ magnétique fort ou champ magnétique moyen et cellule ouverte), les branches sont pliées très souvent, ce qui détermine l'apparition d'une morphologie très dense.

Rotation mécanique

Une dernière expérience a consisté à faire des croissances dans une solution tournée mécaniquement, dans le but de comparer les effets produits par la rotation mécanique de la solution avec ceux qui sont produits par un champ magnétique. Les expériences ont été réalisées dans le dispositif décrit dans le chapitre II et ont consistées à faire des croissances à partir d'une cathode fixe dans une solution qui tourne, autrement dit les arborescences ont poussé dans une cellule en rotation autour de la cathode.

La complexité du mouvement de la solution sous l'action d'un champ magnétique n'est pas tout à fait reproduite par la rotation mécanique. Une grande différence est que si dans le cas des croissances faites sous champ magnétique, la force exercée sur l'agrégat diminue avec le rayon, pour les croissances faites dans une solution tournée mécaniquement, la force exercée croît avec

le rayon car la vitesse angulaire est constante. La vitesse de la solution par rapport à l'agrégat s'écrit; $v = \omega \cdot r$, où $\omega = 2\pi/T$ et r est le rayon. Une autre différence importante est le champ magnétique ne met pas en mouvement la solution dans la zone où se trouve l'agrégat, alors que la solution mise en rotation mécaniquement tourne aussi dans cette zone. En résumé, pour une croissance réalisée sous champ, la force exercée sur l'agrégat est appliquée seulement au front de l'agrégat et les effets diminuent avec le rayon. Pour une croissance obtenue dans une solution tournée mécaniquement, la force est exercée sur l'agrégat entier et les effets augmentent avec le rayon. Malgré ces différences, quand la solution est tournée mécaniquement on obtient des effets similaires aux effets produits par un champ magnétique (Fig.III.11).

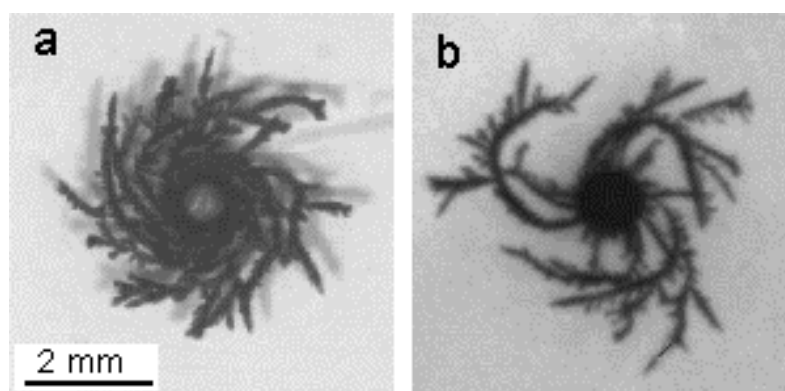


Fig. III.11 Croissances de Zn obtenues en faisant tourner mécaniquement la solution (a) et en appliquant un champ magnétique de 0.23T (b); cellule ouverte, concentration 0.3M, tension 10V.

Jusqu'ici nous avons pu montrer que l'action mécanique de la rotation de la solution peut expliquer les effets observés sur les arborescences non magnétiques, quand un champ magnétique est appliqué. On va maintenant présenter une analyse de l'évolution du courant pendant la croissance ainsi que du mouvement de la solution dans la cellule en présence du champ magnétique ce qui nous permettra ensuite d'estimer la force qui s'exerce sur l'agrégat pendant la croissance. Cette analyse nous permettra de mieux comprendre les effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences.

III.2.5 Considérations sur le mouvement de la solution

Pendant la croissance, la solution est mise en mouvement de rotation par un champ magnétique normal, via la force de Lorentz qui agit sur les ions se déplaçant sous l'action du champ électrique. Etant donnée la symétrie circulaire de la cellule, la force de Lorentz qui agit sur l'unité de volume de solution est constante sur un cercle de rayon r , centré sur la cathode. Cela est toujours valable au début de la croissance et aussi pendant la croissance si l'agrégat est circulaire. Si on se place dans ces conditions, la force de Lorentz qui agit sur l'unité de volume situé à la distance r du centre de la cathode, s'écrit:

$$\vec{F}_L(r) = \sum_i \vec{F}_{L,i}(r) = \sum_i q_i \cdot C_i(r) \cdot \vec{v}_i(r) \times \vec{B} \quad (\text{III.6})$$

où: q_i est la charge, C_i est la concentration et v_i est la vitesse de l'ion de type i . Pour v_i on a la relation (cf. la relation I.1.4):

$$C_i(r) \cdot \vec{v}_i(r) = C_i(r) \cdot \vec{v}_c(r) + C_i(r) \cdot u_i \cdot \vec{E}(r) - D_i \cdot \vec{\nabla} C_i(r) \quad (\text{III.7})$$

où: v_c est la vitesse de convection, u_i est la mobilité et D_i est coefficient de diffusion de l'ion de type i et E est le champ électrique

On fait les hypothèses suivantes:

1-II n'y a pas de mouvements convectifs, ce qui est toujours vrai pour les cellules fines et dans les premières secondes après l'application de la tension pour les cellules épaisses, avant que la convection naturelle ne s'installe.

2-La concentration des ions M^+ (les ions du métal qui est déposé ou cations) est égale à la concentration des ions SO_4^{2-} (anions) et égale à la concentration initiale de la solution C_0 . Cette hypothèse est vraie presque partout dans la cellule, mais des écarts importants existent quand même dans le voisinage des électrodes (voire le paragraphe I.2).

3-Le courant est transporté seulement par les ions M^{2+} et des ions SO_4^{2-} ; nous avons toujours utilisé des solutions aqueuses simples donc cette affirmation est vraie. Il y a quand même des écarts et notamment à cause de la réduction des ions H^+ . Cette contribution au courant peut se révéler assez importante dans le cas des croissances magnétiques de Fe.

4-Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au mouvement des ions

Avec les hypothèses 1 et 2 la relation (III.7) devient:

$$C_0 \cdot \vec{v}_i(r) = C_0 \cdot u_i \cdot \vec{E}(r) \quad (\text{III.8})$$

Avec les hypothèses 3 et 4 et la relation (III.6) on obtient la force qui agit perpendiculairement au rayon de la cellule sur l'élément de volume de la solution:

$$F_L(r) = 2 \cdot e \cdot C_0 (u_c + u_A) \cdot E(r) \cdot B = j(r) \cdot B \quad (\text{III.9})$$

où: e est la charge de l'électron, u_c est la mobilité des cations, u_A est la mobilité des anions et j est la densité du courant pour le rayon r .

En écrivant la densité du courant en fonction du courant total, qui est une valeur mesurable, on a:

$$F_L(r) = \frac{I}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot d} \cdot B \quad (\text{III.10})$$

où: I est le courant et d est l'épaisseur de la cellule

Les observations expérimentales ont permis de voir que la vitesse de rotation de la solution diminue avec le rayon, la solution tourne très vite autour de la cathode et très lentement à la proximité de l'anode, en accord avec la relation (III.10). Il faut rappeler que les expériences sont faites en tension constante et comme l'agrégat évolue, le courant évolue lui aussi et la relation (III.10) est valable pour un instant t fixé. La variation du courant dans le temps peut être estimée à l'aide du résultat du modèle de Chazalviel [Cha90] présenté dans le chapitre I, qui consiste à dire que la vitesse d'avancement des branches est égale à la vitesse de migration des anions vers l'anode et que dans la zone où se trouve l'agrégat il n'y a plus d'ions. L'estimation du courant revient à déterminer la résistance de la cellule à chaque instant. Il faut préciser que la cellule a un comportement Ohmique [Saw86], [Gri86], [Mel90]. Dans la suite on va déterminer l'évolution de la résistance de la cellule pendant la croissance en prenant les démarches faites par Melrose [Mel90] et Fleury [Fle91c].

Pour évaluer la résistance de la cellule celle-ci est séparée en quatre zones, séparation présentée dans le paragraphe I.2 mais adaptée à une cellule circulaire. La première est la zone située entre r_{cathode} (r_c) et r_1 , occupée par l'agrégat et caractérisée par une résistivité ρ_1 , la deuxième est la zone située entre r_2 et r_3 occupée par la solution avec une concentration C_0 et caractérisée par une résistivité ρ_0 . Les deux zones sont séparées par une troisième zone (zone de charge d'espace, voir chapitre I), située entre r_1 et r_2 , dont la largeur est constante pendant la croissance [Cha90] et où une chute constante de potentiel δV est assumée [Fle91]. La quatrième zone est située entre r_3 et r_{anode} (r_a) et dans cette zone la concentration est très grande, à cause de la dissolution de l'anode. La largeur de cette zone est d'environ 2 mm pour une croissance faite jusqu'à l'anode (estimée à partir de la zone où le cuivre commence à se déposer). Elle est estimée à environ 1 mm pour les croissances qui ne dépassent pas la moitié de la cellule. Pour un disque de résistivité ρ et d'épaisseur d, la résistance calculée entre les rayons $r_{\text{interieur}}$ et $r_{\text{exterieur}}$ s'écrit:

$$R = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot d} \ln \left(\frac{r_{\text{exterieur}}}{r_{\text{interieur}}} \right) \quad (\text{III.11})$$

La résistance de la cellule et du circuit extérieur s'écrit:

$$R(t) = R_{\text{ext}} + \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot d} \left[\rho_1 \cdot \ln \left(\frac{r_1(t)}{r_c} \right) + \rho_0 \cdot \ln \left(\frac{r_3(t)}{r_2(t)} \right) + \rho_4 \cdot \ln \left(\frac{r_a}{r_3(t)} \right) \right] \quad (\text{III.12})$$

La résistance de la cellule, quand il n'y a pas d'agrégat ($r_1 = r_c$) s'écrit:

$$R_0 = R_{\text{ext}} + \frac{\rho_0}{2 \cdot \pi \cdot d} \cdot \ln\left(\frac{r_a}{r_c}\right) = \frac{U - \delta_0 V}{I_0} \quad (\text{III.13})$$

où: U est la tension appliquée, $\delta_0 V$ est la chute de potentiel aux deux interfaces électrode / électrolyte, qui est considérée constante pendant la croissance [Mel90].

La résistance du circuit extérieur est de quelques ohms et la résistance initiale de la cellule varie d'environ 2 k Ω (cellule 200 μm , concentration 0.3M) à environ 200 k Ω (cellule 10 μm , concentration 0.01 M), donc dans la suite on va négliger la résistance du circuit extérieur. La zone chargée est estimée à 1 μm [Fle92], donc on va considérer $r_1 = r_2 = r$. On va considérer également $r_3 = r_a$ (ces deux approximations n'influencent la résistance totale que par moins de 4%, pour une croissance qui est arrivée au milieu de la cellule). La conséquence du fait qu'on égalise r_3 et r_a est une sous estimation du courant dans la partie finale de la croissance car au moment où la croissance arrive dans la zone plus concentrée la résistivité de la solution est plus petite et donc le courant sera en réalité plus grand.

Avec ces considérations, en écrivant $\rho_1/\rho_0 = \alpha$ [Gri87] et avec la relation (III.12) on a:

$$I(t) = \frac{U - \Delta V}{R(t)} = \frac{(U - \Delta V) \cdot 2\pi d}{\rho_0 \cdot \left[\alpha \cdot \ln\left(\frac{r(t)}{r_c}\right) + \ln\left(\frac{r_a}{r(t)}\right) \right]} = \frac{(U - \Delta V) \cdot 2\pi d \cdot 2eC_0(u_A + u_C)}{\left[\alpha \cdot \ln\left(\frac{r(t)}{r_c}\right) + \ln\left(\frac{r_a}{r(t)}\right) \right]} \quad (\text{III.14})$$

où $\Delta V = \delta V + \delta_0 V$, la chute de potentiel aux interface et dans la zone de charge d'espace.

Au moyen de (III.13), où R_{ext} est négligé, il est possible d'écrire la relation précédente en fonction du courant initial ce qui permet d'estimer la variation du courant sans faire des hypothèses sur le transport du courant (voir hypothèse 3) et qui est plus facile à utiliser expérimentalement. En particulier il faut tenir compte du fait que la conductivité dépend de la concentration, suivant l'expression de Debye-Huckel-Onsager

$$I(t) = \frac{U - \Delta V}{R(t)} = I_0 \cdot \frac{(U - \Delta V)}{(U - \delta_0 V)} \cdot \frac{\ln\left(\frac{r_a}{r_c}\right)}{\left[\alpha \cdot \ln\left(\frac{r(t)}{r_c}\right) + \ln\left(\frac{r_a}{r(t)}\right) \right]} \quad (\text{III.14'})$$

Dans cette relation on a la variation du courant en fonction du rayon de l'agrégat, qui lui dépend du temps. En utilisant l'hypothèse sur la vitesse de croissance de l'agrégat et la loi d'Ohm dans la relation (III.9) on a:

$$\vec{v} = \frac{dr(t)}{dt} = -\mu_A \cdot \vec{E}(r) = -\mu_A \cdot \frac{\vec{j}(r)}{\sigma} = -\mu_A \cdot \vec{j}(r) \cdot \rho_0 \quad (\text{III.15})$$

avec E le champ électrique dans la zone de concentration C_0 et σ le conductivité de la solution.

En utilisant les relations (III.13-III.15) on obtient la vitesse d'avancement de l'agrégat en fonction de son rayon:

$$v = \frac{\mu_A \cdot (U - \Delta V)}{r(t) \cdot \left[\alpha \cdot \ln\left(\frac{r(t)}{r_c}\right) + \ln\left(\frac{r_a}{r(t)}\right) \right]} \quad (\text{III.16})$$

Le rayon de la croissance en fonction de temps est obtenu par l'intégration de la relation (III.16) qui donne [Fle91c]:

$$r^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{r_a}{r}\right) - \alpha \cdot \ln\left(\frac{r_c}{r}\right) + \frac{1}{2} \cdot (1 - \alpha) \right] - r_c^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{r_a}{r_c}\right) + \frac{1}{2} \cdot (1 - \alpha) \right] = t \cdot [2 \cdot \mu_a (U - \Delta V)] \quad (\text{III.17})$$

Cette relation permet d'obtenir le temps au bout duquel l'agrégat atteint un rayon donné. En connaissant la variation du courant avec le rayon on obtient ainsi la variation du courant en fonction du temps. En pratique on représente la fonction inverse en utilisant la relation (III.17) on calcule I_0 avec la relation (III.14') et ensuite on représente $I(t)$.

Connaissant la variation du courant en fonction du rayon, on peut déterminer la force de Lorentz qui agit sur la solution pendant la croissance et ainsi estimer la vitesse de rotation de la solution pendant la croissance. Le mouvement d'un fluide incompressible est décrit par l'équation de Navier-Stokes:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = \rho \cdot \vec{f} + \eta \cdot \Delta \vec{v} - \vec{\nabla} P \quad (\text{III.18})$$

où: ρ est la densité, v est la vitesse, η est le coefficient de viscosité dynamique, $\rho \cdot f$ est l'ensemble des forces en volume appliquées au fluide, $\vec{\nabla} P$ représente les forces de pression, $\eta \cdot \Delta \vec{v}$ représente les forces de viscosité qui apparaissent quand il y a des différences de vitesse dans le fluide.

Dans notre cas (croissances réalisées sous un champ magnétique normal), $\rho \cdot f$ est la force de Lorentz. Quand l'agrégat a un rayon r_1 la force de Lorentz en un point situé sur un cercle de rayon r , avec $r > r_1$, peut s'exprimer en utilisant la relation (III.14') comme suit :

$$\rho \cdot f = jB = \frac{B}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot d} \cdot I(r_1) = \frac{B}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot d} \cdot I_0 \cdot \frac{U - \Delta V}{U - \delta_0 V} \cdot \frac{\ln\left(\frac{r_a}{r_c}\right)}{\left[\alpha \cdot \ln\left(\frac{r_l}{r_c}\right) + \ln\left(\frac{r_a}{r_l}\right)\right]} \quad (\text{III.19})$$

Une solution analytique de l'équation (III.18) n'est pas possible à obtenir dans nos conditions, notamment en raison du fait qu'il n'y a pas de régime permanent car la force de Lorentz varie dans le temps en raison de la croissance de l'agrégat.

En première approximation on va essayer de déterminer le profil de vitesse dans la cellule en considérant une situation stationnaire dans laquelle l'agrégat a un rayon r_l et ne pousse pas, donc la force de Lorentz est constante pour un rayon donné r . On va supposer que le fluide tourne en cercles concentriques, la vitesse tangentielle est dominante, on néglige les autres composantes.

Quand le fluide tourne en cercles concentriques il apparaît une différence de pression dans la direction radiale en raison de la force centrifuge sur le fluide en mouvement, on a donc $\partial p / \partial r = \rho v^2 / r$, avec p la pression et v la vitesse de rotation de la solution. Ce gradient de pression varie dans l'épaisseur de la cellule, en raison de la présence des plaques qui limitent la solution et où la vitesse de rotation est nulle. Cette variation induit un mouvement secondaire dans l'épaisseur et radial dans le voisinage des plaques. Ce mouvement s'appelle écoulement d'Ekman. Dans notre cas cet écoulement sera négligé car les vitesses de rotation de la solution sont faibles, donc la différence de pression est faible (dans nos conditions le rapport entre la force centrifuge et la force de Lorentz est d'environ 10^{-5} pour un rayon de 2 mm) et la cellule est fine donc ce mouvement doit être très faible.

Dans ces conditions l'équation (III.18) peut s'écrire, en utilisant les coordonnées cylindriques [Guy91]:

$$jB = -\eta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r^2} \right) \quad (\text{III.20})$$

où z est la coordonnée par rapport à l'épaisseur de la cellule, z varie entre $-d/2$ et $d/2$, avec $z=0$ dans le plan médian de la cellule.

Il faut noter que dans ces conditions l'équation de continuité est toujours satisfaite pour toutes les solutions de l'équation (III.20).

On va proposer donc pour l'équation (III.20) une solution de type $v(r,z)=g(r) \cdot f(z)$. Le mouvement de la solution sur un cercle donné peut être considéré comme un écoulement de

Poiseuille, on a donc $f(z)=az^2+bz+c$. En utilisant les conditions limites $v(r,-d/2)=f(r,d/2)=0$ (la vitesse aux parois est nulle) et $f(r,0) = c \cdot g(r)$ on obtient:

$$v(r,z) = c \cdot g(r) \cdot \left(1 - \frac{4z^2}{d^2}\right) \quad (\text{III.21})$$

où $c \cdot g(r)$ est la vitesse dans le plan médian de la cellule.

Pour $g(r)$ on va proposer une solution de type k/r , choisie en raison de la variation en $1/r$ de la force de Lorentz. En introduisant (III.21) dans (III.20) on obtient:

$$c \cdot g(r) = \frac{jBd^2}{8\eta} = \frac{IBd}{16\pi\eta} \cdot \frac{1}{r} \quad (\text{III.22})$$

La vitesse de la solution est alors décrite par la relation:

$$v(r,z) = \frac{jBd^2}{8\eta} \cdot \left(1 - \frac{4z^2}{d^2}\right) = \frac{IBd}{16\pi\eta} \cdot \frac{1}{r} \cdot \left(1 - \frac{4z^2}{d^2}\right) \quad (\text{III.23})$$

Dans la figure III.4 est présentée la vitesse de rotation de la solution déterminée expérimentalement, comme on l'a déjà dit, les observations ont été réalisées dans le plan médian de la cellule. Ces observations sont en accord avec la vitesse dans le plan médian de la cellule décrite par la relation (III.22). En fitant les données expérimentales avec la relation (III.22) on obtient une valeur $jB/8\eta = 4.2 \text{ (ms)}^{-1}$ (la valeur calculée à partir de la densité de courant, donnée par le courant initial et en prenant pour η la valeur pour l'eau, est environ 8 (ms)^{-1}).

La relation (III.23) donne une image du mouvement de la solution sous l'action d'un champ magnétique normal, à un instant t donné. Pour un rayon donné, le mouvement a un profil parabolique, avec une vitesse maximale dans le plan médian de la cellule. Cette vitesse diminue avec le rayon à cause de la diminution en $1/r$ de la force de Lorentz. Il faut noter que dans la zone occupée par l'agrégat il n'y a plus d'ions, donc la force de Lorentz est nulle et la solution n'est pas en mouvement, ce qui est en accord avec les observations.

On va considérer maintenant que lorsque l'agrégat a un rayon r , seule la valeur du courant change, conformément à la relation (III.19), mais que la relation (III.23) reste valable, ce qui n'est pas tout à fait vrai car nous avons obtenu cette relation pour un régime permanent et de plus la présence de l'agrégat va modifier la distribution du courant et les densités du courant ne seront pas partout radiales, d'où un mouvement de la solution plus complexe. Des observations expérimentales ont montré que le mouvement de la solution est globalement circulaire à proximité de l'agrégat même si parfois des mouvements plus complexes ont été observés.

Il faut noter que l'agrégat se trouve dans une solution où il n'y a plus d'ions donc il n'y a pas de mouvement de rotation de la solution. L'action mécanique de la solution sur l'agrégat s'exerce seulement au bout des branches, qui se trouvent dans une solution qui tourne. En connaissant la vitesse de rotation de la solution on peut estimer la force de traînée sur l'une branche si on considère cette branche comme étant un cylindre dont le bout se trouve dans la solution qui tourne. La force de traînée sur un cylindre de longueur l et rayon R , qui se trouve dans une solution de densité ρ et vitesse est v s'exprime :

$$F_{tr} = \frac{\rho v^2}{2} C_d 2Rl \quad (III.24)$$

où C_d est le coefficient de traînée, qui dépend du nombre de Reynolds. Dans notre cas le nombre de Reynolds vaut environ 0.4 et le coefficient de traînée vaut dans ce cas environ 60 [Sch88].

On va considérer un agrégat de rayon 1.5 mm, la vitesse dans le plan médian, mesurée pour ce rayon est de 1.7 mm /s. Si on prend un rayon du cylindre de 50 μm et une longueur de 100 μm en prenant la densité de l'eau pour la solution, on obtient: $F_{tr} \approx 10^{-9}$ N. Pour un agrégat qui a 10 branches, la force totale sera 10 $F_{tr} \approx 10^{-8}$ N. La longueur de 100 μm a été choisie car la solution s'arrête vers l'intérieur de l'agrégat lorsqu'il n'y a plus d'ions.

Quand on estime la force de traînée de cette façon on a quelques problèmes. Le premier est que la vitesse de la solution varie avec le rayon et avec l'épaisseur de la cellule, donc elle n'est pas égale à la vitesse que nous avons considérée. De plus les branches ne peuvent pas être considérées tout a fait comme des cylindres, surtout dans le cas des arborescences présentant une morphologie DBM. Une méthode d'estimation de la force qui s'exerce sur l'agrégat et qui semble plus appropriée est présentée dans la suite.

On peut calculer la force de traînée en considérant que la force est appliquée au front de l'agrégat, au passage d'une solution qui tourne à une solution statique. On peut calculer cette force en considérant que l'arbre arrête le mouvement de fluide au fur et à mesure qu'il avance dans la solution qui tourne. On va noter δ la largeur de la zone où la vitesse de la solution passe de v à 0. On considère que la vitesse de rotation diminue linéairement de v à 0, donc avec une pente v/δ . La force exercée perpendiculairement sur les branches sur une longueur dr s'exprime:

$$dF = \frac{dm \cdot dv_t}{dt} = \frac{2\rho\pi r d \cdot dr \cdot \frac{v_t}{\delta} \cdot dr}{dt} \quad (III.25)$$

v_t est la vitesse donnée par (III.23) moyennée sur toute l'épaisseur de la cellule et vaut:

$$v_t = \frac{j \cdot B}{12\eta} \cdot d^2 \quad (III.26)$$

La force exercée sur les branches est obtenue par l'intégration de (III.25) entre r et $r-\delta$, soit en écrivant $dr/dt = v_c$ (vitesse de croissance de l'agrégat):

$$F = \rho\pi(2r - \delta) \cdot \frac{j \cdot B}{12\eta} \cdot v_c \cdot d^3 = \rho\pi(2r - \delta) \cdot \frac{I}{2\pi dr} \cdot \frac{B}{12\eta} \cdot v_c \cdot d^3 \quad (\text{III.27})$$

En écrivant la vitesse de croissance des branches et le courant conformément aux relations (III.16) et (III.14) on obtient l'expression de la force qui agit sur les branches à un rayon r donné (Fig.III.12).

$$F = \frac{\rho\pi}{12\eta} \cdot (2r - \delta) \cdot \frac{u_A \cdot 2eC_0(u_A + u_c)}{r^2 \left(\alpha \ln\left(\frac{r}{r_c}\right) + \ln\left(\frac{r_a}{r}\right) \right)^2} \cdot (U - \Delta V)^2 d^3 B \quad (\text{III.28})$$

La figure III.12 présente la variation de cette force en fonction du rayon r , normalisée par sa valeur au début de la croissance, $F(0.5\text{mm})$. Les valeurs numériques des paramètres de l'équation de F ont été données dans le texte. Pour les conditions: concentration 0.3 M, tension appliquée 10 V, champ appliqué 0.23T, épaisseur de la cellule 200 μm , $\Delta V=1\text{V}$, $\delta=100 \mu\text{m}$ une estimation donne $F(1.5\text{mm}) \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ N}$, ce qui est de même ordre de grandeur avec la force de traînée estimée en considérant les branches comme étant des cylindres. Pour un rayon de 0.5 mm cette force est $F(0.5 \text{ mm}) \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ N}$

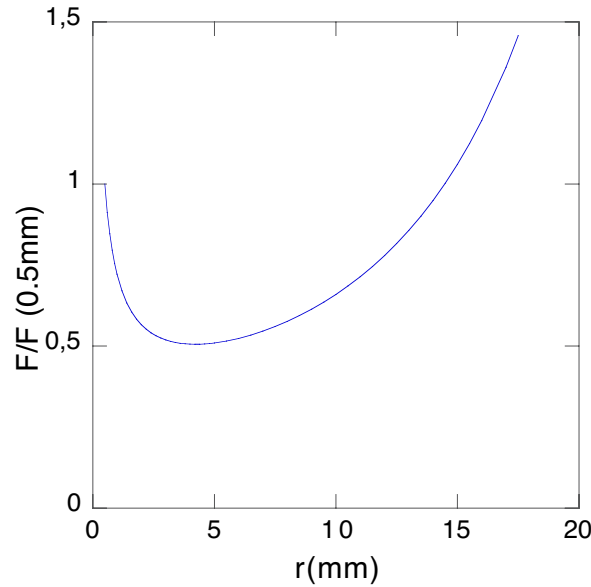


Fig. III.12 Variation avec le rayon de la force qui s'exerce sur l'agrégat

Il s'agit dans l'expression précédente de la force qui est exercée sur tout l'agrégat, donc plus il y a des branches plus la force exercée sur une branche est petite. Intuitivement on s'attend à ce

qu'un agrégat dense soit moins spiral qu'un agrégat qui a seulement quelques branches, comme observé dans le cas des croissances dendritiques de zinc.

La variation en U^2 de cette force pourrait expliquer en partie le fait que des croissances réalisées sous un champ magnétique de 0.08T en cellule 25 μm et en appliquant une tension de 20V soient spirales (Fig.III.13) mais que des croissances faites à 10V et 0.23T, pour la même concentration ne soient pas spirales (Fig. III.3). Il est certain que la structure des branches joue aussi un rôle.

Etant donné que dans la zone où se trouve l'agrégat il n'y a plus d'ions, le courant passe seulement dans les branches de l'agrégat. On peut estimer donc la force de Laplace qui s'exerce sur les branches dans lesquelles passe le courant. La force qui s'exerce sur une branche de longueur l s'écrit

$$F_L = B \cdot I_{br} \cdot l \quad (\text{III.29})$$

où I_{br} est le courant qui passe dans la branche. Pour les mêmes conditions que celles pour lesquelles on a calculé la force de traînée et notamment : un agrégat contenant 10 branches et de rayon 1.5 mm, ce qui implique un courant de 10 mA, $l=100\mu\text{m}$ et $B = 0.23\text{T}$ on obtient $F_L \approx 2 \cdot 10^{-8}$ N. Cette force est plus importante que la force de traînée, surtout dans le cas où il y a peu de branches.

On peut donc considérer que les forces dues à l'action mécanique de la solution sur l'agrégat et la force de Laplace sont responsables du pliage des branches. Les expériences de rotation mécanique ont montré que la rotation de la solution toute seule plie les branches en mode similaire au pliage en présence du champ magnétique, on a vu également que à l'intérieur des agrégats où il n'y a plus de rotation de la solution mais seulement la force de Laplace les branches sont immobiles, ces indications semblent montrer que c'est le couplage des deux forces qui conduit au pliage des branches. Il est néanmoins difficile à séparer les effets de ces deux forces et des investigations supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer le rôle précis de chacune des forces.

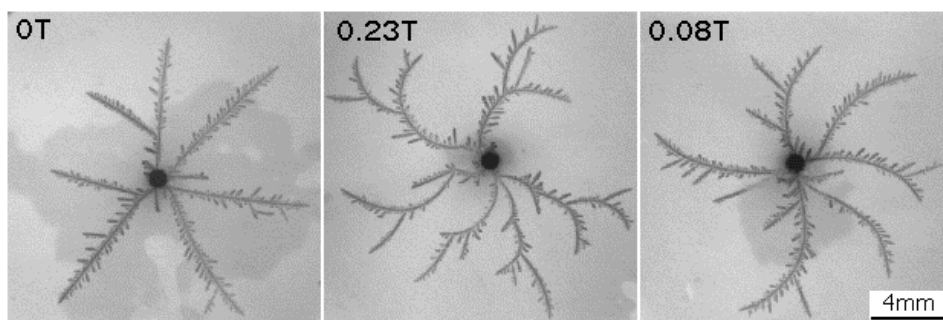


Fig. III.13 Spirales obtenues dans le cas des croissances de Zn réalisées en cellule d'épaisseur 25 μm pour une tension appliquée de 20V et différentes valeurs de champ magnétique.

L'application de la force aux bouts des branches conduit à exprimer l'effet de la rotation de la solution par le moment de la force. $M = L \cdot F$. (M est le moment de la force, L la longueur de la branche et F la force exercée perpendiculairement à la direction de croissance). Si on note M_p le moment nécessaire pour plier une branche, on obtient $L_p = M_p / F$. On voit ainsi que la longueur à laquelle une branche plie est inversement proportionnelle à la force, qui elle dépend de la vitesse de rotation. Ainsi on comprend pourquoi si la vitesse de rotation est grande le pliage des branches se produit plus souvent. Des caractéristiques mécaniques déterminent la valeur de M_p : type de matériaux, structure de la branche, épaisseur de la branche. Il est cependant difficile, de modéliser une branche et d'estimer sa résistance mécanique car la structure microscopique d'une branche est très complexe et cette structure est déterminante pour les propriétés mécaniques. Les effets induits par un champ magnétique normal dépendent aussi de la morphologie, dans le sens où le nombre de branches et les propriétés mécaniques de celles-ci influenceront les conditions de pliage.

III.2.6 Effets du champ magnétique sur le courant

Variation du courant en absence de champ magnétique

Des informations supplémentaires sur les effets d'un champ magnétique normal ont été obtenues à l'aide de la variation du courant pendant la croissance. Le courant a été enregistré pour des croissances faites sans et avec un champ magnétique appliqué. Dans un premier temps nous avons enregistré le courant pour des croissances réalisées à partir de solutions 0.3 M pour différentes épaisseurs de la cellule (Fig. III.14). On observe que le courant croît très vite au début de la croissance dans le cas des cellules épaisses. En diminuant l'épaisseur de la cellule le courant croît moins vite.

Pour les cellules fines, 50 μm et 10 μm , il y a un temps de démarrage au cours duquel le courant est constant, ou diminue un peu avant de croître. Le moment où le courant commence à croître coïncide avec le moment où des branches apparaissent. Ce temps de démarrage est observé aussi en cellules épaisses si la concentration de la solution est faible. Ces faits sont en accord avec l'affirmation faite dans le paragraphe I.2.1 selon laquelle l'épaisseur de la cellule joue en quelque sorte le rôle de la concentration.

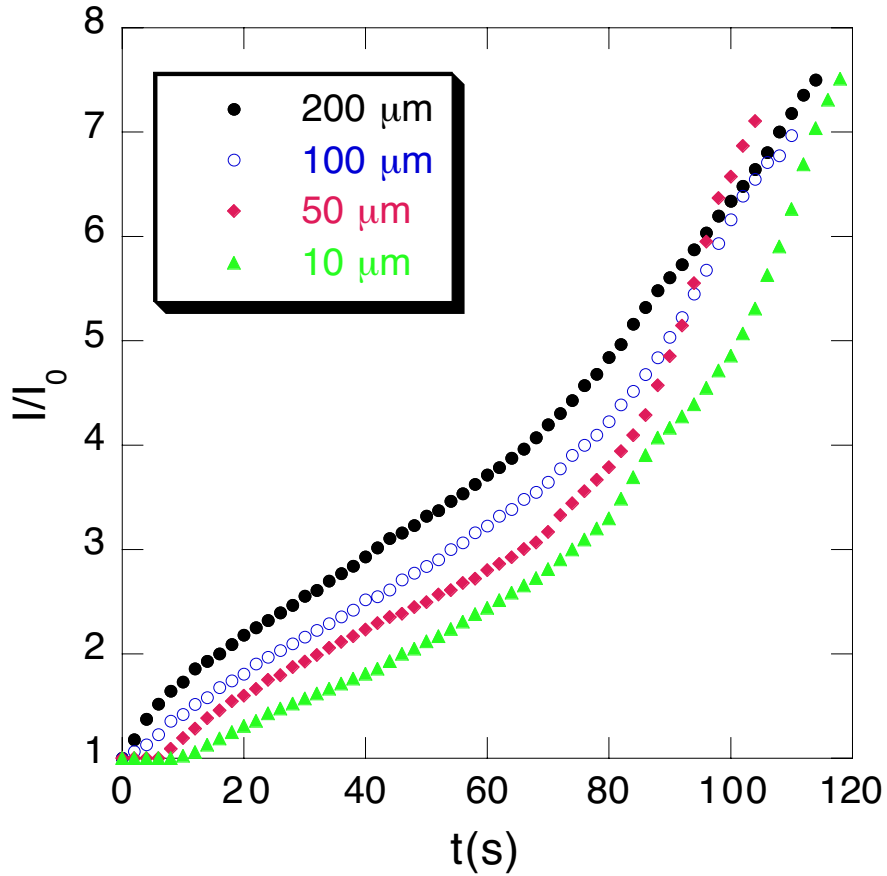


Fig. III.14 Variation du courant pendant la croissance, rapporté à la valeur initiale du courant, enregistrée pour des croissances réalisées à partir d'une solution 0.3 M dans des cellules de différentes épaisseurs. Dans le cas des cellules de faible épaisseur le courant croît moins vite que dans le cas des cellules épaisses. Les croissances ont été interrompues quand plusieurs dendrites sont arrivés à moins de 1 mm de l'anode.

La variation du courant dans le cas des croissances réalisées dans des cellules épaisses, présentée dans la figure III. 15.a, est bien décrite par la relation III.14'. Le rapport α entre la résistivité de l'agrégat et celle de la solution a été obtenue expérimentalement à partir d'une croissance réalisée jusqu'à l'anode en faisant le rapport:

$$\alpha = \frac{R_{\text{final}}}{R_0} = \frac{I_0}{I_{\text{final}}} \quad (\text{III.29})$$

La valeur trouvée pour les dendrites réalisées en cellule épaisse (200 μm) est typiquement 0.14 (une valeur de 0.13 a été trouve par Grier et al. [Gri87] pour une croissance DBM en cellule d'épaisseur 130 μm). De façon un peu surprenante nous avons trouvé des valeurs de α de 0.12 et 0.11 pour des croissances réalisées en cellules d'épaisseur 50 μm et 10 μm. Comme les cellules fines ont une résistance initiale plus grande que les cellules épaisses, on attendait des valeurs de α plus petites mais celles trouvées semblent montrer que les dendrites obtenues pour des faibles épaisseurs sont électriquement plus résistantes que les dendrites obtenues pour des grandes épaisseurs de la cellule. En prenant la valeur 0.14 pour ce paramètre α dans la relation (III.14')

on obtient une variation du courant en désaccord avec l'expérience (Fig. III.15 a, courbe en rouge). Ce désaccord vient du fait que la vitesse d'avancement des dendrites est plus grande que la vitesse d'avancement d'un front DBM. En imposant que le temps expérimental pour que la croissance arrive à l'anode soit égal au temps calculé pour une morphologie DBM, on obtient une deuxième courbe (Fig. III.15.a, courbe en bleu) qui est en bon accord avec l'expérience. Le rapport de 1.5 trouvé entre le temps de croissance calculé pour une morphologie DBM et le temps mesuré expérimentalement pour la croissance dendritique est en bon accord avec la croissance présentée dans le paragraphe (I.2.1) où le rapport entre les longueurs des dendrites et la longueur de la zone DBM est environ 1.5.

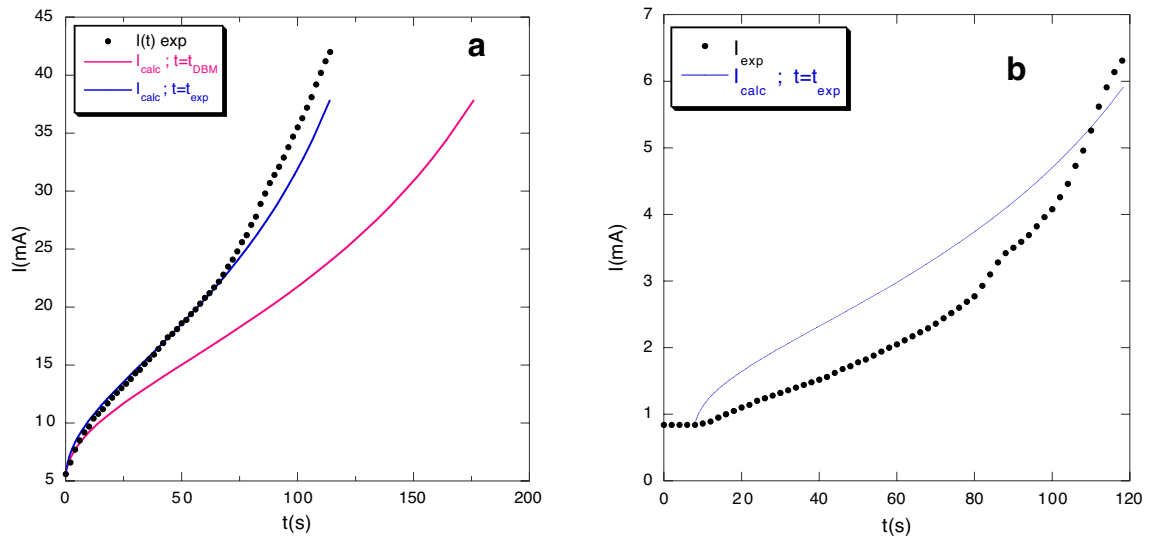


Fig. III.15 Variation du courant, expérimentale et théorique (relation III.14'), pour une croissance réalisée dans une cellule d'épaisseur 200 µm, $\alpha=0.14$ (a) et pour une croissance réalisée dans une cellule d'épaisseur 10 µm, $\alpha=0.11$ (b); concentration 0.3M, tension 10V, dans la relation III.14' nous avons pris $\Delta V=1V$

La différence existante pour des temps plus grandes que 70 s est explicable par plusieurs facteurs: l'existence des mouvements convectifs qui partent de l'anode (voire le paragraphe I.2) et qui augmentent le transport du courant en solution, l'existence de la zone de forte concentration à l'anode qui a été négligée dans l'expression de la variation du courant (III.14) et qui augmente aussi le courant.

Dans le cas des croissances réalisées en cellule fine il y a un désaccord total entre les variations du courant déterminés théoriquement et expérimentalement (Fig. III.17 b). On pense que ce désaccord est dû à la nucléation tardive des branches pour les épaisseurs fines.

Effet du champ magnétique sur la variation du courant

Dans un premier temps nous avons enregistré la variation du courant dans le cas des croissances obtenues à partir de solutions 0.3 M, en absence et en présence d'un champ

magnétique de 1.2 T. Pour les grandes épaisseurs de la cellule (200 μm), où le champ magnétique a des effets importants sur la morphologie, le courant est très bruité et il augmente globalement moins vite pour les croissances réalisées sous champ. Pour les croissances réalisées en cellule fine (10 μm) et où le champ magnétique n'affecte pas la morphologie le courant augmente de manière monotone avec ou sans champ magnétique (Fig. III.16).

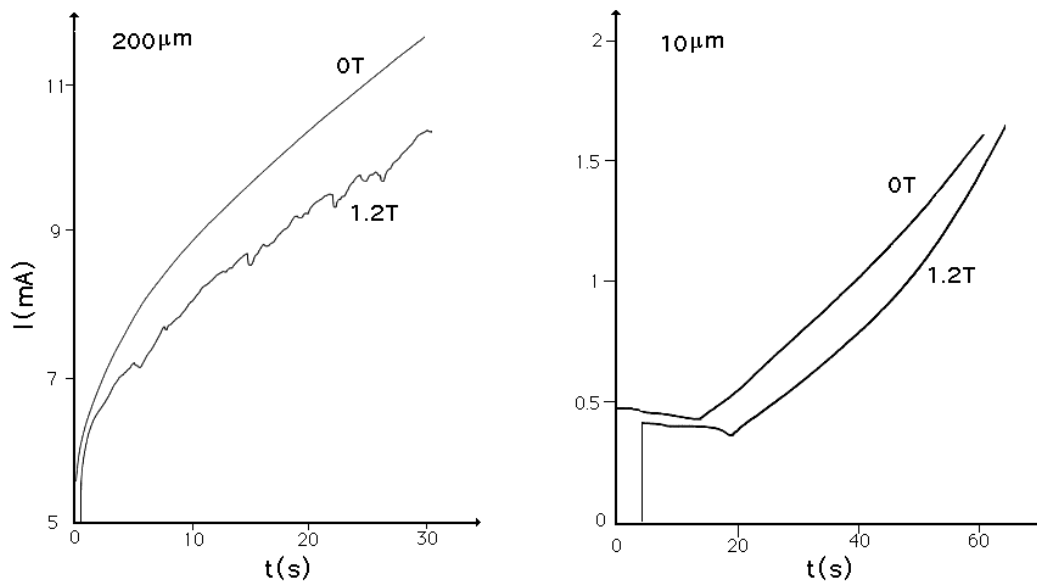


Fig. III.16 Effet d'un champ magnétique sur le courant. Pour les croissances réalisées en cellule épaisse là où il y a des effets visibles sur la morphologie, un champ magnétique appliqué diminue et perturbe le courant pendant la croissance (graphique à gauche), pour les croissances réalisées en cellule fine, où des effets morphologiques ne sont pas observés, le champ magnétique n'influence pas le courant pendant la croissance (graphique à droite).

Les effets du champ magnétique sur la morphologie sont reflétés par le courant (Fig. III.16). Le caractère bruité de la variation du courant sans champ se comprend comme associé aux fluctuations de résistance de l'agrégat dû au pliage des branches. La variation globale du courant qui augmente plus lentement pendant la croissance sous champ, correspond à une réduction relative du rayon globale de l'arborescence. Cette perturbation du courant est bien comprise comme une réduction brutale du rayon de croissance dû au pliage des branches, ce qui détermine une chute du courant. Ainsi le fait que dans le même temps, la croissance faite sous champ a un rayon plus petit par rapport à celle qui est obtenue sans champ est bien reflétée par le courant.

L'enregistrement du courant, pour une croissance réalisée au début sans champ et poursuivie sous champ, montre que pour une très grande variation de rayon (Fig. III.10) le courant chute d'environ 10 % (Fig. III.17). Les figures III.10 et III.17 montrent que le temps nécessaire pour que de nouvelles branches commencent à pousser est du même ordre que le temps écoulé avant que le courant commence à croître.

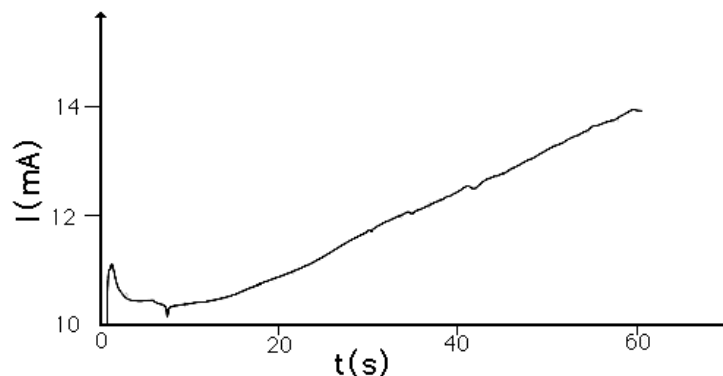


Fig. III.17 Variation du courant pour une croissance réalisée au début sans champ magnétique et où le champ magnétique a été appliqué après, le courant est enregistré à partir du moment où le champ magnétique a été appliqué. On observe une diminution du courant induite par la diminution globale du rayon de la croissance (voir Fig. III.10).

Dans le cas des croissances réalisées à partir de solutions de concentration 0.06 M en cellule épaisse (200 μm), les effets du champ magnétique sur le courant sont encore plus importants (Fig. 20) ce qui est normal étant donné que les effets sur la morphologie sont eux aussi très forts. Pour les croissances réalisées sous un champ magnétique de 0.23T, le bruit et la diminution du courant sont notables mais le courant croît globalement. Quand le champ magnétique est fort, le courant est très bruité et diminue dès le début de la croissance. Le champ magnétique inhibe pratiquement la croissance des branches.

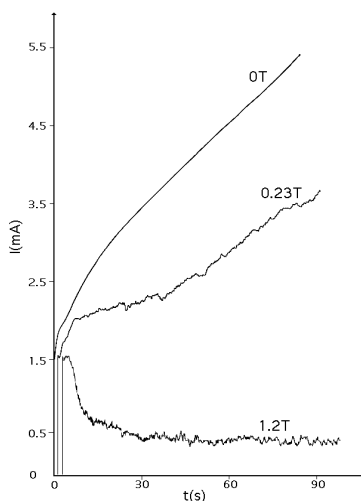


Fig. III.18 Effet du champ magnétique sur le courant dans le cas des croissances réalisées à partir de solutions 0.06 M en cellule d'épaisseur 200 μm .

La décroissance du courant par rapport à sa valeur initiale peut se comprendre si on fait appel au modèle de croissance présenté dans le paragraphe (I.2). Après l'application de la tension, les anions migrent vers l'anode sous l'action du champ électrique dans la solution. Cette migration entraîne l'apparition de la zone de faible concentration à la cathode et a tendance à l'augmenter. En absence de champ, les branches poussent à la vitesse de récession des anions et

la zone de faible concentration ne s'élargit pas. Le courant croît donc en raison de la croissance du rayon de l'agrégat. Par contre si les branches sont empêchées de pousser, la zone de faible concentration s'élargit et le courant diminue. Le mouvement du fluide, induit par le champ magnétique, inhibe la croissance des branches ce qui entraîne la diminution du courant pour les croissances réalisées sous champ magnétique.

III.2.7 Effets d'un champ magnétique normal à petite échelle

Structure microscopique des dendrites

Afin de sonder les effets du champ à petite échelle nous avons fait des observations en microscopie optique et en microscopie électronique (TEM et SEM). De manière générale, les observations en microscopie électronique ont permis de révéler clairement la structure des dendrites ainsi que plusieurs autres caractéristiques.

Dans les croissances obtenues à partir des solutions concentrées (0.3M) et en absence de champ magnétique les dendrites sont très ordonnées au front de croissance mais, dans les parties situées en arrière, l'évolution ultérieure des branches fait apparaître des zones où la croissance n'est plus dendritique mais plutôt un amas assez désordonné de type "feuillage" (Fig. III.19). Cette évolution est très complexe car elle doit dépendre du voisinage de la dendrite qui évolue ce qui explique la grande variété des formes observées.

Un fait étrange est que le bout de la dendrite (Fig. III.19.c) semble très épais par rapport à son axe (Fig. III.19.d). On observe de plus qu'à sa pointe, la dendrite a tendance à pousser de façon 3D, mais très vite les branches qui poussent perpendiculairement au plan de croissance basculent sur les côtés ou sont inhibées

L'axe d'une grande dendrite est en fait l'endroit d'où partent des dendrites plus petites (Fig. III.19). Ces dendrites poussent en général dans le plan de croissance, mais il y a aussi des petites plaquettes qui poussent perpendiculairement au plan de croissance. Les dendrites semblent partir d'une tige très fine, mais il y a des cas où la tige est manquante (Fig. III.20). Cette structure de l'axe explique la faible résistance mécanique des dendrites.

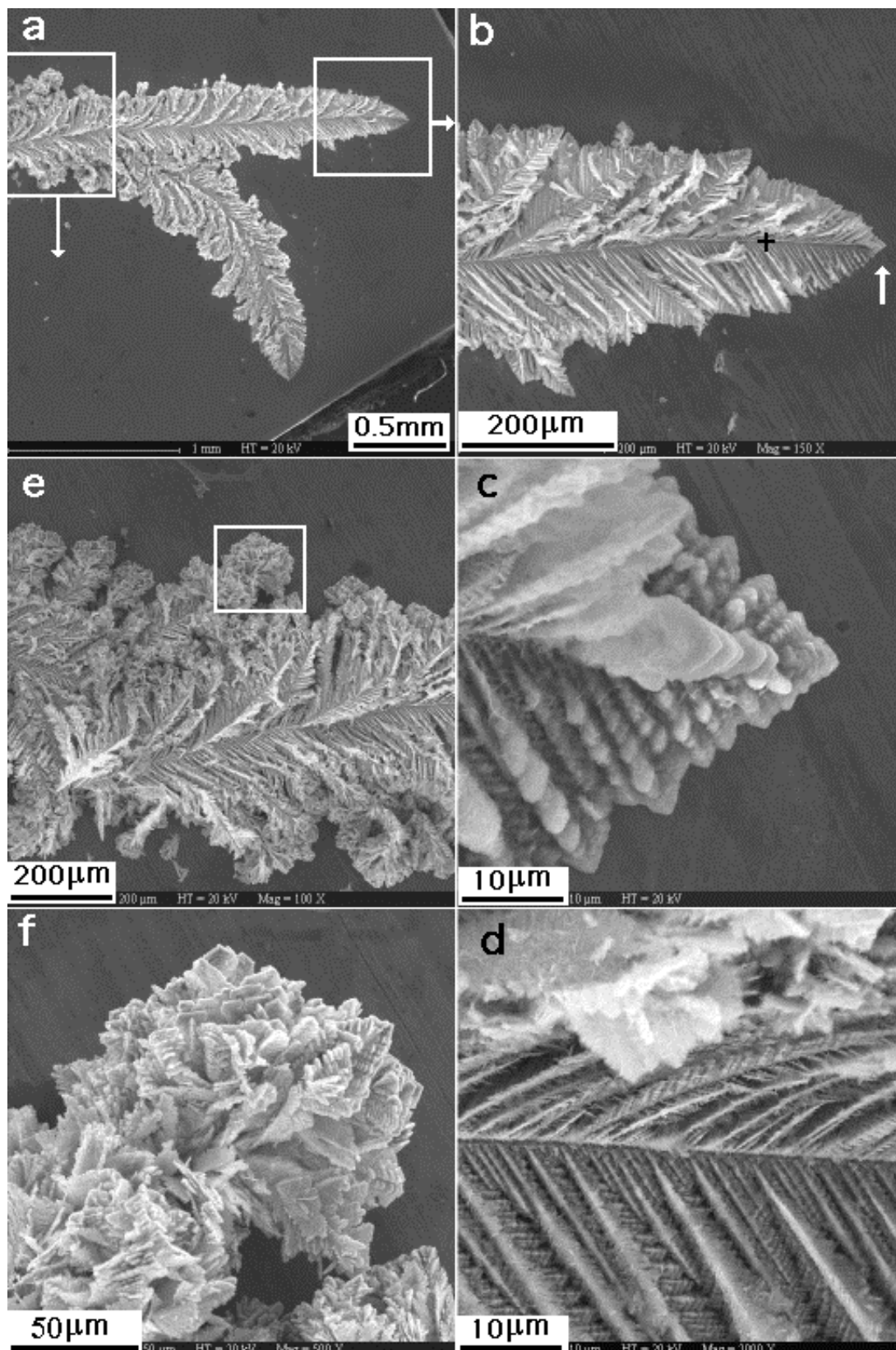


Fig. III.19 Observations SEM à différentes échelles d'une croissance dendritique de zinc 0.3 M obtenue en cellule d'épaisseur 200 μm , tension 10 V, en l'absence du champ magnétique. Les figures c et d sont des agrandissements des zones indiquées par la flèche et la croix dans la figure b; les figures e et f sont des agrandissements successifs de la zone indiquée dans la figure a.

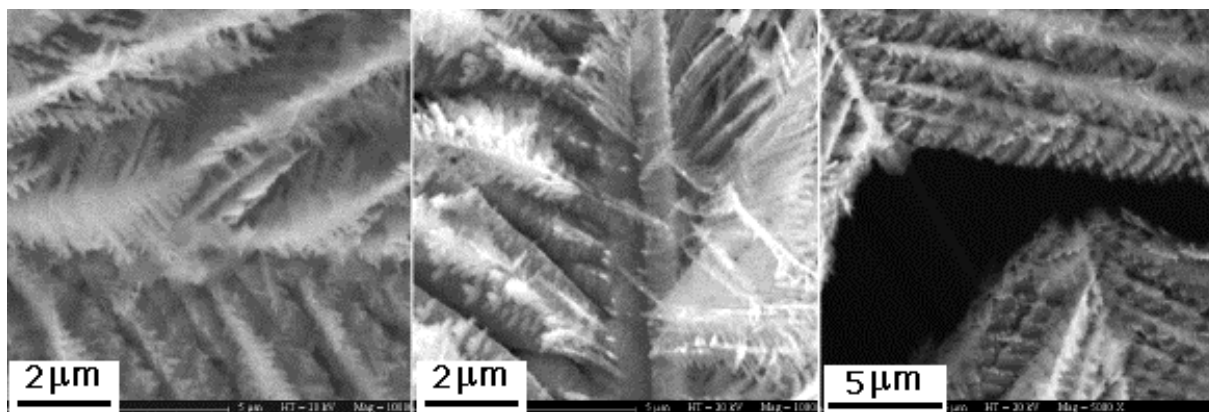


Fig. III.20 Observations SEM de l'axe de plusieurs dendrites obtenues à partir de solutions 0.3M dans des cellules d'épaisseur 200 μm , tension 10V, en l'absence de champ magnétique. On observe que les dendrites ont une tige centrale très fine, d'environ 2 μm de large.

Il est fort probable que la résistance au pliage est plutôt d'avantage dû aux branches latérales qui se touchent quand la dendrite est pliée. Ce seraient ainsi le nombre et la longueur des branches latérales qui détermineraient la résistance mécanique d'une dendrite. Le fait que les branches se touchent permet aussi de garder le contact électrique. Les dendrites obtenues pour des concentrations faibles (0.06 M) ont des branches latérales moins nombreuses et plus courtes (voir Fig. III.21). Ce-ci pourrait expliquer la faible résistance mécanique de ces agrégats et le fait que les croissances obtenues pour une concentration 0.06M sont plus facilement pliables que celles obtenues pour une concentration 0.3M.

Un autre aspect intéressant des observations microscopiques est l'augmentation de la largeur de la dendrite principale avec l'épaisseur de la cellule. On a l'impression que l'épaisseur de la cellule influence plutôt la largeur de la dendrite que son épaisseur (voir Fig. III.19 et III.22).

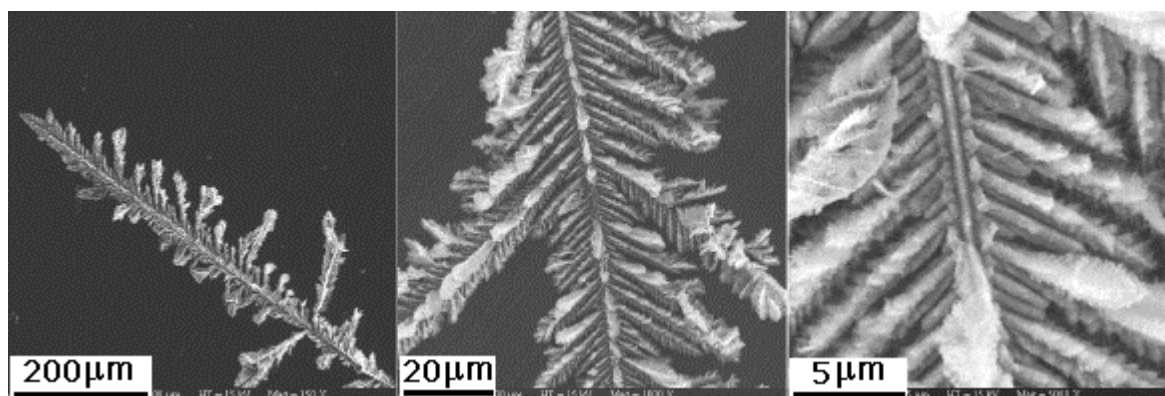


Fig. III.21 Observations SEM d'une croissance dendritique de Zn réalisée en cellule fine (10 μm). On observe en comparant avec la figure III.22, que les dendrites obtenues en cellule fine ont une largeur globale plus faible mais qu'elle sont similaires à petite échelle.

Effet de champ

Des observations au microscope d'une croissance faite sous un champ de 0.23T ont permis de voir une dendrite qui a poussé sur environ 200 μm sans être perturbée par la solution qui pourtant était animée d'un mouvement de convection MHD. Cette observation semble montrer que le champ magnétique n'influence pas le mode de croissance à petite échelle.

De plus nous n'avons pas décelé de différences au niveau microscopique entre les croissances obtenues sous un champ de 0.23T et sans champ dans le cas des croissances réalisées à partir de solutions concentrées (0.3M). Dans le cas des croissances faites à partir des concentrations faibles (0.06M) et pour une épaisseur de la cellule 100 μm (conditions dans lesquelles il y a des spirales à grande échelle) nous n'avons pas observé non plus d'effet de champ au niveau microscopique. Ce qu'on peut déduire est que si des effets existent, ils sont noyés dans la variation de la morphologie qui existe même en l'absence du champ.

De nombreuses dendrites assez grandes sont observées sous champs magnétiques forts (1.2T), ce qui veut dire que même dans les cas où la rotation de la solution est très forte, la croissance est à la base dendritique (Fig. III.22). Le champ, via le mouvement de la solution, induit une croissance très complexe avec des branches qui plient et d'autres branches qui surgissent et cela est observé dans la structure de l'agrégat.

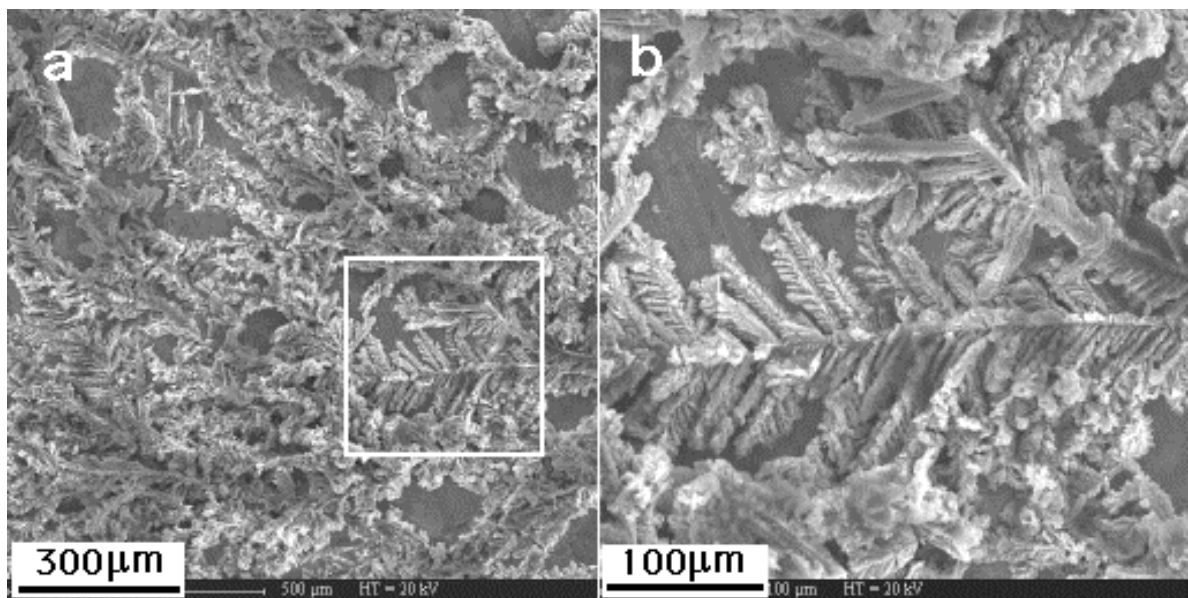


Fig. III.22 Observations SEM d'une arborescence de Zn obtenue à partir d'une solution de concentration 0.3M, en cellule épaisse, sous l'action d'un champ magnétique normal de 1.2T. On observe dans la figure (a) une courbure générale des branches (le champ appliqué pendant la croissance pointe de l'observateur vers le plan de la figure). Dans la figure (b) on observe des dendrites d'environ 200 μm toute droites (b). Ces observations montrent que la croissance est à la base dendritique, même dans ces conditions et que l'effet du champ est de plier les branches déjà formées.

Des effets microscopiques importants ont été surtout trouvés dans le cas où le champ magnétique inhibe la croissance (Zn 0.06M, 1.2T). En absence de champ, les branches ont un axe principal, mais sur les côtés la croissance est assez désordonnée (Fig. III.23). Les dendrites sont moins bien définies par rapport aux dendrites obtenues pour des concentrations 0.3M. En présence d'un champ fort, la croissance dendritique est complètement inhibée et l'agrégat a une structure très rugueuse. On a vu dans le chapitre I que la croissance dendritique est facilement inhibée pour cette concentration. Donc un mouvement généré par le champ magnétique arrive à perturber la croissance, même à très petite échelle (Fig. III.23).

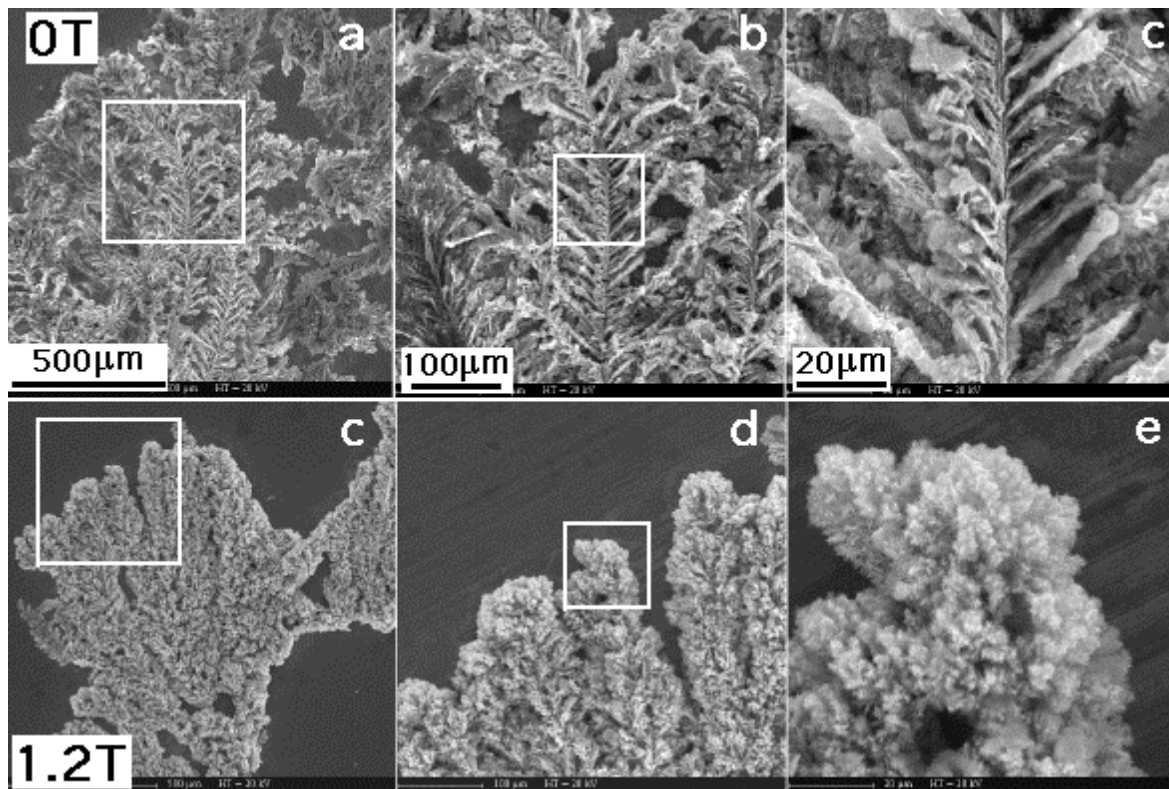


Fig. III.23 Observations SEM des arborescences de zinc 0.06 M, obtenues dans une cellule d'épaisseur 200 µm: sans champ magnétique, figures a, b, c et sous un champ magnétique normal de 1.2T, figures d, e, f; tension 10 V

En conclusion on peut dire que l'effet du champ à petite échelle dépend beaucoup de la concentration. Pour des fortes concentrations, il devient visible dans des champs forts mais il ne change pas le mode de croissance à l'échelle microscopique, tandis que pour des concentrations faibles, un champ suffisamment fort change complètement le mode de croissance à petite échelle.

III.2.8 Observations TEM

Antérieurement à ce travail, des caractérisations TEM ont été effectuées sur les arborescences de zinc [Gri90] ainsi que sur des arborescences de fer et de cobalt [Bod02]. Les observations sur les dernières, fer et cobalt, ont été effectuées sur des dépôts obtenus aussi bien sans champ, que sous champ magnétique normal et parallèle. Des effets de champ normal ont été observés. En particulier, l'axe [001] perpendiculaire au plan de croissance en l'absence de champ magnétique bascule dans le plan pour les croissances réalisées sous champ magnétique normal. Le zinc cristallise dans la même structure hexagonale que le cobalt et semble présenter également un axe [001] perpendiculaire au plan de croissance [Gri90]. Il n'a pas été caractérisé au TEM pour des croissances sous champ magnétique. Nous avons comblé cette lacune en réalisant les expériences correspondantes.

Structure cristalline des arborescences de zinc en l'absence du champ magnétique

Afin d'observer la structure cristalline des arborescences de zinc et des possibles effets d'un champ magnétique nous avons fait des observations TEM sur des agrégats présentant une morphologie dendritique (voir Fig. III.2, 100 μm et Fig. III.3, 100 μm et 10 μm). Le grand avantage du TEM est qu'il permet d'avoir l'image directe de l'échantillon observé ainsi que l'image de diffraction (voir paragraphe II.2.2). Un désavantage du TEM est le fait que seuls les échantillons très minces peuvent être observés. Cela pose deux problèmes: le premier est qu'il faut chercher des zones suffisamment fines pour pouvoir avoir des clichés de diffraction exploitables (ce qui n'est pas évident dans le cas des arborescences obtenues à forte concentration) et deuxièmement il faut faire un grand nombre d'observations pour avoir une statistique acceptable.

Les images de diffraction obtenues systématiquement sont celles qui sont présentées dans les figures III.24.a et III.25.a. Dans la figure III.24.a, les taches de diffraction correspondent à la famille de plans (101) et à la famille de plans (110), l'axe de zone étant [111]. Dans la figure III.25.a les taches de diffraction correspondent à la famille de plans (101) et à la famille de plans (102) avec l'axe de zone [-111].

De façon surprenante nous n'avons pas trouvé un axe de zone simple tel que [001]. Cet axe a été rapporté dans le cas des dépôts de zinc, obtenus dans des conditions similaires avec ceux sur lesquels nous avons fait les observations [Gri90]. De plus, un axe de zone [001] a été observé dans le cas des arborescences de cobalt [Bod02].

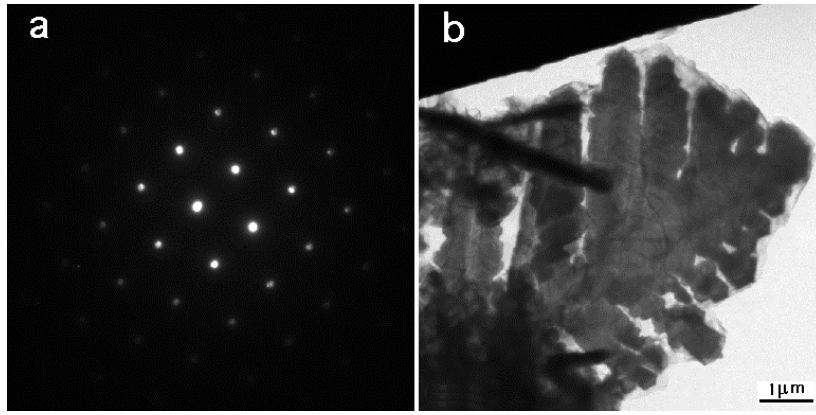


Fig. III.24 Image de diffraction (a) et image directe de la zone qui a diffracté (b); observations réalisées sur une arborescence de zinc, concentration 0.06 M, tension 10 V, épaisseur de la cellule 100 μm

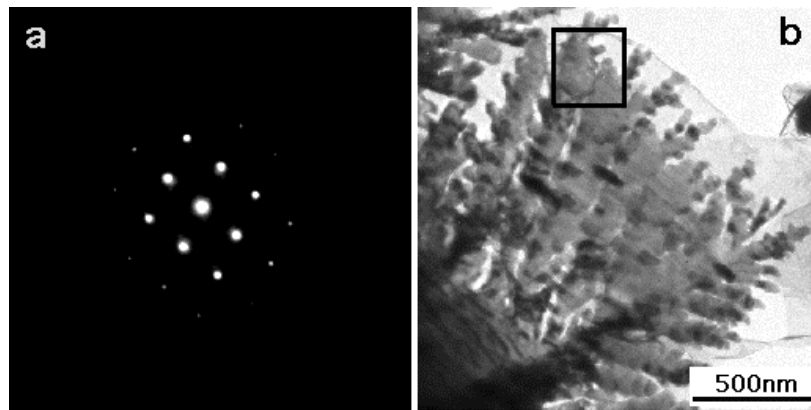


Fig. III.25 Image de diffraction (a) et image directe de la zone qui a diffracté, la zone encadrée dans la figure (b); les observations sont réalisées sur une arborescence de zinc, concentration 0.06 M, tension 10 V, épaisseur de la cellule 100 μm

Plusieurs explications du fait que l'axe de zone est différent de [001] sont envisageables:

1- les dendrites poussent suivant des axes perpendiculaires à l'axe [001] mais les observations sont réalisées sur des dendrites qui ne sont pas à plat sur la grille d'où l'existence d'un certain angle entre le faisceau direct et l'axe de croissance des dendrites, ce qui pourrait conduire à faire diffracter les plans observés dans les figures III.25.a et III.26.a.

2- la maille du zinc est distordue et dans ce cas les figures de diffractions observées correspondraient à des dendrites qui poussent perpendiculairement à la direction [001] mais avec une maille distordue dans le plan de base.

3- les dendrites ne poussent pas suivant des directions perpendiculaires à la direction [001]

Si on accepte la première hypothèse on a du mal à expliquer pourquoi on retrouve systématiquement les mêmes clichés. Un deuxième fait est que les angles entre les branches secondaires et l'axe de la dendrite, pour les dendrites observées au SEM et au TEM ne sont pas de 60°, mais plutôt autour de 54° ou plus petits.

Pour vérifier si la maille du zinc est distordue nous avons réalisés des clichés de diffraction sur poudre. Pour ces expériences, chaque échantillon observé est composé de cinq arborescences réduites en poudre, ces arborescences ont été récupérées après avoir été abondamment rincées avec de l'eau déionisée. Les clichés de diffractions ont été obtenus en utilisant des rayons X de longueur d'onde $1.54 \text{ \AA}$ correspondant à la raie K_{α} du cuivre. On observe dans la figure III.26 que les pics de diffractions obtenus ne sont pas décalés par rapport aux raies du zinc massif ce qui montre que la maille n'est pas distordue.

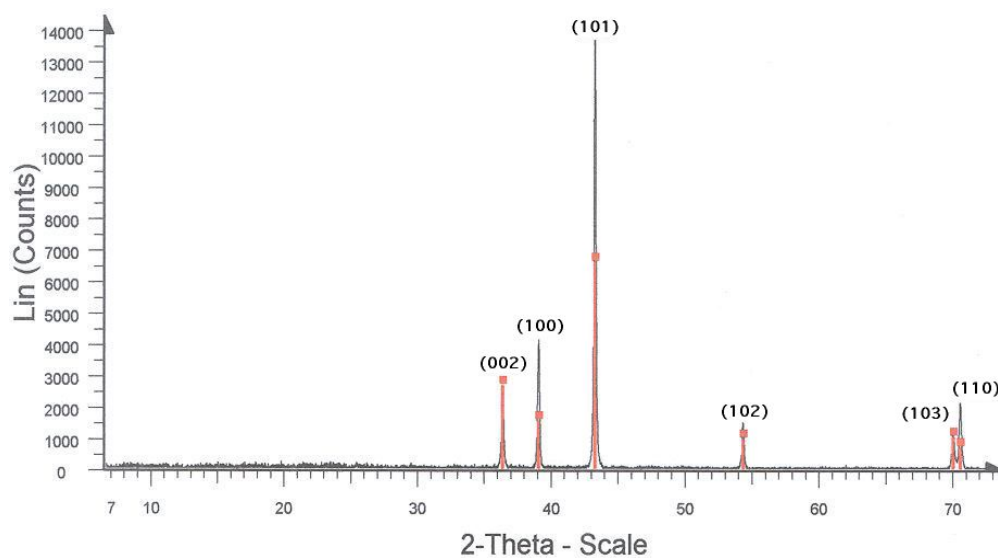


Fig.III.26 Cliché de diffraction sur poudre, obtenu pour les arborescences dendritiques de zinc; concentration 0.1 M tension 10 V, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$. En rouge sont représentées les raies du zinc massif, les indices des plans de diffractions sont indiqués au dessus de chaque raie.

Il faut noter que les mêmes clichés ont été obtenus pour toutes les arborescences dendritiques observées (quatre échantillons correspondant à quatre valeurs de la concentration ont été analysés; concentration 0.06 M, 0.1 M, 0.3 M et 1 M, tension 10V). Malgré le bon rapport signal/bruit, nous n'avons pas remarqué dans nos observations de pics supplémentaires attribuées à des sur structures, tels que dans la référence [Gri90].

Les clichés de diffraction TEM, les clichés de diffraction sur poudre et les observations des angles sur les images TEM et SEM indiquent que les dendrites poussent suivant des directions perpendiculaires à une direction différente de [001], qui semble être [111] ou [-111].

La figure III.27.a montre le cliché de diffraction réalisé dans une zone où deux grandes dendrites se touchent Fig.III.27.b. On observe dans ce cliché un ordre cristallin qui correspond à celui présenté dans la figure III.24.a mais il ne s'agit pas tout à fait d'un monocristal car le cliché est composé d'un réseau de taches et chaque tache est composée de plusieurs points. En fait ce cliché indique une faible désorientation entre les cristaux; on peut voir les dendrites à cette échelle comme constituées de branches secondaires monocristallines faiblement désorientées.

Des observations de diffraction réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron (voir paragraphe V.2) montrent une corrélation à longue distance, ce qui indique que la dendrite à l'échelle macroscopique est constituée de branches secondaires qui poussent suivant des directions cristallographiques bien déterminées mais entre lesquelles il y a une faible désorientation.

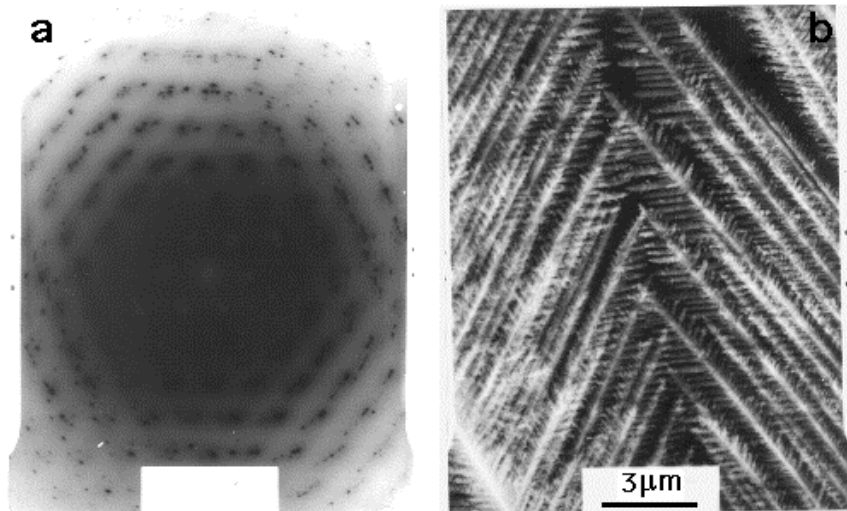


Fig.III.27 Image de diffraction (a) et image directe de la zone qui a diffracté (b); les observations sont réalisées sur une arborescence de zinc, concentration 0.3 M, tension 10 V, épaisseur de la cellule 10 µm

Effet d'un champ magnétique normal sur la structure cristalline

Afin de voir si un champ magnétique normal influence la structure cristalline des arborescences de zinc, nous avons fait des observations sur des arborescences obtenues sous un champ magnétique normal de 0.23 T, en cellule épaisse ainsi qu'en cellule fine. Nous n'avons pas remarqué de différences du point de vue cristallographique par rapport aux arborescences obtenues sans champ. On peut dire en conséquence, sous la réserve de notre faible statistique, que le champ magnétique n'influence pas la structure cristalline des arborescences de zinc. Ce résultat est en accord avec les observations présentées dans le paragraphe précédent où on a vu qu'un champ magnétique de 0.23 T n'influence pas les arborescences à une échelle microscopique. Le fait qu'un champ magnétique n'affecte pas la structure cristalline des arborescences de zinc semblerait indiquer que le basculement d'axe observé dans le cas des arborescences de cobalt est induit en raison du caractère magnétique de celles-ci.

III.2.9 Dissymétrie des branches

Pour des croissances faites sous champ, dans certaines conditions (1.2T épaisseur de la cellule 25 μm et 50 μm) nous avons observé des dendrites dissymétriques. Cette dissymétrie se manifeste par des branches longues et fines d'une côté de la dendrite et des branches courtes et épaisses de l'autre côté. (Fig.III.28). Dans ces conditions, les branches fines se trouvent du côté où le sens de croissance des branches est le sens de rotation de la solution. Des dendrites dissymétriques ont été observées par Mogi [Mog93] dans le cas des croissances de plomb et cette dissymétrie a été expliquée comme l'équivalent de la spirale, dû au fait que le plomb a une forte tendance à former des branches dans la direction [100].



Fig. III.28 Croissance dissymétrique obtenue dans les conditions; 0.3M, 10V, 1.2T, 50 μm . On voit que les branches qui poussent dans le sens du mouvement global de la solution sont plus longues que celles qui poussent dans le sens contraire.

Des croissances supplémentaires faites dans des conditions différentes, champs magnétiques faibles (0.025T) et épaisseurs plus grandes (100 μm) ont montré l'existence de dendrites dissymétriques avec les branches fines disposées aussi du côté où la croissance se fait contre la rotation (Fig.III.29.a). Des dendrites dissymétriques ont été parfois observées même en l'absence de champ magnétique (Fig.III.29.b).

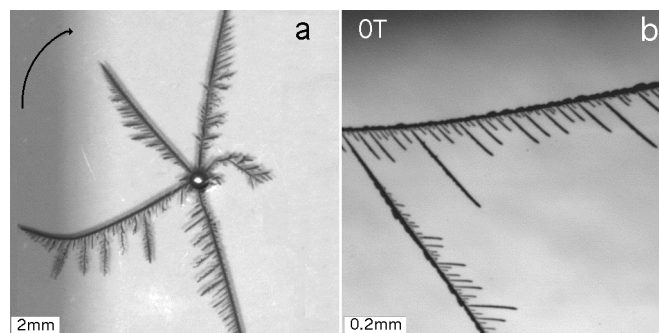


Fig. III.29 Croissances dissymétriques de Zn obtenues dans les conditions; a) 0.3M, 10V, 0.025T, 100 μm et b) 1M, 30V, 0 T, 200 μm

Notre conclusion est que dans le cas du Zn la dissymétrie peut apparaître avec ou sans champ mais que le champ magnétique a tendance à amplifier ce phénomène, car des croissances

dissymétriques ont été obtenues plus souvent sous champ. L'origine de cette dissymétrie n'est toujours pas très claire.

III.3 Effets d'un champ magnétique parallèle sur les arborescences de zinc

Des effets importants de champ magnétique parallèle au plan de croissance ont été rapportés dans le cas de croissances de cuivre. L'agrégat change d'une morphologie dense en absence de champ magnétique en une morphologie allongée dans la direction perpendiculaire au champ en présence de ce champ [Coe99].

Afin de voir les effets d'un champ magnétique parallèle sur les arborescences de Zn nous avons fait des croissances de Zn en variant l'épaisseur de la cellule, dans les conditions où on obtient des dendrites pour toutes les épaisseurs (0.3M,10V). Les résultats sont montrés dans la figure (Fig.III.30). Une grande différence entre le champ magnétique normal et le champ magnétique parallèle est que dans le deuxième cas le champ magnétique est plutôt parallèle à la densité de courant ce qui devrait rendre les forces volumiques de Lorentz négligeables.

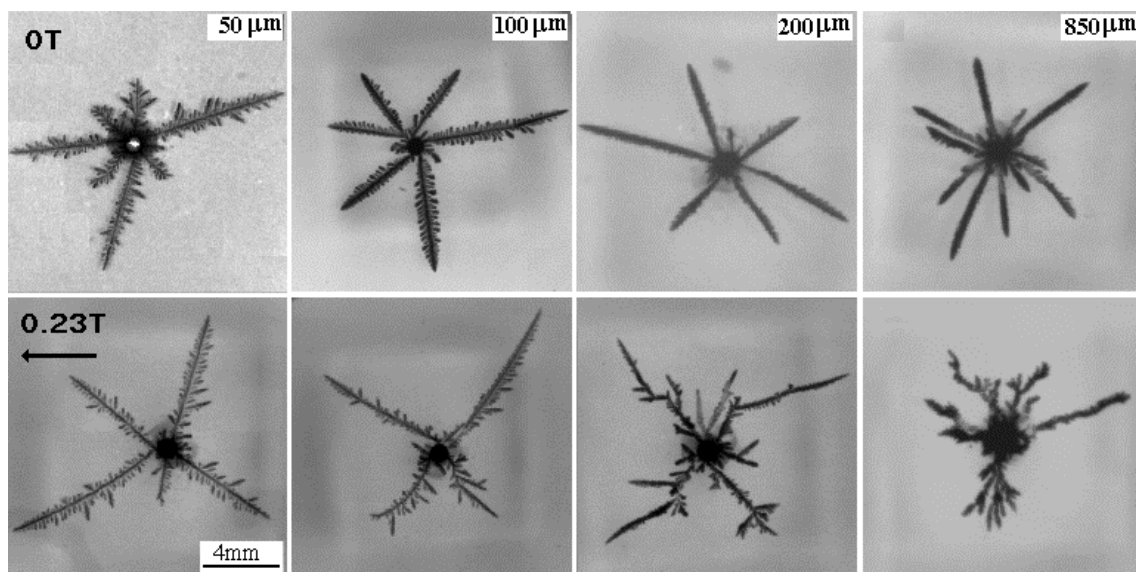


Fig. III.30 Effets d'un champ magnétique parallèle sur les croissances de Zn, en fonction de l'épaisseur de la cellule. La croissance est plus perturbée en présence du champ mais on n'observe pas d'effet précis pour différentes épaisseurs de la cellule, sauf peut être à 850 μm

Le champ magnétique perturbe la croissance et cette perturbation est d'autant plus forte que la cellule est épaisse. Aucun effet systématique du champ parallèle n'est observé aux petites épaisseurs. Il semble par contre que pour les très grandes épaisseurs de la cellule (850 μm), la croissance a tendance à se développer plus dans la direction perpendiculaire au champ, de manière similaire aux résultats présentés dans la réf. [Coe99]. Nous n'avons pas fait d'expériences pour des épaisseurs plus grandes, d'une part parce que ces épaisseurs ne sont plus

représentatives de croissances en cellule fine et d'autre part à cause de la dissolution cathodique qui arrive très vite pour ces grandes épaisseurs. Cela peut s'expliquer par une convection supplémentaire qui augmente la concentration en ions entre les branches. Le courant mesuré pour les croissances réalisées sous un champ magnétique parallèle dans une cellule d'épaisseur 200 μm , montre une variation très peu bruitée.

En conclusion générale, les effets d'un champ magnétique sur les arborescences non magnétiques de zinc sont principalement induits par le mouvement global de rotation de la solution engendré par la force de Lorentz qui agit sur les ions migrant en solution et par la force de Laplace qui s'exerce sur les branches parcourues par un courant. L'effet le plus important des mouvements est la traînée sur l'agrégat qui conduit à un changement de la morphologie. Même si l'effet de la force de Laplace exercée sur les branches parcourues par le courant n'ont pas été directement mises en évidence une estimation de cette force montre qu'elle est encore plus grande que la force de traînée sur les branches due à la rotation de la solution.

Pour les croissances réalisées à partir de solutions 0.3 M, ce changement se manifeste à grande échelle par l'apparition de spirales pour des champs magnétiques moyens (0.23 T) et par l'apparition d'une morphologie "compacte" pour des champs magnétiques forts (1.2 T). A l'échelle microscopique aucun effet dû au champ magnétique, ni sur la morphologie ni sur la structure cristalline, n'est observé.

Pour les croissances réalisées à partir d'une concentration 0.06 M, des spirales sont induites pour des valeurs moyennes du champ (0.23 T) et une inhibition de la croissance pour des grandes valeurs (1.2 T). A l'échelle microscopique, un changement morphologique de dendritique vers une structure désordonnée est observé pour les grandes valeurs du champ magnétique appliqué (1.2 T).

Chapitre IV

Effets d'un champ magnétique sur les arborescences magnétiques de fer

Dans ce chapitre qui considère les arborescences magnétiques de fer on présente au début une courte discussion sur les conditions expérimentales et les morphologies obtenues en absence de champ magnétique. Une deuxième partie est consacrée aux effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences magnétiques de Fe et dans une troisième partie sont présentés les effets d'un champ magnétique parallèle au plan de croissance.

IV.1 Elaboration

IV.1.1 Conditions de croissance

Les croissances ont été réalisées à partir de solutions aqueuses de FeSO_4 préparées en dissolvant du sel $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, A.C.S. reagent, Aldrich), dans l'eau desionisée caractérisée par une résistivité de $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. Des solutions fraîches ont été utilisées chaque fois, dont le pH correspond à la concentration initiale utilisée: pH=3.6, 3.4 et 3 pour les concentrations de la solution de 0.06, 0.1 et 0.5 M. Les croissances ont été réalisées à la température ambiante. Un facteur limitant dans l'obtention des arborescences magnétiques est le dégagement d'hydrogène, qui n'a pas permis d'obtenir des arborescences autres que celles de fer et de cobalt [Bod00].

Dans le cas du fer, la plage des conditions qui permettent d'obtenir des arborescences sans que le dégagement d'hydrogène ne détruise la croissance (il reste encore des zones de croissance non affectées par les bulles) est heureusement assez large. Nous avons obtenu des arborescences exploitables pour des concentrations comprises entre 0.01 M et 1 M et pour des tensions comprises entre 5 V et 60 V. L'utilisation de la cellule ouverte (voir le paragraphe II.1.1) permet d'éliminer une partie des bulles d'hydrogène et donc de diminuer leur effet destructeur sur la morphologie. Dans la suite on va parler souvent d'épaisseur en cellule ouverte. Il faut préciser que cette épaisseur est estimée à partir du courant initial, que l'on compare tout simplement au courant initial dans une cellule fermée d'épaisseur connue (ce courant varie linéairement avec l'épaisseur de la cellule, fait vérifié expérimentalement pour les croissances de zinc). Quand on fait des croissances en cellule fermée, surtout si l'épaisseur de celle-ci est fine, l'effet des bulles perturbe encore plus la croissance.

Le domaine optimal en concentration, celui où le dégagement d'hydrogène est le moins important, est situé autour de 0.06 M. Pour cette concentration il y a des cas où le dégagement d'hydrogène est négligeable, pour des épaisseurs de la cellule suffisamment grandes (100, 200 μm) et pour des croissances pas trop grandes. Le dégagement d'hydrogène devient important quand on s'écarte de cette valeur de la concentration. Pour des concentrations de 0.5-1 M le dégagement est très fort, mais des croissances exploitables peuvent pourtant être obtenues. La raison de cette diminution du dégagement autour de 0.06 M n'est pas claire. On a vu que le pH diminue quand concentration augmente, on peut donc penser que si on diminue la concentration le dégagement doit diminuer aussi, mais ce n'est pas le cas pour les concentrations inférieures à 0.06 M. Cette valeur correspond peut être à un compromis entre l'effet favorisant la nucléation des branches et l'effet favorisant le dégagement d'hydrogène.

Le choix de la tension appliquée est également important en ce qui concerne le problème de dégagement d'hydrogène et il dépend de la géométrie de la cellule. En fait la grandeur pertinente est le champ électrique $E = I/S \cdot \sigma$ (où I est le courant, qui dépend de la tension appliquée par la résistance de la cellule, S est la surface de la cathode, et σ est la conductivité de la solution). L'effet du dégagement d'hydrogène est le plus perturbant au début, quand il peut inhiber la croissance. Nous avons constaté que les croissances démarrent mieux pour des champs électriques grands.

Pour les croissances en cellule circulaire, pour une tension donnée la croissance marche bien au début mais une évolution importante de l'hydrogène, marquée par une diminution du courant, est observée quand son rayon dépasse une certaine valeur. Si la tension appliquée est plus grande, cette diminution du courant se produit pour un rayon plus grand de l'agrégat. On peut comprendre cette évolution de l'hydrogène par le fait que le champ électrique diminue avec le rayon (Fig. IV.1). Cette dépendance est obtenue en utilisant, dans l'expression plus haut pour le champ électrique la variation du courant avec le rayon (rel. III.14'). Pour réaliser de meilleures croissances on a donc tendance à aller vers des tensions appliquées grandes, même si des tensions trop grandes peuvent détruire l'agrégat à la cathode en raison des effets thermiques par effet Joule (la solution peut même entrer en ébullition pour des courants trop importants: tension 60 V et concentration 0.5 M par exemple)

L'état de la cathode est un facteur important et nous l'avons poli systématiquement avec du papier de verre avant de commencer une nouvelle croissance. Le type de plaque limitant la cellule est également important. Par exemple, en changeant la plaque de verre en cellule ouverte avec une plaque de Plexiglas usiné, il n'a pas été possible d'obtenir une croissance, malgré dans les conditions optimales pour cela.

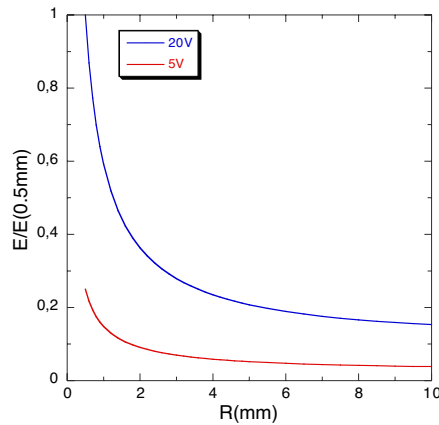


Fig. IV.1 Evolution du champ électrique pendant la croissance, estimée par la relation $E=I/2\pi R\sigma$, où R est le rayon de l'agrégat, σ est la conductivité de la solution et I est donné par la relation (I.14')

IV.1.2 Récupération des arborescences

Pourquoi un paragraphe consacré à la récupération des arborescences ? parce qu'il n'est pas du tout trivial de récupérer des arborescences flottantes sans détruire la structure à grande échelle. En cellule fermée c'est impossible mais on peut néanmoins observer les branches à des échelles plus petites que quelques dizaines de μm . Seuls les agrégats obtenus en cellule ouverte peuvent être récupérés sans être détruits. La récupération globale de l'agrégat est nécessaire afin de réaliser les mesures magnétiques (car on veut étudier les arborescences non détruites pour observer des effets éventuellement originaux associés à la morphologie) et pour l'observation à petite échelle des effets d'un champ magnétique appliqué parallèlement au plan de croissance (on verra plus loin que l'agrégat est anisotrope dans ce cas)

Le principal problème est dû au fait que l'agrégat est très fragile et qu'il flotte dans la solution. Pour l'en extraire on doit rompre le film de liquide, mais cette rupture est assez violente et détruit la morphologie globale de l'agrégat. Les arborescences qu'on veut récupérer sont réalisées sur une pièce en Kapton, de dimensions $10 \times 10 \text{ mm}^2$, posée autour de la cathode (voir le paragraphe II.1.1). Pour que la rupture du film soit moins violente, on nettoie très bien la pièce en Kapton et la plaque de verre avec de l'alcool, avant de déposer la solution électrolytique. Cela modifie les propriétés de mouillage de la plaque de verre, ce qui fait que la solution a tendance à s'y étaler (pour le Kapton l'effet semble être moins important) et par conséquent la rupture est beaucoup moins violente. L'épaisseur du film est également importante dans la récupération car les mouvements de fluide sont d'autant plus forts que l'épaisseur est grande.

On a vu dans le chapitre I qu'il n'y a plus d'ion derrière le front de croissance, donc pour éviter un dépôt de sel on doit éviter que les ions qui sont situés devant le front de croissance ne diffusent pour se retrouver en dessus de l'agrégat. Pour cela on fait des croissances grandes, jusqu'au bout de la pièce en Kapton en général, et on rompt le film de liquide en adsorbant la

solution à l'aide d'un papier filtre. Sur les arborescences qui sont maintenant déposées sur la pièce en Kapton on dépose une fine couche d'or par évaporation (typiquement 5nm) afin d'éviter l'oxydation de l'agrégat. On a pu récupérer ainsi des arborescences parfaitement préservées. Par contre il reste toujours une fine couche de sel qui peut être gênante pour les observations SEM.

Des observations en microscopie optique et en microscopie électronique, notamment le SEM ont été réalisées. Pour avoir des observations propres il est nécessaire de bien rincer l'échantillon afin d'éliminer le sel, mais cela détruit la morphologie de l'arborescence à grande échelle. En conclusion on peut faire des observations globales, mais pas très propres ou on fait des observations propres mais on perd l'information concernant la position des branches dans l'agrégat.

IV.2 Morphologies obtenues

IV.2.1 Morphologie DBM

En l'absence du champ magnétique la morphologie observée pour le fer est DBM, dans la quasi-totalité des conditions de croissance. Des paramètres comme la concentration, l'épaisseur de la cellule, la tension appliquée, influencent le nombre et la structure des branches, mais la morphologie globale reste toujours DBM (Fig. IV.2).

La morphologie DBM a été décrite comme une structure avec de nombreuses branches et ayant une enveloppe stable [Ben86], [Gri87]. Dans le cas du fer cette morphologie, décrite en grande partie dans la référence [Bod00], est constituée de branches qui, à une certaine échelle, sont des dendrites. Elle a un caractère fractal car elle est dendritique sur trois générations. La structure dendritique des branches existe jusqu'à une dendrite élémentaire définie comme la plus petite branche avec des branches latérales. Cette dendrite élémentaire est en général plus petite que 5 μm , mais dans une même croissance il y a une certaine distribution de taille et de forme des dendrites élémentaires. Elle est monocristalline d'après les observations TEM [Bod02]. Comme durant ce chapitre nous serons amené à parler des arborescences à différentes échelles nous allons introduire la dénomination suivante:

- *branche d'ordre 1, ou primaires*: elles représentent la plus grande échelle à laquelle l'arborescence n'apparaît pas DBM. Si on regarde une arborescence DBM comme une roue de bicyclette ces branches représentent les rayons de la roue. Leur longueur est égale au rayon de l'agrégat et leur largeur (qui dépend des conditions de croissance) est donnée par la taille des branches secondaires.

- *branches d'ordre 2 ou secondaires* : sont les branches dont est formée une branche d'ordre 1

-branches d'ordre 3 , ou dendrites élémentaires: ce sont des branches dont sont formées les branches d'ordre 2

Par échelle macroscopique on entend en général l'échelle à laquelle les arborescences sont vue à l'œil nu (Fig. IV.2), c'est à dire au dessus du millimètre et par échelle microscopique on entend l'échelle à laquelle on distingue les dendrites élémentaires, c'est à dire en dessous d'une centaine des μm (Fig. IV.3). Par échelle intermédiaire on entend l'échelle où on voit les branches d'ordre 2, typiquement entre 1mm et une centaine de μm .

Effet de l'épaisseur de la cellule

L'effet de l'épaisseur de la cellule est d'augmenter le nombre des branches à l'échelle macroscopique (Fig. IV.2). Par contre nous n'avons pas observé de différence à l'échelle microscopique (Fig. IV.3).

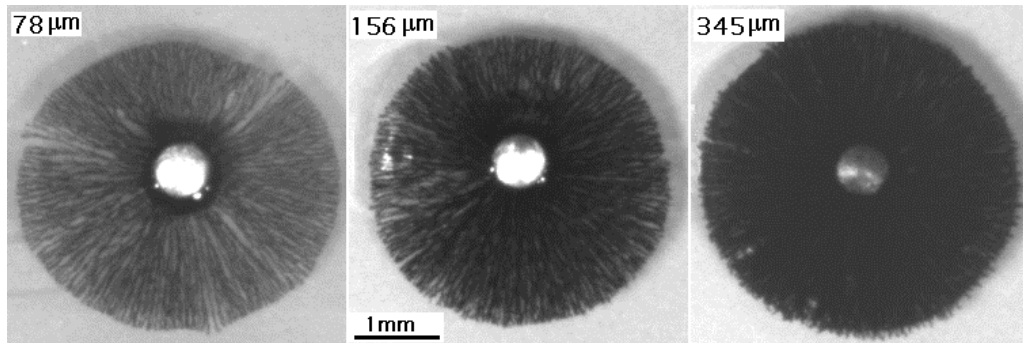


Fig. IV.2 Arborescences de fer obtenues en cellule ouverte pour différentes épaisseurs de la cellule Les épaisseurs sont estimées à partir du courant initial (voir texte); concentration 0.06 M , tension 10 V

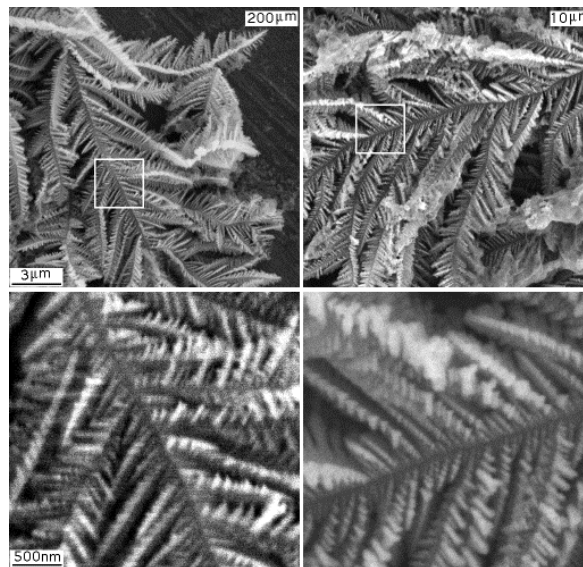


Fig. IV.3 Observations SEM d'arborescences de fer obtenues dans des cellules d'épaisseur 200 μm (à gauche) et 10 μm (à droite); concentration 0.3 M, tension 10 V

Effet de la concentration

Comme on l'a déjà dit dans le paragraphe I.2.5, l'effet de la concentration de la solution est d'augmenter le nombre de branches à l'échelle macroscopique (Fig. I.6). A l'échelle microscopique l'effet de la concentration est de faire des dendrites élémentaires plus massives et un peu plus grandes. On a aussi l'impression que l'ordre cristallin est mieux préservé dans les arborescences obtenues pour des concentrations grandes et une tendance à former des dendrites 3D est également observée (Fig. IV.4).

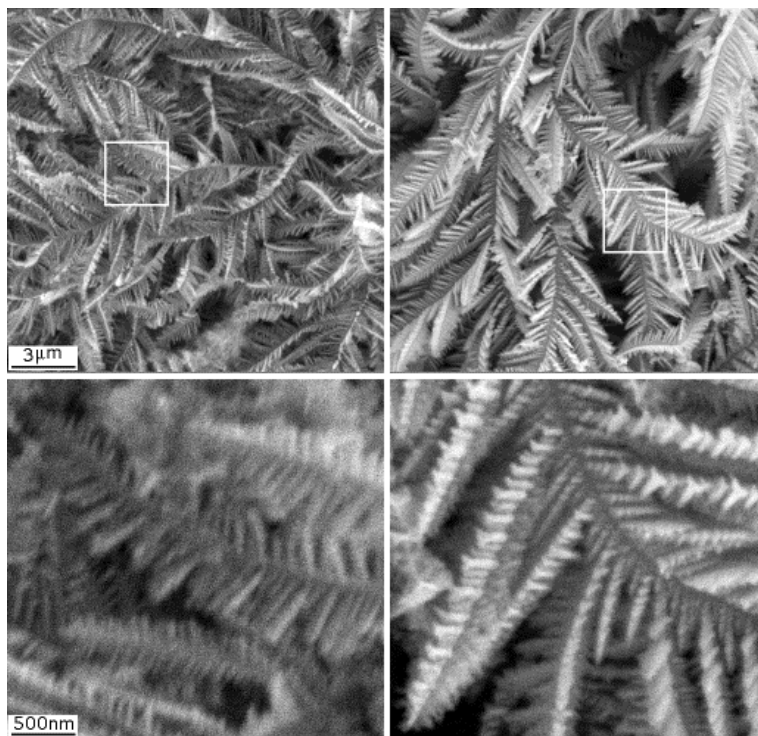


Fig. IV.4 Observations SEM d'arborescences de fer obtenues à partir de solutions de concentration 0.06 M, à gauche et 0.5 M à droite. En bas sont les agrandissements des zones marquées sur les figures du haut; tension 10 V, épaisseur de la cellule 200 μm .

Effet de la tension

Lorsque la tension appliquée est plus élevée, le nombre des branches d'ordre 1 augmente (Fig. IV.7), mais de plus leur structure est modifiée d'une manière importante (comme on l'a vu dans le paragraphe I.2.5). Si pour des tensions faibles (5V) la branche d'ordre 1 garde une structure dendritique (Fig. I.7) pour des tensions élevées (20 V) cette structure est perdue et seules les branches d'ordre 2 sont dendritiques. On a l'impression qu'une tension plus élevée a tendance à affiner les dendrites élémentaires mais malheureusement les observations ne sont pas suffisamment propres en raison du sel. Pour de telles observations, des croissances en géométrie parallèle et courant constant sont nécessaires, car dans ce cas le champ électrique n'évolue pas

avec la croissance et la structure des branches doit être équivalente dans tout l'agrégat ce qui permet de rincer l'agrégat.

IV.2.2 Morphologie ramifiée ("sparse") et autres morphologies

Dans des conditions de croissance particulières (concentrations grandes, 0.3-0.5 M, en cellule ouverte et pour une faible épaisseur de la cellule), les arborescences ont une morphologie de type ramifiée, "sparse" avec peu de branches assez épaisses et assez rigides [Bod01]. A l'échelle microscopique ces arborescences ont une structure granulaire (Fig. IV.5). Un certain rôle dans l'apparition de la morphologie "sparse" est joué par les mouvements existants dans la solution.

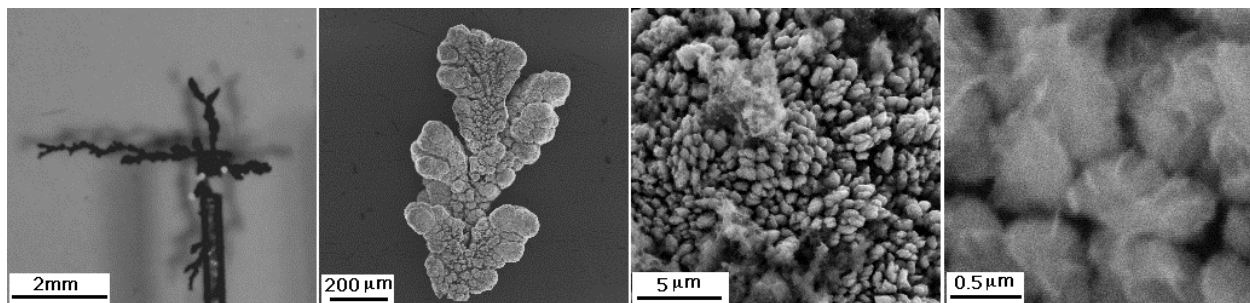


Fig. IV. 5 Observations à différentes échelles d'une arborescence ramifiée de fer; concentration 0.5 M, tension 5 V.

Une morphologie différente, de type "mesh like" (dans laquelle les bouts des branches s'unissent, formant une sorte de filet) à été rapporté par certains auteurs, pour des croissances de fer obtenues à partir de solution avec un pH diminué entre 2 et 2.2 en ajoutant de l'acide sulfurique [Wan94], [Zha00]. Une morphologie "tree like" (qui est similaire en quelque sorte à la morphologie ramifiée, mais avec des branches plus fines) est également rapportée par les mêmes auteurs pour des valeurs du pH plus petites que 2.

IV.3 Effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences magnétiques de fer

IV.3.1 Effet d'un champ magnétique normal sur la morphologie

On a vu dans le chapitre précédent qu'un champ magnétique normal agit sur les arborescences non magnétiques de zinc par un effet mécanique dû aux mouvements de la solution engendrés par la force de Lorentz. Des expériences préliminaires [Bod00], [Vig96] et les expériences que nous avons faite, ont montré que les arborescences magnétiques de fer et de cobalt ne deviennent pas spirales sous l'action d'un champ magnétique normal, dans les conditions où des spirales sont observées pour des métaux non magnétiques (zinc, cuivre,

argent). Même dans le cas où pour le zinc des effets importants sont obtenus (0.06 et 0.3M, 10V, 200 μm , 1.2 T), il n'y a pas d'effet macroscopique notable sur le fer et en particulier pas de spirale (Fig. IV.6). Par contre une influence au niveau des branches primaires est observée, influence qui semble évoluer avec la valeur du champ appliqué (Fig. IV.6).

Contrairement au zinc, où le champ magnétique n'agit pas directement sur l'agrégat, dans le cas des arborescences de fer le champ magnétique a des effets importants [Bod99]. Il nous a paru donc nécessaire de séparer les effets dus à la rotation de la solution, des effets dus à l'action d'un champ magnétique directement sur l'agrégat. On a vu dans le chapitre III que dans les cellules fines il n'y a pas de mouvements induit par le champ. Nous avons donc réalisé des croissances de fer en cellule fine (10 μm) et en appliquant un champ magnétique normal de 1.2 T (Fig. IV.7).

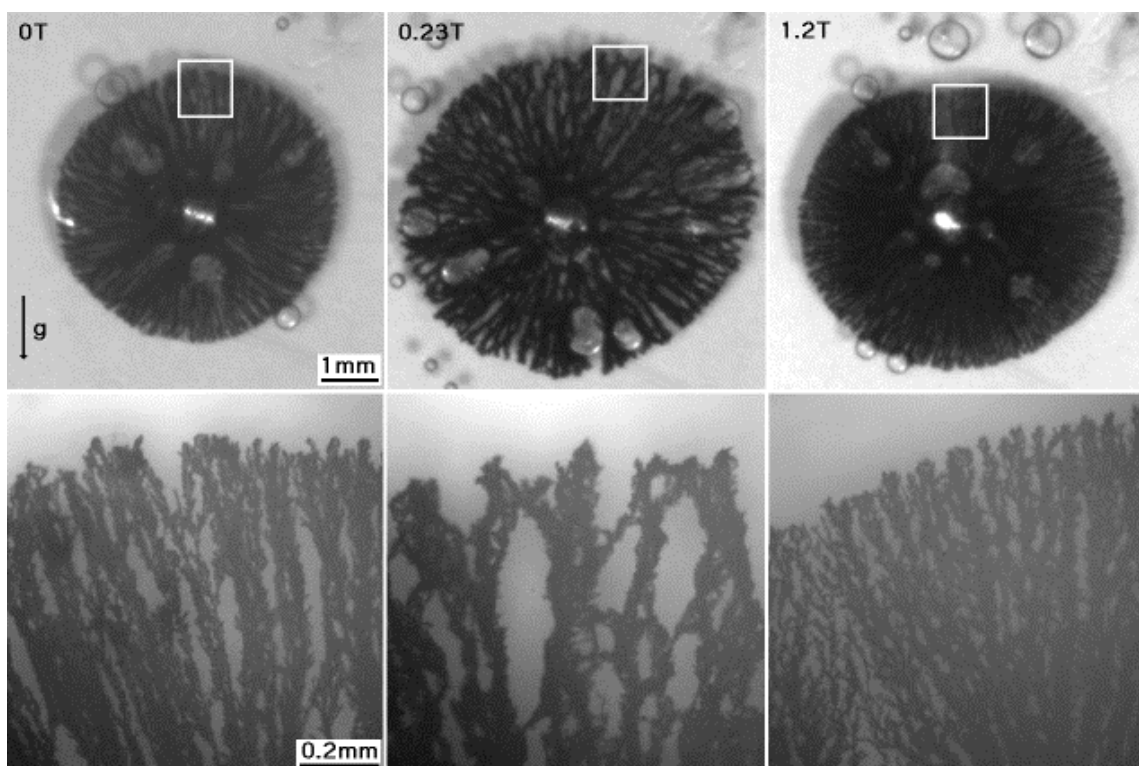


Fig. IV. 6 Arborescences de fer obtenues sans et avec un champ magnétique normal de différentes intensités; concentration 0.3 M, tension 10 V, épaisseur de la cellule 200 μm

Ainsi, comme on peut le voir dans la figure IV.7, un champ magnétique normal, influence directement (et non par l'intermédiaire de la rotation de la solution) la structure des branches à une échelle en dessous du mm. Cette influence se manifeste par le fait des branches d'ordre 2 ont tendance à s'écarter de la direction de la branche d'ordre 1 (Fig. IV.7, en bas). Pour les croissances réalisées en cellules épaisses sous champ magnétique, il est certain qu'on va avoir une combinaison des effets directs du champ sur l'agrégat et d'effets induits par la rotation de la solution.

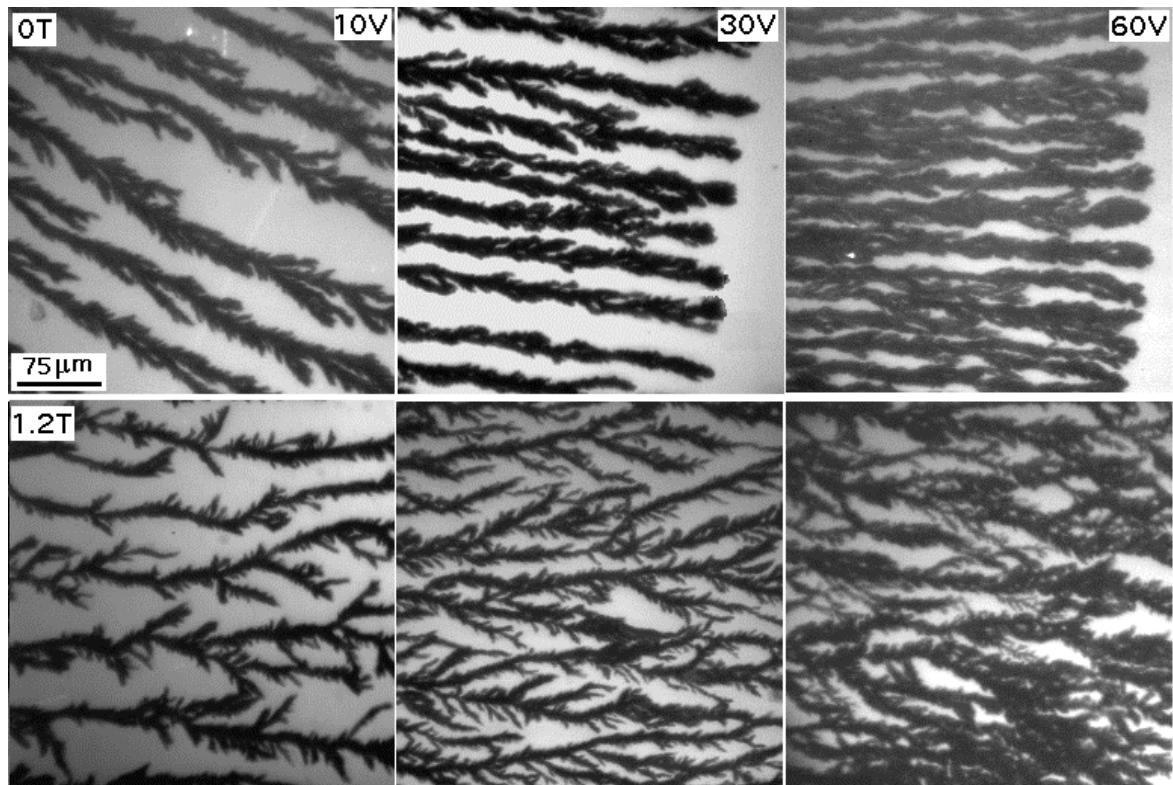


Fig. IV.7 Effet d'un champ magnétique normal de 1.2 T sur les arborescences de fer obtenues en cellule d'épaisseur 10 μm , en fonction de la tension appliquée. On observe que pour les croissances réalisées sous champ (figures en bas) les branches d'ordre 2 ont tendance à s'écarter de la branche d'ordre 1 rendant la structure générale de l'arborescence plus désordonnée.; concentration de la solution 0.3 M

On se demande bien sûr comment se manifeste l'effet du champ à une échelle microscopique. Des observations TEM [Bod02], [Bod00] ont révélé des branches courbées à l'échelle du μm dans le cas d'arborescences de fer réalisées à partir de solutions 0.06 M et pour un champ normal appliqué de 0.2 T. Nous avons fait des observations SEM sur des arborescences réalisées sous un champ normal, en cellule fine (10 μm) ainsi qu'en cellule épaisse (200 μm), mais nous n'avons pas observé de différence significative à l'échelle micrométrique entre les arborescences obtenues avec et sans champ (Fig.IV.8). Des observations par microscopie optique pendant la croissance nous ont permis de voir des branches d'une dizaine de μm qui s'approchent les unes des autres ou se repoussent. Ces expériences nous conduisent à dire qu'un champ magnétique normal agit sur les branches à des échelles entre la dizaine et la centaine de μm .

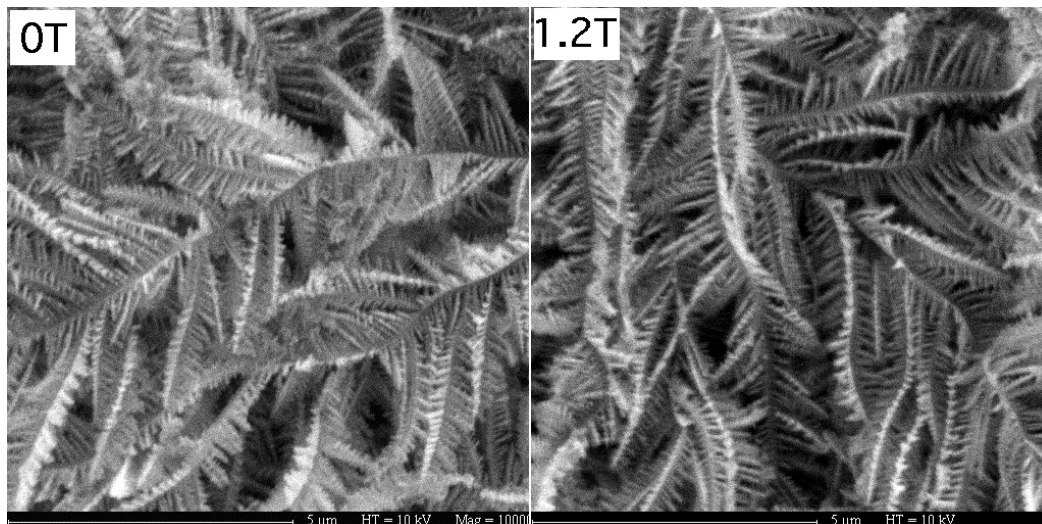


Fig. IV.8 Observations SEM des arborescences de fer obtenues sans et avec un champ magnétique appliqué; concentration 0.06 M, tension 10 V, épaisseur de la cellule 200 μm .

IV.3.2 Spirales dans le cas de fer ?

En ce qui concerne l'absence de spirale dans le cas des arborescences magnétiques de fer, deux questions principales se posent: est ce que le fer peut faire des spirales et quelle est l'origine de sa rigidité.

En ce qui concerne la rigidité plusieurs explications possibles sont envisageables. Une première explication serait donnée par les propriétés morphologiques (par propriétés morphologiques on entend dans ce cas le nombre de branches et leur structure interne de branches). Le fait que le zinc et le cuivre fassent des spirales quelque soit leur morphologie en absence du champ, nous fait penser que la morphologie ne peut pas expliquer seule l'absence de spirale dans le cas du fer.

Un autre facteur est la rigidité différente des matériaux, rigidité caractérisée par le module de rigidité mécanique ("*rigidity modulus*" en anglais): sa valeur est plus petite pour l'argent le zinc et le cuivre que pour le fer et le cobalt. Ce module de rigidité n'est qu'indicatif car la structure des branches a certainement un rôle plus important dans la rigidité que les propriétés cristallines du matériau

Enfin la troisième explication, très probable vu les effets du champ sur l'agrégat, serait le caractère magnétique des arborescences.

Dans la suite nous présenterons les expériences réalisées afin de répondre à ces questions.

Expériences en cellule ouverte

Afin de voir si des spirales peuvent être induites dans le cas du fer nous avons réalisé une série d'expériences de croissance en cellule ouverte car pour ce type de cellule on peut obtenir de très grandes vitesses de rotation si on augmente la tension et l'épaisseur de la cellule. Les croissances ont été réalisées à partir de solutions 0.06 M et 0.3 M en appliquant des tensions jusqu'à 60 V et pour un champ appliqué de 0.23 T. Dans ces conditions la rotation de la solution induit des spirales pour les deux concentrations.

La spirale se manifeste par le pliage des branches situées dans le front de croissance et quand on regarde l'évolution de l'agrégat on a l'impression qu'il tourne. La spirale est de moins en moins prononcée au fur et à mesure que le rayon croît et, à partir d'un rayon donné, elle est complètement inhibée. Le rayon à partir duquel la spirale est inhibée est situé entre 2 mm et 3 mm pour quelques croissances présentant une morphologie DBM (concentration 0.06 M, tension 60V et concentration 0.3 M, tension 30 V). La vitesse tangentielle mesurée pour un rayon d'environ 2.5 mm varie entre 40 et 70 mm/s, en fonction de l'épaisseur de la cellule. Ces vitesses sont environ 190 et 330 fois plus grandes que les vitesses conduisant aux fortes spirales pour le zinc (Fig. III.2, épaisseur 200 μm). Cette inhibition de la spirale lorsque le rayon croît est en bon accord avec la diminution de la force qui s'exerce sur l'agrégat en fonction du rayon (Fig. III.14). Il faut préciser que le mouvement de rotation de la solution est tellement fort que toutes les croissances denses finissent par être arrachées de la cathode.

Si l'épaisseur de la solution est plus petite on peut obtenir des arborescences moins denses et dans ce cas l'agrégat est spiral jusqu'à un rayon de 5 mm (Fig. IV.9).

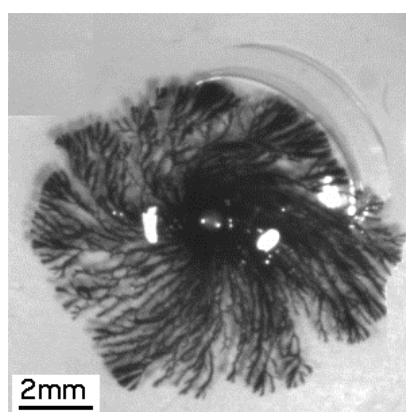


Fig.IV.9 Spirale obtenue en cellule ouverte dans le cas de fer; concentration 0.3 M, tension 30 V, épaisseur de la cellule environ 600 μm (estimée à partir du courant initial).

Un aspect intéressant est que parfois on voit des petites branches cassées, qui tournent dans la solution pour un moment, puis se fixent sur l'agrégat ou dans sa proximité. Cela suggère que les interactions magnétiques entre les branches et l'agrégat sont suffisamment fortes pour arrêter une branche en mouvement.

On a donc vu qu'on peut obtenir des spirales dans le cas du fer si la vitesse de rotation de la solution est très grande, beaucoup plus grande que les vitesses nécessaires dans le cas des arborescences de zinc. On a vu également qu'un champ magnétique a un effet direct sur les arborescences et que, dans des conditions similaires, les métaux magnétiques (fer et cobalt) ne font pas de spirales tandis que les métaux non magnétiques (zinc, cuivre, argent) en font. Tous ces faits nous font privilégier l'hypothèse que le fait d'être magnétique rend l'agrégat plus résistant en présence d'un champ magnétique. Pour découpler les effets de la rotation de la solution des effets du champ magnétique proprement dit nous avons réalisé des croissances en faisant tourner mécaniquement la solution.

Expériences de rotation mécanique

Dans le but de trancher si le magnétisme ou les propriétés mécaniques des arborescences de fer sont responsables de l'inhibition de la spirale, nous avons fait des croissances en tournant mécaniquement la solution. En l'absence de champ magnétique, on n'attend pas que le magnétisme de l'agrégat ait un rôle dans la résistance mécanique et seules les propriétés mécaniques seraient responsables de la résistance de l'agrégat. Les expériences ont été faites dans le dispositif présenté dans le paragraphe (II.1.4), soit en faisant tourner la cathode avec l'arbre dans une solution fixe soit en faisant tourner la plaque avec la solution, en maintenant la cathode avec l'arbre fixe.

Les résultats obtenus jusqu'à présent ne sont malheureusement pas concluants en ce qui concerne les effets d'un champ magnétique et cela à cause des bulles d'hydrogène. Le problème est dû au fait que l'arbre tourne par rapport à la plaque situé en dessous. Des bulles d'hydrogène sont produites pendant la croissance qui se collent en général sur la plaque et ont des effets mécaniques beaucoup plus importants que la solution elle-même. L'arbre peut être rendu spiral par quelques bulles et de très jolies spirales ont été obtenues de cette façon. Des expériences que nous n'avons pas eu le temps de faire sont nécessaires pour pouvoir mettre directement en évidence les effets magnétiques. Une de ces expériences consiste à faire tourner la solution mais sans tourner les plaques par rapport à l'arbre.

Même si les expériences de rotation mécanique ne nous ont pas permis de trancher entre l'origine magnétique ou morphologique de la rigidité des arborescences de fer, des informations supplémentaires ont été obtenues. Une expérience a consisté à réaliser une croissance de fer sans tourner la solution, arrêter la croissance et ensuite faire tourner la solution. L'agrégat a été cassé tout de suite à la cathode. Nous avons fait la même expérience pour une croissance dendritique de zinc. Dans ce cas, sous l'effet de la rotation de la solution, les dendrites se sont enroulées autour de la cathode sans se rompre. Ces expériences, combinées avec d'autres observations, indiquent que les arborescences de fer sont plutôt rigides et les arborescences de zinc sont plutôt

malléables indépendamment du champ magnétique. On peut conclure que probablement les deux aspects structure et morphologie d'une part, magnétisme d'autre part sont responsables de la rigidité des arborescences de fer.

IV.3.3 Effets d'un champ magnétique sur le courant

Variation du courant en l'absence du champ magnétique

Nous avons suivi comme dans le cas des croissances de zinc, la variation du courant pendant la croissance. Les arborescences de fer ayant une morphologie DBM, la variation du courant avec le rayon, estimée dans le chapitre III (eq.III.14') devrait permettre de bien décrire la variation observée expérimentalement. En regardant la figure IV.10 on observe que le courant expérimental augmente beaucoup moins vite dans le temps que le courant estimé théoriquement. Cette différence dit tout simplement que la vitesse d'avancement de l'agrégat est plus petite que la vitesse théorique.

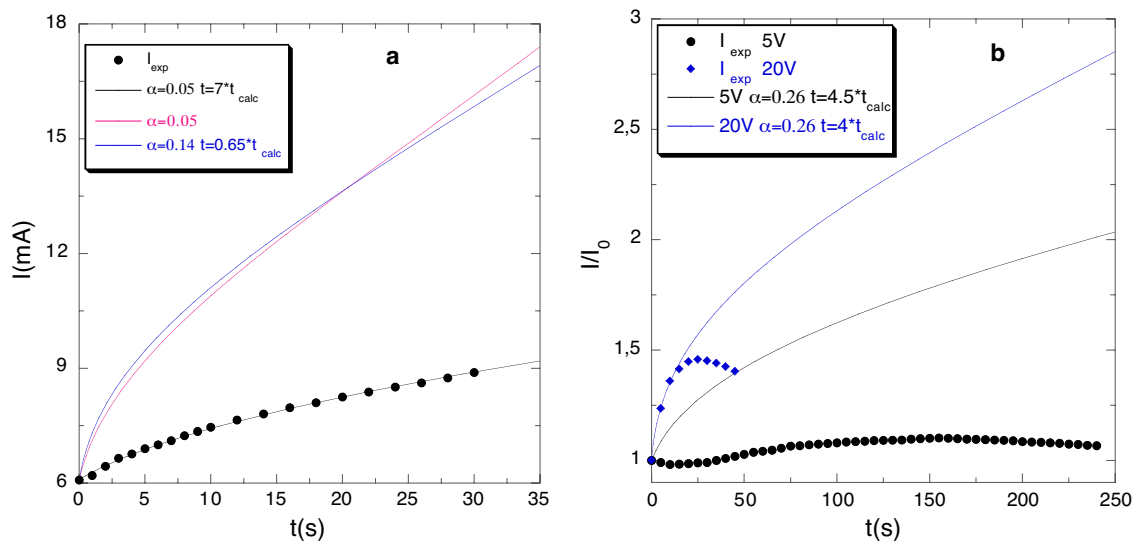


Fig.IV.10 Variation du courant pendant la croissance, enregistré et estimé; a) concentration 0.3 M, tension 10 V cellule fermée d'épaisseur 200 μm . la courbe en rouge est la variation théorique du courant, la courbe en bleu est la variation du courant dans le cas du zinc et la courbe noire est la variation du courant obtenue en imposant que le temps de croissance expérimental et calculé soient égaux pour un rayon donné, b) concentration 0.06 M cellule ouverte.

On attribue cette différence de vitesse de croissance principalement au dégagement d'hydrogène. Un premier mécanisme est la réduction de l'hydrogène, qui apporte une grande contribution dans le transport de courant, contribution que nous avons négligée dans l'estimation de la vitesse de croissance. Mais la différence de vitesse est trop importante pour être expliquée par cette seule contribution. Des mesures magnétiques des agrégats, couplées avec la mesure de la charge totale déposée, ont montré que l'hydrogène ne peut pas représenter plus que 60 % de la

charge totale déposée, alors que les vitesses de croissance expérimentales sont de 4 - 7 fois plus petites que les vitesses théoriques. Un deuxième mécanisme est l'inhibition de la croissance par les bulles d'hydrogène formées. Ce mécanisme est très important surtout au début de la croissance.

Si on impose que le temps expérimental nécessaire pour arriver à un rayon donné soit égal au temps calculé, on arrive à bien décrire la variation du courant avec la relation (III.14'), mais seulement pour des rayons petits de l'agrégat (Fig. IV.10.a et début de la figure IV.10.b). Après un certain temps, le courant diminue dans les expériences (IV.10.b) diminution qui coïncide avec l'intensification du dégagement d'hydrogène (voir paragraphe IV.1.1). Le rapport α entre les résistivités de l'agrégat et de la solution est obtenu avec la relation (III.14') en introduisant les valeurs expérimentales du courant et du rayon de l'agrégat à un moment donné.

Effets du champ magnétique sur le courant

Les effets d'un champ magnétique normal sur la variation du courant sont différents des résultats sur le zinc dans des conditions similaires (Fig. IV.11.a et Fig. III.16, 200 μm). Dans le cas du fer, le champ magnétique détermine une augmentation du courant et cette augmentation varie avec la valeur du champ magnétique (Fig. IV.11.a).

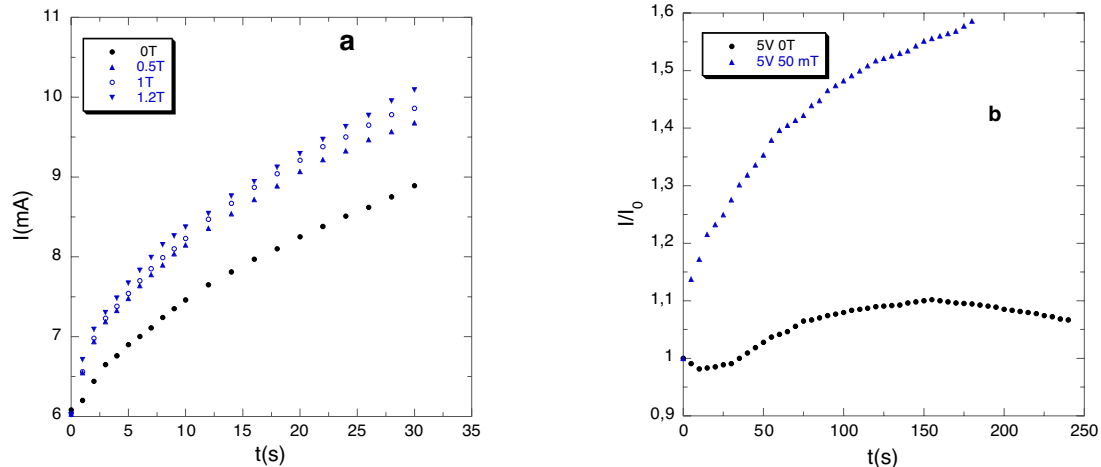


Fig. IV.11 Effet d'un champ magnétique sur la variation du courant pendant la croissance d'arborescences de fer; a) concentration 0.3 M, tension 10 V, cellule fermée d'épaisseur 200 μm , b) concentration 0.06 M, tension 5 V, cellule ouverte

Il est largement accepté que le champ magnétique augmente le courant quand celui-ci est limité par le transport [Aog75], [Aab90]. Dans le cas des arborescences de fer, l'effet du champ magnétique sur le courant est similaire. On a vu également que en général le champ magnétique n'influence pas la morphologie globale de l'agrégat. Les expériences réalisées sur les arborescences de zinc et de fer montrent que l'effet d'un champ magnétique sur les arborescences, via la rotation de la solution, a deux effets qui sont en compétition: l'un est

d'augmenter le transport de courant en solution et l'autre est de perturber mécaniquement l'agrégat. La variation du courant reflète cette compétition et le champ magnétique augmente ou diminue le courant suivant le degré de perturbation mécanique de l'agrégat.

Un effet important du champ magnétique sur le courant est observé pour des tensions appliquées plus faibles. Quand la tension appliquée est 5V, pour une concentration de la solution de 0.06 M le courant est beaucoup augmenté en présence d'un champ magnétique assez faible (50 mT), (Fig. IV.12 b). Cette augmentation semble trop grande pour être expliquée seulement par l'effet du champ magnétique sur le transport en solution. Un effet supplémentaire envisageable est que la rotation de la solution peut déplacer les bulles d'hydrogène en diminuant leur effet inhibant. Il est possible que d'autres effets soit induits car nous avons observé une certaine diminution du signal magnétique pour les arborescences obtenues sous champ. Cet aspect sera abordé au chapitre VII traitant les propriétés magnétiques des arborescences.

IV.4. Effets d'un champ magnétique parallèle sur les arborescences magnétiques de fer

On a vu qu'un champ magnétique normal peut modifier la structure des branches primaires mais la forme globale de la croissance reste la même, c'est à dire circulaire dans une géométrie circulaire. Sous l'action d'un champ magnétique parallèle au plan de croissance un effet spectaculaire est observé (Fig. IV.16), la morphologie change d'une forme globale circulaire à une forme rectangulaire [Bod99]. Cette forme rectangulaire est expliquée par le fait que le champ magnétique favorise deux directions de croissance symétriques par rapport à la direction parallèle au champ et deux directions symétriques par rapport à la direction perpendiculaire [Bod00]. Le rectangle peut être regardé comme quatre triangles, deux triangles similaires dans la direction parallèle au champ et deux similaires dans la direction perpendiculaire. Des zones très ordonnées, situées dans les triangles correspondant à la direction perpendiculaire au champ, semblent indiquer une préservation de l'ordre cristalline à grande échelle.

Des observations TEM [Bod00] ont montré qu'il n'y a pas de différence à l'échelle du μm entre les arborescences obtenues sans champ et les arborescences obtenues sous un champ magnétique parallèle.

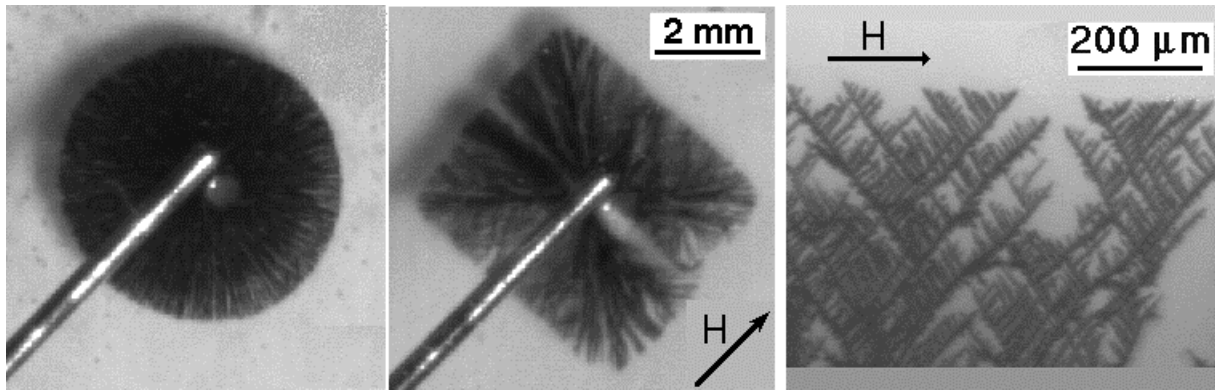


Fig. IV.12 Arborescences de fer obtenues sans champ et en présence d'un champ magnétique parallèle au plan de croissance. Images prises de la référence [Bod00]; concentration 0.06 M, tension 5 V, cellule ouverte, champ appliqué 0.2T.

De nombreuses questions se posent: à quelle échelle agit le champ magnétique, qu'est ce qui impose les deux directions de croissance, comment les différents paramètres de croissance influencent-ils les effets du champ, le champ préserve-t-il vraiment l'ordre cristallin ? Pour essayer de répondre à ces questions nous avons fait des observations complémentaires, ainsi qu'une série d'expériences qui seront présentées dans la suite. Les principaux effets qu'on envisage sont l'interaction des branches aimantées avec le champ magnétique et les interactions de nature dipolaire entre les branches.

IV.4.1 Observations microscopiques

Pour essayer de répondre à la question concernant l'échelle à laquelle le champ magnétique agit, nous avons fait des observations SEM et des observations par microscopie optique.

Observations SEM

Les observations SEM ont été réalisées sur des arborescences obtenues dans les mêmes conditions que celles présentées dans la figure IV.12. Le champ magnétique a été appliqué à l'aide de l'électroaimant (chapitre II), car ceci permet de récupérer les agrégats sans les détruire (l'agrégat est détruit quand il est sorti du "magnetic mangle" en raison des gradients de champ magnétique existants). Dans la suite on va noter H_{par} la direction parallèle au champ magnétique appliqué.

Dans la zone parallèle à H_{par} on observe que de très petites dendrites sont groupées de manière assez désordonnée, formant des grandes branches et qui poussent seulement dans deux directions par symétrie rapport à H_{par} (Fig.IV.13.a). A une échelle micrométrique par contre on n'observe pas d'orientation préférentielle par rapport à H_{par} (Fig.IV.13. d). Quand on regarde à une échelle un peu plus grande on n'observe toujours pas d'orientation évidente des dendrites,

mais on observe des branches de quelques μm qui sont courbées (Fig.IV.13.c). Les grandes branches sont bien définies à des échelles supérieures d'une centaine des μm (Fig. IV.13 a et b).

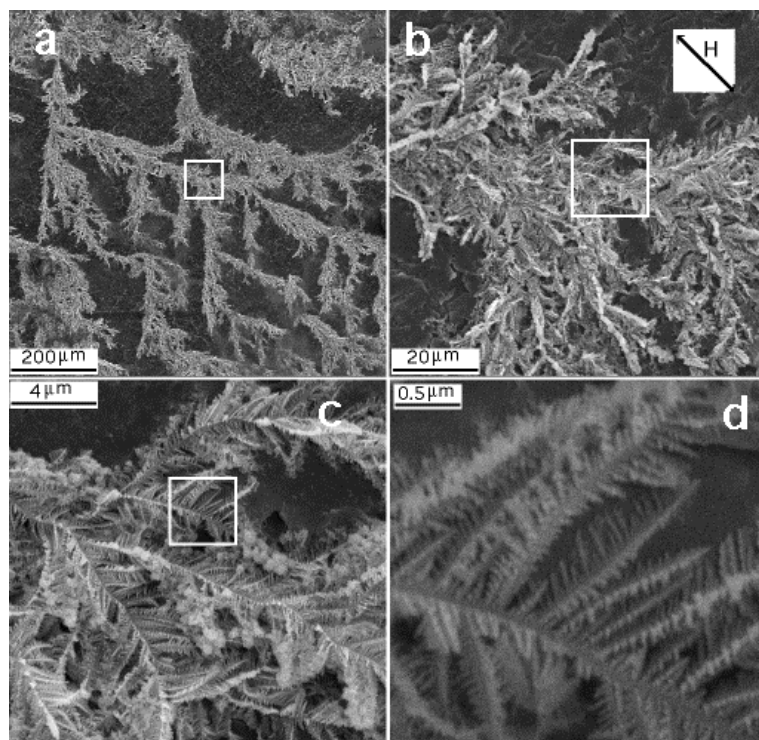


Fig. IV.13 Observations SEM, sur une croissance de fer réalisée en cellule ouverte, dans la zone parallèle au champ; concentration 0.06M, tension 5 V

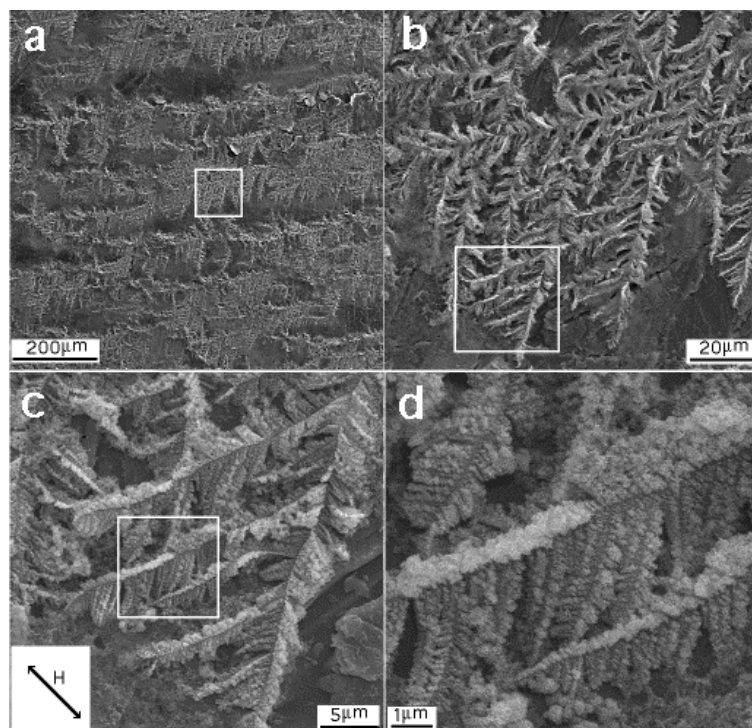


Fig. IV.14 Observations SEM, sur une croissance réalisée en cellule ouverte, dans la zone perpendiculaire au champ; concentration 0.06M tension 5V

Dans la zone perpendiculaire à H_{par} les branches sont plus massives sont plus ordonnées (Fig.IV.14). Dans ce cas, les directions préférentielles des branches par rapport à H_{par} sont définies à des échelles plus petites, autour de $10\ \mu\text{m}$ (Fig.IV.14.c). Un aspect intéressant observé est que les branches plus grandes qu'une dizaine de μm sont dissymétriques, c'est à dire que d'un côté elles ont des branches plus longues et de l'autre côté des branches courtes et massives, presque des grains. La direction de croissance de ces branches courtes est toujours parallèle à H_{par} (Fig.IV.14.c).

On observe dans la figure IV.16 que les branches situées dans la direction parallèle à H_{par} sont plus fines que les branches situées dans la direction perpendiculaire à H_{par} et ces dernières sont très similaires aux branches obtenues sans appliquer de champ magnétique. Cette finesse des branches est bien visible au niveau des dendrites élémentaires (Fig. IV.14.d et Fig.IV.15.d).

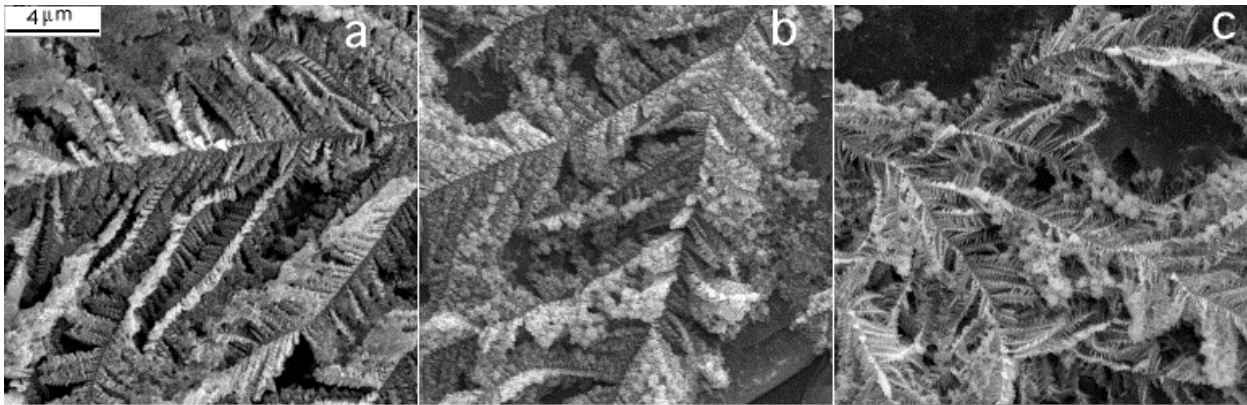


Fig. IV.15 Observations SEM des arborescences obtenues sans champ (a) et sous un champ parallèle; zone perpendiculaire à H_{par} (b) et zone parallèle à H_{par} (c).

Observations microscopiques

Pour les observations microscopiques, nous avons fait systématiquement des croissances en cellule fine ($10\ \mu\text{m}$ et $35\ \mu\text{m}$) et cela pour deux raisons: la première est qu'on veut diminuer au maximum les interactions dipolaires entre les branches, la deuxième est de nature technique; pour avoir des images nettes avec des objectifs à fort agrandissement (faible profondeur de champ) il faut que les branches soient distribuées dans une faible épaisseur. Pour simplifier encore le système, nous avons fait les observations microscopiques sur des croissances réalisées en géométrie demi-circulaire ou quasi-parallèle (voir chapitre II). Dans ce cas on fait croître soit un triangle dans la zone parallèle à H_{par} soit un triangle dans la zone perpendiculaire à H_{par} et on élimine ainsi les possibles influences entre les branches (on peut penser par exemple que dans une géométrie circulaire on a une "compétition" entre les zones parallèles à H_{par} et celles perpendiculaires à H_{par} influencent les angles entre les branches).

Pour les croissances réalisées dans la direction parallèle à H_{par} on observe que les branches poussent, dès qu'on peut les observer (quelques μm), dans des directions qui font environ 43° avec le champ magnétique (Fig. IV.16). Sur des séquences enregistrées on a pu observer des branches, de quelque μm à environ $20 \mu\text{m}$, qui changent brusquement de direction pour se mettre dans une des deux directions de croissance. On observe de manière générale que le bout d'une grande branche qui pousse dans une de deux directions se sépare en deux branches: une qui continue à pousser dans la direction initiale et l'autre qui pousse dans la deuxième direction.

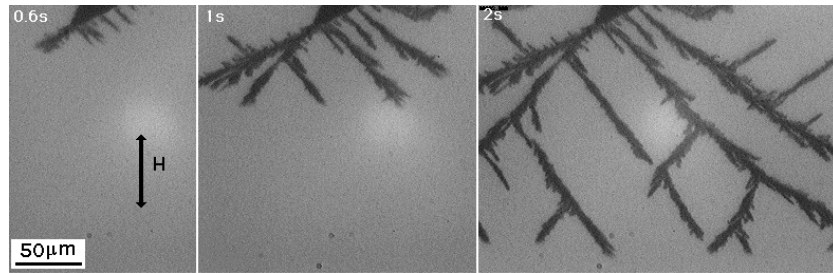


Fig. IV.16 Observation en microscopie optique du début d'une croissance dans la direction parallèle à H_{par} , en cellule quasi-circulaire fine, d'épaisseur $10\mu\text{m}$; concentration 0.06 M , tension 20 V .

Pour les croissances réalisées dans la direction perpendiculaire à H_{par} il y a une évolution continue de l'angle entre les branches et H_{par} . Cet angle diminue depuis environ 60° quand les branches ont environ $5 \mu\text{m}$ de long à environ 53° quand elles ont autour de $50 \mu\text{m}$ (Fig. IV.17). Cet angle de 53° est systématiquement trouvé entre les grandes branches et H_{par} .

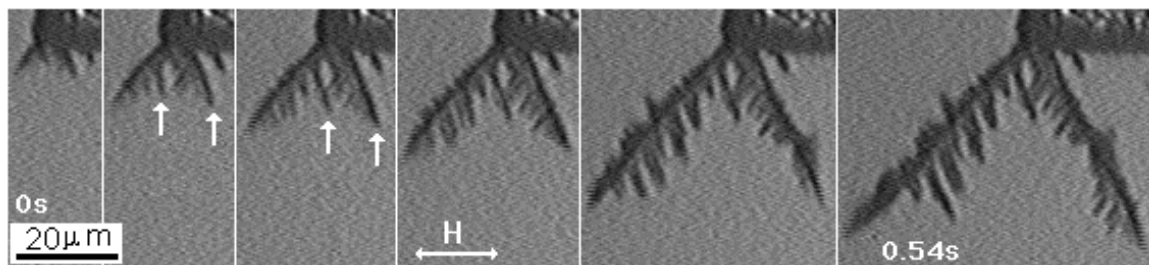


Fig. IV.17 Observation en microscopie optique du début d'une croissance dans la direction perpendiculaire à H_{par} , en cellule quasi-parallèle fine, d'épaisseur $10\mu\text{m}$. On observe clairement un changement de direction des branches indiquées par les flèches. Le temps écoulé entre les images est de 0.54s .

En général on observe des branches secondaires qui se collent en générant une branche plus épaisse et qui pousse dans une des directions symétriques par rapport à H_{par} (Fig. IV.18). Dans les films de croissances enregistrées on a observé très souvent des branches qui se collent, mais sans générer de grande branche. Cet effet est augmenté pour les croissances réalisées à partir de solutions concentrées. On attribue cela aux interactions dipolaires attractives entre les petites branches. Pour une croissance réalisée à partir d'une solution de concentration 0.3 M , on a pu observer un effet intéressant; dans une zone située derrière le front de croissance, deux branches ont commencé à grossir sans faire de ramifications. Pendant qu'elles grossissaient leur

direction a changé et finalement elles se sont mises dans une direction parallèle au champ puis se sont collées (Fig. IV.19).

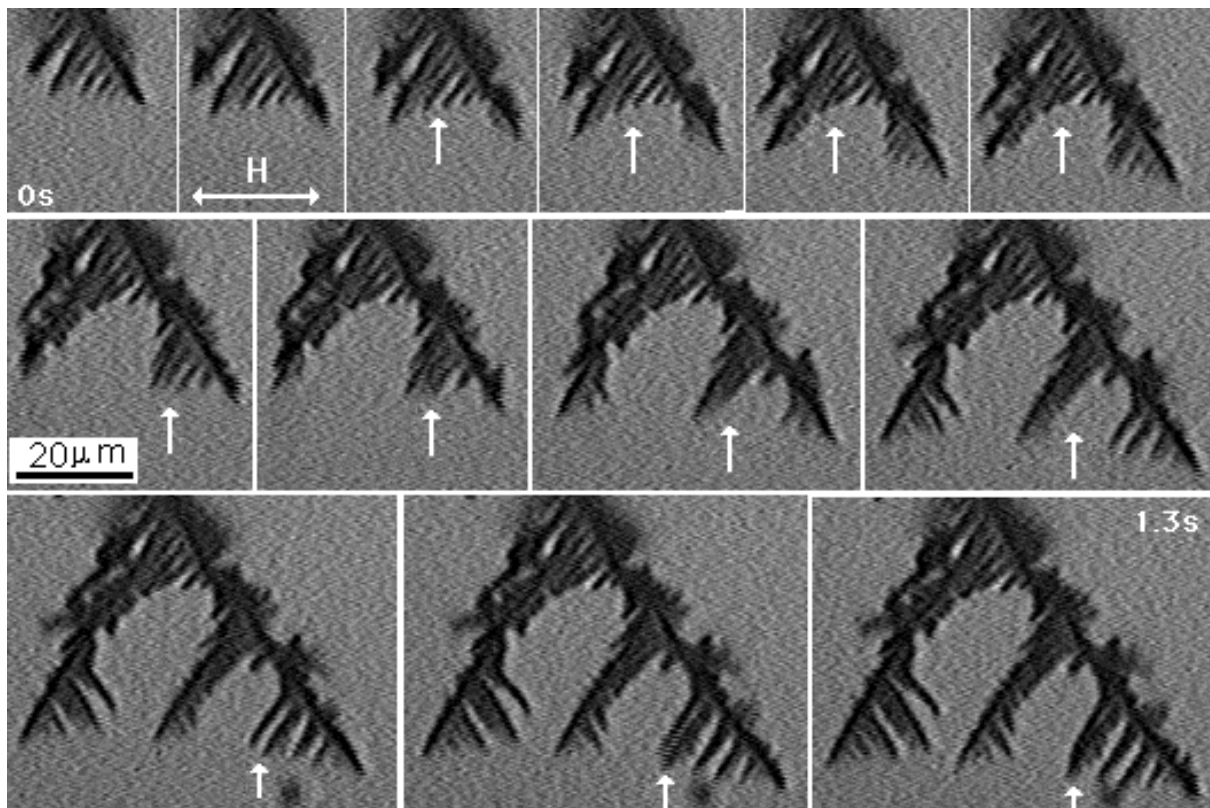


Fig. IV.18 Formation des directions de croissance à partir des branches secondaires qui se collent. Cellule quasi parallèle, épaisseur 35 μm , temps entre la première et la dernière image 1.3s.

En regardant des films réalisés pendant la croissance nous avons compris pourquoi, dans les observations SEM, nous avons trouvé des branches secondaires courtes et épaisses d'un côté des grandes branches. De ce côté, les branches sont tournées assez violemment vers l'arrière quand elle ont quelque μm et ainsi leur croissance est inhibée.

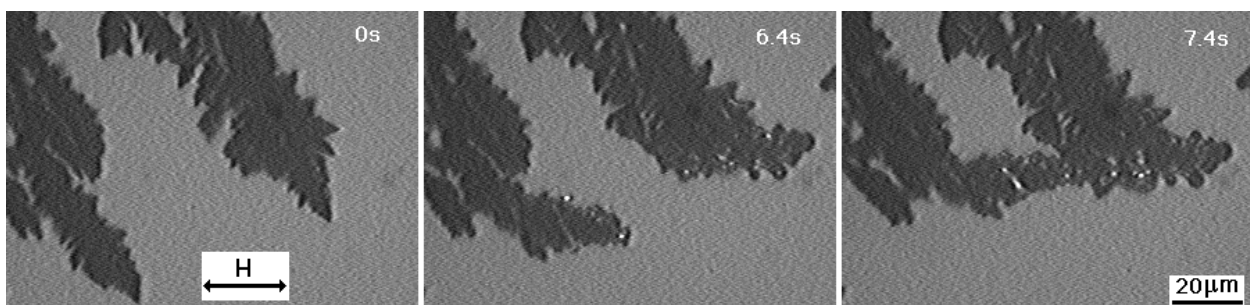


Fig. IV.19 Orientation des branches massives dans la direction parallèle à H_{par} . Les branches s'alignent dans la direction du champ puis s'effondrent l'une sur l'autre en raison des interactions dipolaires; concentration 0.3 M, tension 20 V, cellule quasi parallèle d'épaisseur 35 μm .

En tenant compte des observations SEM et optiques, on peut affirmer que le champ magnétique oriente les branches principalement à une échelle comprise entre quelques μm et quelque dizaines de μm . L'apparition des grandes branches qui poussent dans les directions favorisées par rapport à H_{par} se fait par une agglomération des petites branches. Cette agglomération se fait au bout des grandes branches dans la zone parallèle à H_{par} , et sur le côté dans la zone perpendiculaire à H_{par} . De façon un peu paradoxale, l'effet de l'orientation de ces grosses branches est visible à une échelle plus grande dans la direction parallèle à H_{par} que dans la zone perpendiculaire à H_{par} . Par contre un effet de diminution de la taille des dendrites par rapport à celles obtenues sans champ est visible à l'échelle micrométrique dans le premier cas mais pas dans le deuxième cas (IV.15).

IV.4.2 Expériences complémentaires

Pourquoi ces directions de croissance ? Afin de répondre à cette question nous avons réalisé une série d'expériences supplémentaires que nous allons le présenter dans la suite.

Croissances en géométrie quasi-parallèle

Des expériences en géométrie quasi-parallèle ont permis de réaliser des croissances en imposant différents angles entre le champ électrique et le champ magnétique. Cela nous a permis de démontrer que le champ magnétique sélectionne vraiment deux directions de croissance. En variant l'angle entre les champs électrique et magnétique on peut favoriser une des directions. Ainsi, quand le champ électrique est parallèle à une des directions sélectionnées par le champ magnétique, la croissance est plus rapide et nous n'avons plus un front plan de croissance mais des branches qui ont tendance à pousser rectiligne dans cette direction (Fig. IV.20).

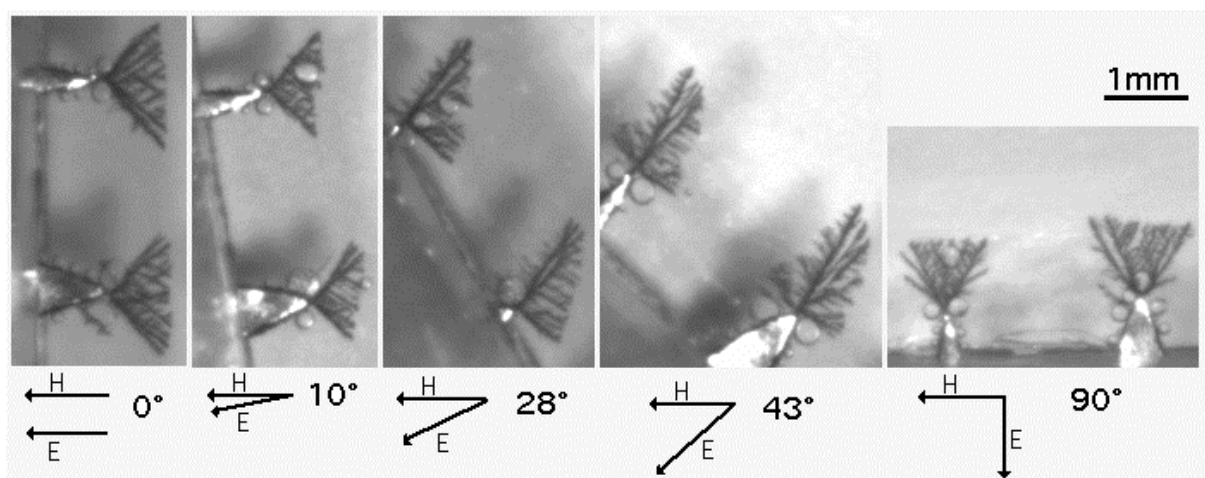


Fig. IV.20 Effet de l'orientation du champ électrique par rapport au champ magnétique en cellule quasi-parallèle. Les directions principales de croissance font toujours le même angle avec le champ magnétique; concentration 0.06M, tension 20V, épaisseur de la cellule 100 μm .

Plusieurs expériences ont montré que cet angle est d'environ 47° dans le cas des croissances réalisées à partir des solutions 0.06 M (Fig. IV.21). Ces expériences laissent supposer que le champ sélectionne un seul angle par rapport à la direction du champ. Cela semble en désaccord avec les observations microscopique qui montrent que les directions de croissance font environ 43° avec la H_{par} dans la zone parallèle à H_{par} et un angle de 53° dans la zone perpendiculaire à H_{pa} .

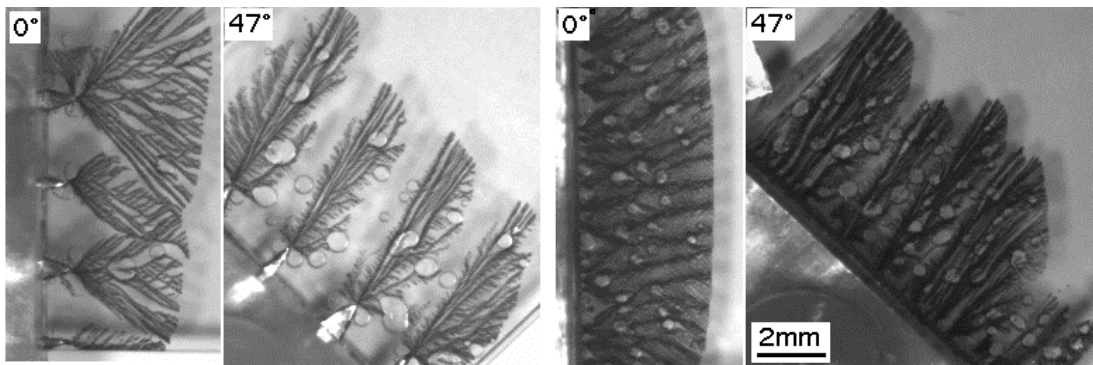


Fig. IV.21 Croissances réalisées en appliquant le champ magnétique à 0 et à 47° par rapport au champ électrique. La croissance se fait plus vite et les branches font des angles petits avec le champ électrique dans le deuxième cas. A gauche les croissances ont été réalisées dans une cellule quasi-parallèle, épaisseur 100 μm temps de croissance 120 s et à droite dans une cellule parallèle, d'épaisseur 200 μm , temps de croissance 130 s; concentration 0.06 M, tension 20 V.

En réalité il y a une variation autour de l'angle optimal pour lequel les branches sont dans une bonne direction. Cette affirmation est bien illustrée par des croissances circulaires réalisées à partir de cathodes de grand diamètre et où les triangles sont séparés par des larges zones où les branches poussent rectilignes et parallèles (Fig. IV.22).

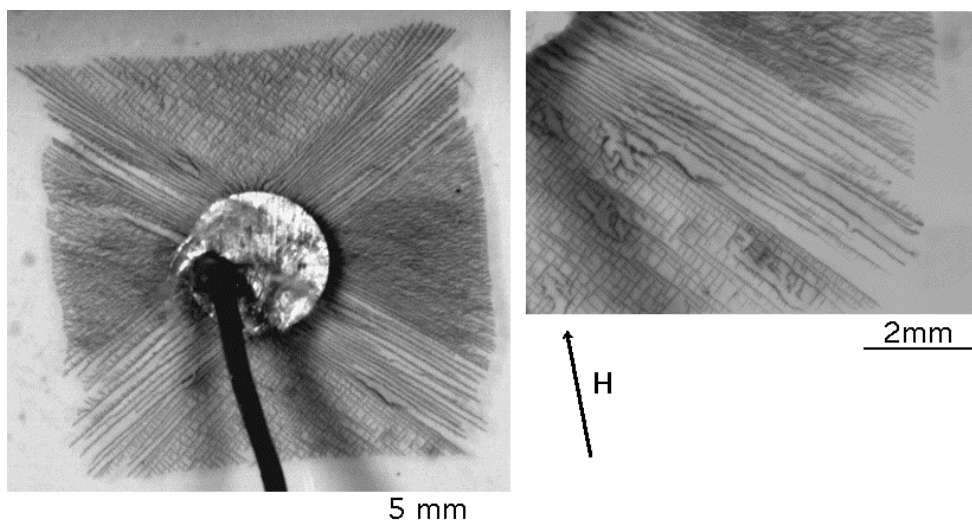


Fig. IV.22 Effet du champ parallèle sur une croissance de fer réalisée à partir d'une cathode de grand diamètre. Les zones diagonales sont très larges et les branches y poussent rectiligne et parallèle; concentration 0.06 M, tension 15V, épaisseur de la cellule 25 μm .

Après les observations microscopiques et les expériences qu'on vient de présenter, l'idée qui ressort est que le champ magnétique sélectionne un seul angle de croissance par rapport à la direction du champ mais que des interactions dipolaires entre les branches, qui ont des effets différents dans la zone parallèle à H_{par} et dans la zone perpendiculaire à H_{par} font que ce n'est pas cet angle que l'on observe.

Influence de la tension de croissance

Une série d'expériences a consisté à faire des croissances en appliquant des tensions entre 5 V et 60 V. On a pu observer ainsi que l'effet du champ magnétique diminue avec l'augmentation de la tension (Fig.IV.23). On sait que le champ électrique diminue avec le rayon suivant la figure IV.1. Donc on attend que l'effet du champ magnétique varie entre le début et la fin de la croissance. Effectivement, une évolution de l'angle des directions favorisées avec H_{par} en fonction du "rayon" de la croissance a été rapportée pour les croissances réalisées en cellule ouverte [Bod00] et nous avons observé une variation similaire pour les croissances réalisées en cellule fermée.

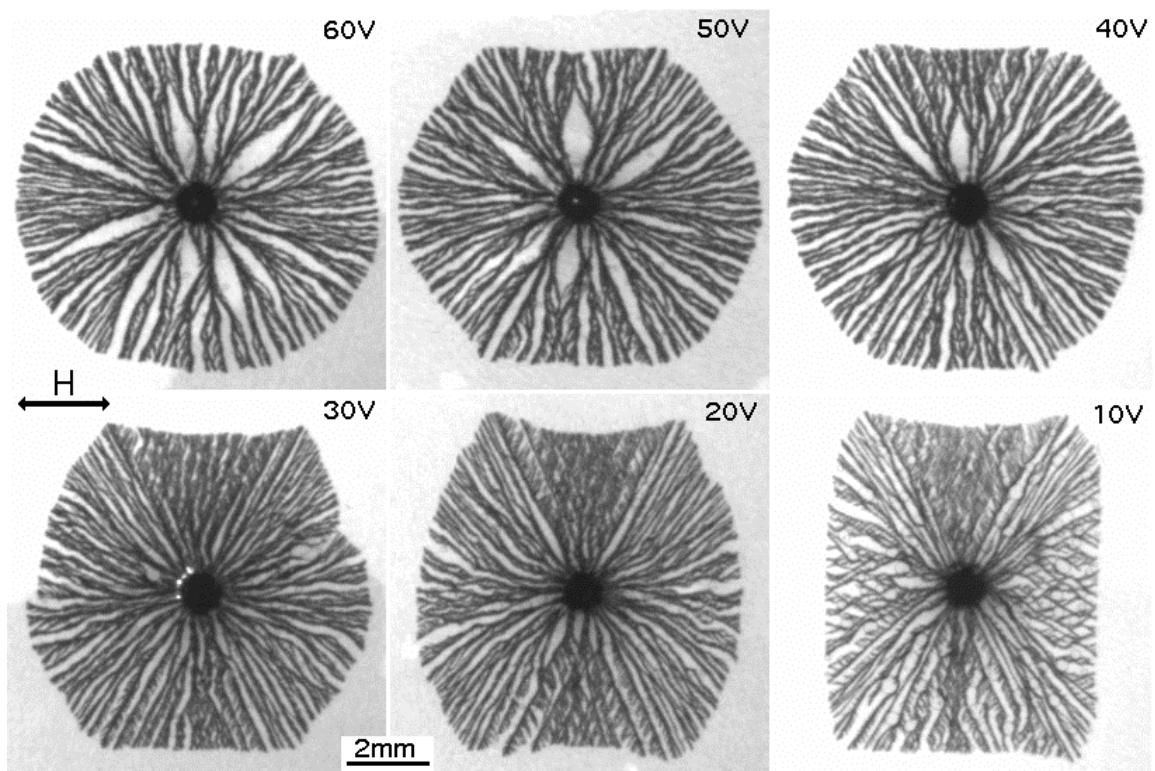


Fig. IV.23 Effet d'un champ parallèle en fonction de la tension appliquée. Quand la tension augmente les effets du champ diminuent; ces effets sont plus forts dans la direction perpendiculaire au champ; concentration 0.06 M, épaisseur de la cellule 100 μm .

On peut noter que l'effet du champ magnétique est visible plus rapidement dans la zone perpendiculaire à H_{par} en accord avec les observations SEM et microscopie optique où les

directions de croissance sont définies à une échelle plus petite dans la zone perpendiculaire que dans la zone parallèle.

Influence de l'épaisseur de la cellule, interactions dipolaires entre les branches

On a vu dans le paragraphe (IV.1.2.1) que l'épaisseur de la cellule augmente le nombre de branches primaires. Si le nombre des branches est plus grand, on attend que les effets des interactions dipolaires entre les branches soient plus forts. En faisant des croissances pour des épaisseurs différentes de la cellule nous avons pu observer l'influence de ces interactions. Les interactions dipolaires amplifient les effets du champ observés à une échelle macroscopique et en augmentant le nombre des branches on peut passer d'une morphologie qui n'est pas rectangulaire à une morphologie rectangulaire (Fig.IV.24).

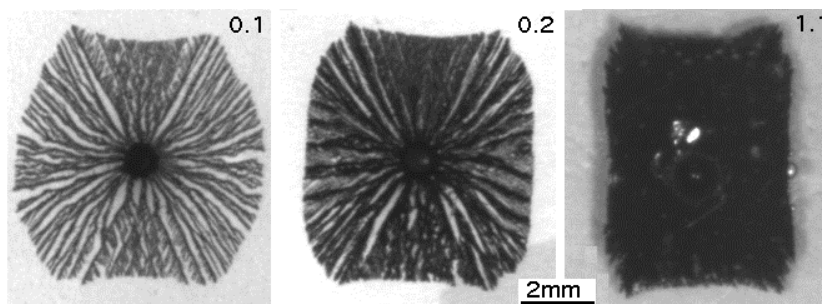


Fig. IV.24 Influence de l'épaisseur de la cellule sur les effets d'un champ parallèle. Cette influence est attribuée aux interactions dipolaires entre les branches qui deviennent plus importantes quand on augmente l'épaisseur de la cellule; concentration 0.06 M, tension 20 V, épaisseurs de la cellule 0.1, 0.2 et 1.1 mm.

Influence de la liberté de mouvement, cellule ouverte

Quand les croissances sont faites en cellule ouverte, on n'attend pas de différences par rapport à une cellule fermée de même épaisseur. Ceci n'est pas complètement vrai car les effets du champ ne sont réellement similaires que pour des cellules très épaisses, typiquement au dessus de 0.5 mm. Un aspect observé est que pour des épaisseurs faibles on obtient, en cellule ouverte, des croissances qui ont seulement quelques branches et qui poussent préférentiellement dans des directions qui font des angles autour de 60° avec le champ (Fig.IV.25). Dans les cellules ouvertes, les mouvements convectifs dans la solution sont plus forts et pourraient aider les branches à trouver l'orientation optimale qui semble donc être à 60° de la direction du champ magnétique.

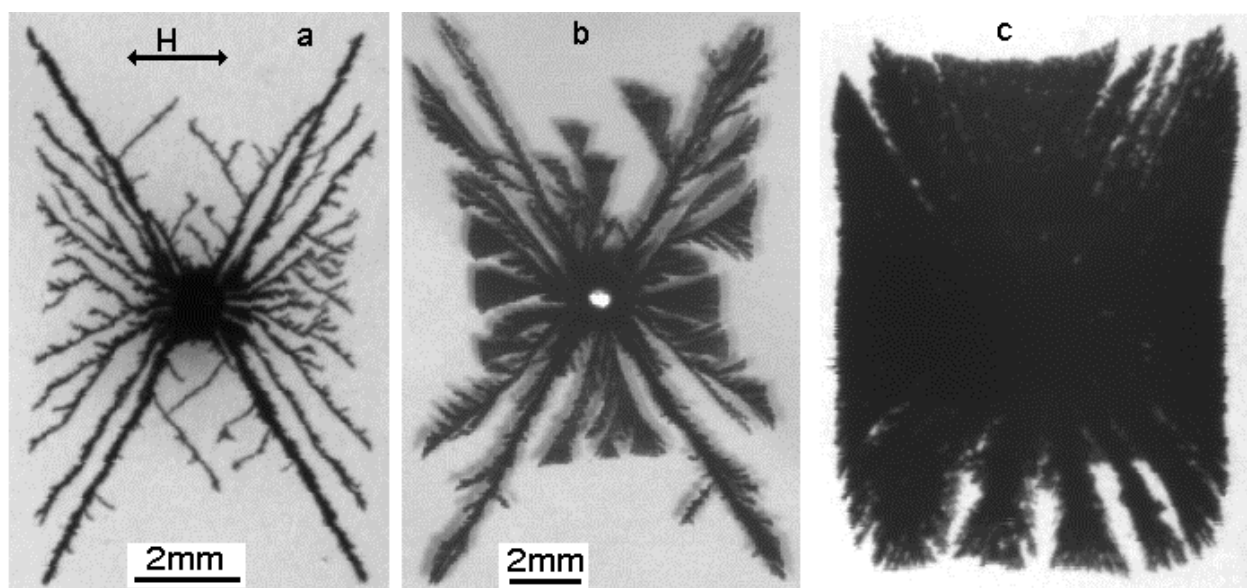


Fig. IV. 25 Influence de la liberté de mouvement due à la cellule ouverte sur les effets de champ. Quand les interactions dipolaires ne sont pas dominantes, on obtient des structures avec quelques branches qui poussent à des angles proches de 60° ; épaisseurs de la cellule (estimées à partir du courant initial) $160\ \mu\text{m}$ (a), $270\ \mu\text{m}$ (b) et $500\ \mu\text{m}$ (c)

Influence de la concentration

On a vu que la concentration influence la morphologie aux échelles petites et grandes. On peut découpler en quelque sorte ces échelles en faisant des croissances en cellule fine ce qui permet de diminuer les effets de la concentration à grande échelle. En ce qui concerne les effets du champ des différences notables sont observées aux échelles microscopiques et macroscopique (Fig. IV.26). Pour des croissances réalisées en cellule demi-circulaire fine ($10\ \mu\text{m}$), dans la direction parallèle à H_{par} , les angles entre les branches et H_{par} augmentent progressivement avec la concentration d'environ 43° pour $0.06\ \text{M}$ à environ 60° pour une concentration $1\ \text{M}$. Pour une concentration de $0.5\ \text{M}$, l'angle est autour de 50° (Fig. IV.26 a,b,c).

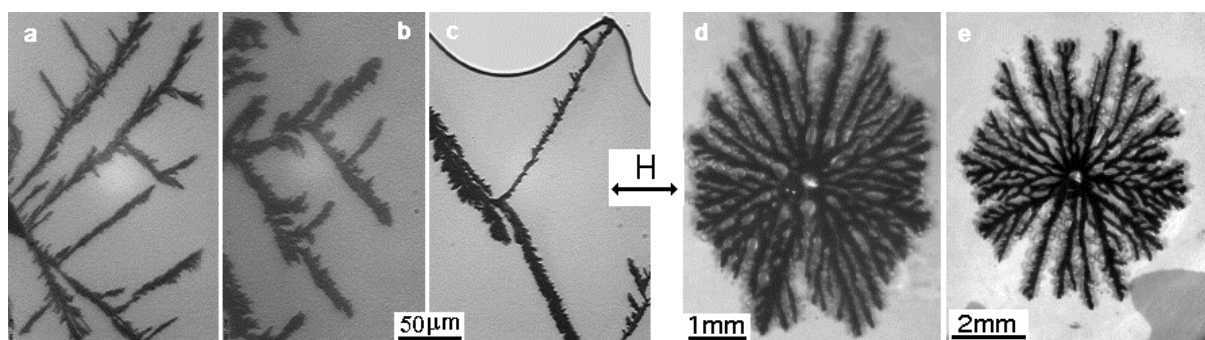


Fig. IV.26 Effet d'un champ parallèle sur des croissances de fer réalisées à partir de solutions de différentes concentrations. A gauche, effet à petite échelle pour des croissances réalisées en cellule demi-circulaire d'épaisseur $10\ \mu\text{m}$ pour les concentrations: $0.06\ \text{M}$ (a), $0.5\ \text{M}$ (b) et $1\ \text{M}$ (c). A droite, effet à grande échelle pour des croissances réalisées en cellule circulaire d'épaisseur $200\ \mu\text{m}$, pour les concentrations: $0.5\ \text{M}$ (d) et $1\ \text{M}$ (e); tension $20\ \text{V}$ pour toutes les croissances.

Il est important de remarquer que dans le cas des arborescences réalisées à partir des solutions 0.5 M et 1 M, les effets du champ sont similaires à grande échelle et en cellule épaisse (IV. 26.d et IV.26.e), mais sont différents à petite échelle et en cellule fine (IV. 26.b et IV.26.c). Ceci suggère que les interactions dipolaires entre les branches (qui doivent être très importantes dans des cellules épaisses en raison du grand nombre de branches) imposent la forme des arborescences à grande échelle.

Influence de la structure des branches

Si on applique un champ magnétique parallèle, dans les conditions où on obtient une morphologie "sparse", on obtient des agrégats qui ont une forte tendance à pousser dans la direction du champ (Fig.IV.27). La principale différence entre les agrégats DBM et "sparse" est que les branches sont constituées de dendrites dans le premier cas et de grains dans le deuxième (voir le paragraphe IV.1). Ces résultats indiquent que l'existence de directions des croissances dans le cas de la morphologie DBM est due à la structure dendritique des branches. Dans le cas des arborescences "sparse", la branche se comporte en gros comme une aiguille, qui s'oriente dans la direction du champ, dès que l'énergie Zeeman (qui est proportionnelle à la taille de la branche) est suffisamment grande pour vaincre la résistance mécanique de la branche. Ces faits sont en très bon accord avec les observations des branches qui s'orientent dans la direction du champ quand elles deviennent massives (Fig.IV.27).

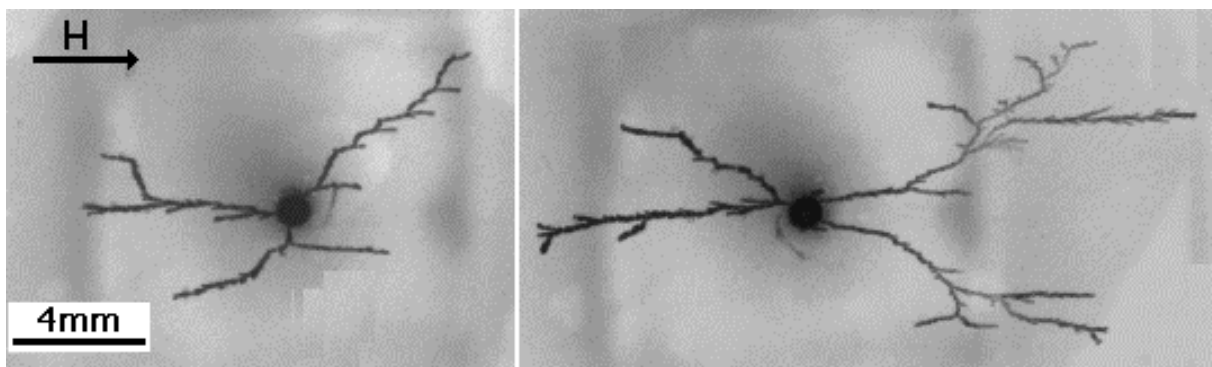


Fig. IV.27 Effet d'un champ magnétique parallèle sur les arborescences ramifiées. Les branches ont une très forte tendance à se mettre dans la direction du champ; concentration 0.5 M ,tension 10 V, cellule ouverte d'épaisseur environ 90 μ m

IV.4.3 Explication du rectangle

On va essayer, dans la dernière partie de cet chapitre d'expliquer pourquoi le champ magnétique favorise les directions de croissance mises en évidence.

Le premier aspect est que l'orientation inattendue des branches par rapport à la direction du champ est induite en raison de leur structure dendritique. Si les branches ne sont pas dendritiques, elles sont orientées dans la direction du champ (Fig. IV.19 et IV.27).

On a vu que le champ commence à orienter les branches quand elles ont quelques μm . On va donc regarder les dendrites à cette échelle. Dans les figures IV.3, IV.4 et IV.13 on observe qu'à cette échelle les dendrites peuvent être schématisées comme dans la figure (IV. 28), c'est à dire que l'essentiel de l'aimantation est portée par les branches secondaires. Sous un champ magnétique suffisamment grand, la dendrite minimise son énergie Zeeman en se mettant dans la position montrée dans la figure (IV.28.b). Cette situation est tout à fait probable car l'anisotropie de forme des branches secondaires fait qu'elles sont monodomaines avec l'aimantation le long de leur axe (il faut préciser que dans le cas du fer des aiguilles très allongées de $2.4 \mu\text{m}$ de long peuvent être monodomaines [Ros99]). Cette position des dendrites est cohérente avec les observations SEM et les observations par microscopie optique réalisées dans la zone perpendiculaire à la direction du champ. Ces observations montrent que les dendrites qui ont tendance à pousser naturellement avec la nervure dans la direction du champ sont complètement inhibées à l'échelle considérée. Quand les dendrites atteignent quelques μm , elles essayent de se positionner avec les branches secondaires dans la direction du champ.

Nous avons proposé la position montrée dans la figure IV.28.b, pour les dendrites dans un champ magnétique, après une analyse énergétique simple. Une analyse plus élaborée de la distribution de l'aimantation dans une dendrite serait très intéressante. Nous avons tenté d'observer expérimentalement l'aimantation dans une dendrite par MFM, mais nos échantillons ne sont pas du tout appropriés à ce genre de microscopie car trop rugueux. La microscopie électronique avec analyse de polarisation (SEMPA "scanning electron microscopy with polarization analysis") est certainement un moyen adaptée pour ce type d'échantillons.

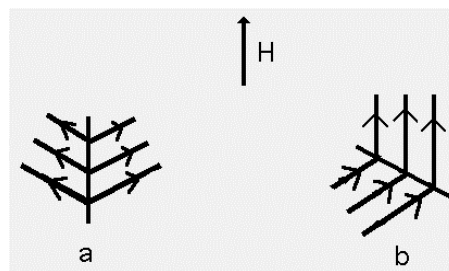


Fig. IV.28 Schéma montrant pourquoi les branches secondaires s'alignent dans la direction du champ. On considère que chaque branche secondaire a un moment M le long de son axe et on néglige la contribution de la nervure principale. Avec ces considérations on a dans la position **a** une énergie Zeeman $E = -6\mu_0 MH \cos(60^\circ) = -3\mu_0 MH$ et dans le cas **b**; $E = -3\mu_0 MH \cos(0^\circ) - 3\mu_0 MH \cos(60^\circ) = -4.5\mu_0 MH$, donc la position **b** est plus favorable.

Les observations TEM [Bod00] et nos observations SEM montrent que les dendrites de quelques μm de long ont des branches secondaires à 60° en général, et que donc elles essayeront à se mettre à 60° par rapport à la direction du champ. Mais cette situation n'est valable que pour

des dendrites isolées et libres de bouger. Le fait que les dendrites aient tendance à se mettre à 60° de la direction du champ est soutenu par les croissances réalisées en cellule ouverte et épaisseur fine (Fig.IV.25.a et b) et celles élaborées en cellule fine et grandes concentrations (Fig. IV.26.c).

Néanmoins la plupart du temps, les directions de croissance ne font pas 60° avec la direction du champ magnétique. Plusieurs facteurs peuvent être invoqués pour expliquer cet écart d'angle:

- 1- les interactions dipolaires entre les branches
- 2- la résistance mécanique des branches et le fait qu'elles se gênent physiquement
- 3- une possible existence d'angles différents de 60° entre les dendrites et leurs branches secondaires.
- 4- le fait que l'aimantation ne soit pas tout à fait dans la position suggérée dans la figure IV.28.b.

Sans exclure totalement les autres facteurs, le fait qu'un champ plus fort de 1.6 T conduise aux mêmes directions de croissance suggère que les interactions dipolaires entre les dendrites sont sans doute responsables de l'écart à 60° observé pour les branches plus grandes que quelques μm . Il est tout à fait normal que dans un agrégat magnétique de telles interactions aient des effets importants. Il est difficile d'estimer avec précision l'effet de ces interactions, vu la complexité du système, mais intuitivement on attend que ces interactions soient globalement répulsives pour les branches situées dans la zone parallèle à la direction du champ et attractives dans la direction perpendiculaire. Ceci est en accord avec les observations sous microscope. Dans la zone perpendiculaire à la direction du champ on voit que les branches secondaires d'une grande branche, qui poussent suivant une des directions favorisées par le champ, se collent en générant une grande branche qui pousse ensuite suivant l'autre direction favorisée (Fig.IV.18). Dans la zone parallèle à la direction du champ, le processus similaire de formation des grandes branches se fait au bout d'une grande branche (et non pas à côté), en accord avec une répulsion des branches.

On attribue ainsi aux interactions dipolaires l'apparition des grandes branches qui poussent suivant les directions favorisées par le champ. La direction d'une telle branche par rapport à la direction du champ est donnée par la compétition entre les dendrites constituant la branche qui essayent de se mettre toutes dans la direction favorable.

Les dendrites orientées par le champ sont symétriques, donc globalement elles ont la même probabilité de se mettre à 60° ou à -60° par rapport à la direction du champ. Cette caractéristique des dendrites fait que globalement on a deux directions de croissance également favorisées.

Il y a deux différences principales entre les zones parallèle et perpendiculaire à la direction du champ: la première est que les interactions dipolaires entre les dendrites sont plutôt répulsives dans la zone parallèle et plutôt attractives dans la zone perpendiculaire. La deuxième est l'angle dont une dendrite doit tourner pour se trouver dans une bonne position (cet angle est de 60° dans la zone parallèle et de 30° dans la zone perpendiculaire). Comme dans la zone perpendiculaire à la direction du champ les dendrites doivent se déplacer moins pour arriver dans la bonne position, les effets du champ magnétique y sont plus forts. Les interactions dipolaires d'attraction sont plus "restrictives" spatialement que celles répulsives donc elles augmentent l'effet d'orientation induit par le champ. Ces deux aspects font que, dans la zone perpendiculaire à la direction du champ magnétique, l'orientation des branches est visible à une échelle plus petite que dans la zone parallèle au champ.

En résumé quand on applique un champ magnétique parallèle, pendant la croissance, on a principalement deux effets. Le premier est l'effet direct qui est d'orienter les dendrites à 60° par rapport à la direction du champ. Le deuxième effet est induit via les interactions dipolaires entre les branches aimantées. Sous l'effet de ces interactions, plusieurs dendrites se mettent ensemble et forment une grosse branche. Dans cette branche chaque dendrite essaye de se mettre dans une direction favorable par rapport au champ, et c'est la compétition entre toutes ces dendrites qui va déterminer la direction de croissance de la branche.

En conclusion générale les effets de champ magnétique dans le cas des arborescences de fer sont très différents si le champ magnétique est appliqué dans une direction normale ou parallèle au plan de croissance.

Les effets d'un champ magnétique normal peuvent être partagés en deux catégories: des effets liés au caractère magnétique des arborescences de fer et des effets liés au mouvement de la solution induit par le champ magnétique. Les effets liés au magnétisme de l'agrégat induisent un changement morphologique à une échelle intermédiaire, entre 1 mm et quelques dizaines de μm . Les effets liés au mouvement de la solution sont différents de ceux induits sur les arborescences de zinc réalisées dans les mêmes conditions, notamment il n'y a pas de spirale dans le cas du fer et le courant augmente en présence du champ magnétique. Des spirales sont induites dans le cas des arborescences de fer pour des vitesses de rotation de la solution beaucoup plus grandes que dans le cas du zinc et cette rigidité est associée au caractère magnétique de l'agrégat et à sa morphologie.

Les effets d'un champ magnétique parallèle au plan de croissance sont liés au caractère magnétique des arborescences de fer. Pour celles qui présentent une morphologie DBM, les effets sont induits par l'interaction directe du champ magnétique avec les branches dendritiques et par l'interaction entre ces branches aimantées. Le résultat en est la sélection de deux directions de croissance symétriques par rapport à la direction du champ et deux directions symétriques par

rapport à la direction perpendiculaire. Cette sélection de directions de croissance conduit à une forme globale rectangulaire de l'agrégat pour des concentrations faibles et à une forme allongée dans la direction perpendiculaire à la direction du champ pour les concentrations grandes. Pour les arborescences présentant une morphologie "sparse" le champ magnétique induit une croissance allongée dans la direction du champ, associée à la minimisation de l'énergie Zeeman pour une structure filiforme composée de grains.

Chapitre V

Etude des arborescences flottantes en utilisant le rayonnement synchrotron (ESRF)

Les études utilisant le rayonnement synchrotron ont été réalisées à un moment où nous ne disposions que des observations optiques et TEM et où donc des observations à échelle intermédiaire étaient nécessaires. Au point de vue morphologie les observations SEM permettant une meilleure caractérisation ont été réalisées plus tard. La question de savoir si le champ magnétique préserve à grande échelle l'ordre cristallin, observé à l'échelle d'une dendrite, se posait et le rayonnement synchrotron semblait le moyen le plus adapté pour ce type d'étude. Dans la suite on va présenter les expériences réalisées et les résultats obtenus, qui fournissent des informations complémentaires sur les arborescences même si elles ne sont pas celles qu'on espérait.

Le rayonnement synchrotron est obtenu à partir d'électrons en mouvement qui sont soumis à des forces générées par des champs magnétiques. Dans un synchrotron les électrons sont tout d'abord accélérés dans un premier anneau puis ils sont injectés dans l'anneau de stockage. Tout autour de l'anneau de stockage se trouvent les "lignes de lumière", chaque ligne ayant sa spécificité. A l'entrée de chaque ligne est disposée la source de rayons X, qui consiste en un système d'aimants disposés alternativement nord-sud et qui génèrent un champ magnétique périodique spatialement. Quand les électrons passent dans ce dispositif, appelé onduleur ou wiggler, des rayons X sont émis à des longueurs d'onde situées dans une bande centrée sur:

$$\lambda = \frac{\lambda_m}{2(1 - v^2/c^2)} \quad (\text{V.I})$$

où λ_m est la période spatiale du champ magnétique dans l'onduleur, v est la vitesse des électrons et c est la vitesse de la lumière.

Les lignes sur lesquelles nous avons fait les expériences, ID21 et ID22 à l'ESRF, ont comme spécificité les observations avec une résolution micrométrique, voir nanométrique sur ID21, résolution tout à fait adaptée à l'étude de nos échantillons.

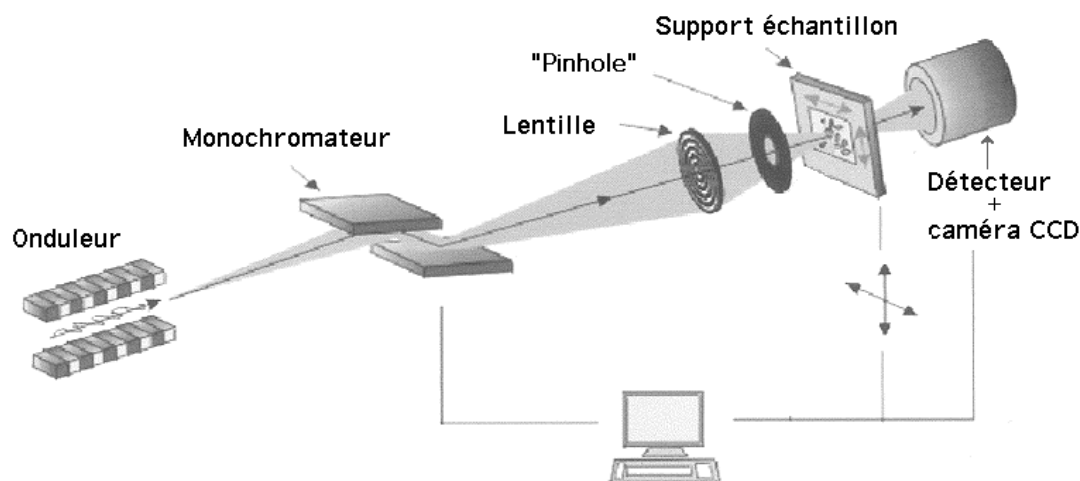


Fig.V.1 Schéma de principe des lignes sur lesquelles nous avons réalisé les expériences

Les principaux éléments de ces lignes sont présentés dans la figure V.1. Le faisceau de rayons X qui sort de l'onduleur est rendu monochromatique par une diffraction de premier ordre ($2d \sin\theta = \lambda$) sur un double cristal de Si (111) pour des énergies entre 2 et 37 KeV (dans nos expériences l'énergie était autour de 7KeV sur ID21 et entre 12 et 25KeV sur ID22). Le faisceau est ensuite focalisé à l'aide de la lentille et du "pinhole". La lentille utilisée dans les expériences de μ -absorption est de type "zone plate" et la lentille utilisée dans l'expérience de μ -diffraction est de type CRL "compound réfractive lenses".

Une lentille de type "zone plate" est représentée par un substrat peu absorbant au RX sur lequel on dépose des bandes circulaires concentriques, habituellement en germanium, plus espacées au centre que vers l'extérieur. La diffraction du premier ordre sur ces cercles donne une focalisation du faisceau d'autant plus grande que la distance entre les cercles extérieurs est petite. Le "pinhole" sert à arrêter les ordres supérieurs de diffraction.

Une lentille de type CRL fonctionne sur le principe de la réflexion totale en raison de l'indice de réfraction pour les rayons X plus grand dans le vide que dans la matière. La différence entre les deux indices étant très petite la réflexion totale ne se produit que pour des angles α petits ($\sin \alpha = n_{\text{matériaux}}/n_{\text{vide}}$). La lentille est constituée d'un barreau composé d'un matériau peu absorbant au RX dans lequel sont réalisés typiquement une centaine des trous disposés linéairement. Le faisceau est focalisé par les réflexions totales successives à travers les trous.

Les rayons X transmis à travers l'échantillon sont ensuite enregistrés à l'aide d'une caméra. Dans les expériences de μ -absorption et μ -diffraction l'image est créée point par point (par balayage) et donc la résolution est donnée par la taille du faisceau. Dans les expériences de μ -imagerie, l'image est obtenue globalement donc la taille du faisceau est assez grande, de l'ordre du mm^2 dans notre cas, et la résolution est donnée par la résolution de la caméra.

V.1 Micro-imagerie

Les expériences de μ -imagerie ont été réalisées sur ID22 dans le but de mieux caractériser la morphologie et d'obtenir des informations préliminaires pour les expériences de μ -diffraction sur les arborescences réalisées sous un champ magnétique plan. De nombreuses observations ont été effectuées pendant la croissance d'arborescences de Fe, Co et Zn. Le grand avantage des rayons X dans notre cas est qu'on a pu obtenir des images pendant la croissance à une résolution de $0.66\text{ }\mu\text{m}$ pour un champ visuel de $680 \times 680\text{ }\mu\text{m}^2$ avec une résolution temporelle de 0.85 s. En optique il n'est pas possible d'obtenir de telles images car les branches étant distribuées dans l'épaisseur de la cellule on ne peut pas avoir des images nettes à cause de la faible profondeur de champ pour les objectifs à fort grossissement (Fig. V.2). Une première information que l'on peut obtenir des images de RX est que les branches sont beaucoup plus fines que ce que laisse penser la microscopie optique. Une deuxième information est que les branches n'évoluent plus derrière le front de croissance, cette observation est en accord avec le modèle de Chazalviel qui dit qu'il n'y a plus d'ions derrière le front de croissance.

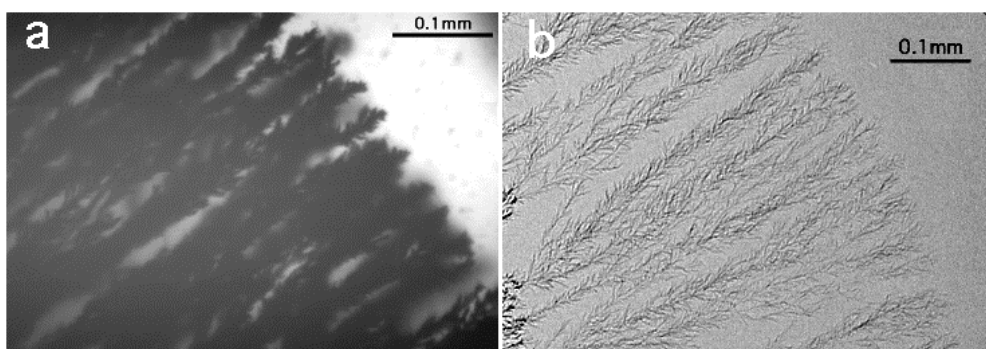


Fig.V.2 Image optique (a) et image obtenue en RX (b) pour deux croissances de fer réalisées dans les mêmes conditions: concentration 0.2 M, tension 11.5 V, épaisseur de la cellule 0.1 mm

Deux termes participent au contraste dans les images. Un premier est le contraste d'absorption qui, exactement comme dans une radiographie médicale, résulte du fait que l'absorption des rayons X est beaucoup plus grande dans les branches que dans la solution qui les entoure. Le deuxième terme est le contraste de phase. Il résulte de la variation de l'indice de réfraction à l'interface entre une branche et la solution. Sur le bord des branches se produit une réflexion totale des rayons X qui arrivent avec le bon angle d'incidence et il en résulte une intensité transmise plus faible du côté branche et plus forte du côté solution électrolytique. Pour que le contraste d'absorption soit maximum il faut que l'échantillon soit le plus proche de la caméra et pour avoir un maximum de contraste de phase il faut que l'échantillon soit le plus loin possible. Dû au faible contraste d'absorption, il a fallu trouver un compromis dans la position de l'échantillon par rapport à la caméra de l'ordre de 80 mm afin d'obtenir la combinaison optimale entre le contraste d'absorption et le contraste de phase.

Les figures V.2 et V.3 montrent l'influence d'un champ normal sur la croissance d'arborescences de fer. Les images mieux résolues obtenues par rayons X permettent de voir dans le détail ces effets, en particulier le caractère plus "sparse" de la morphologie.

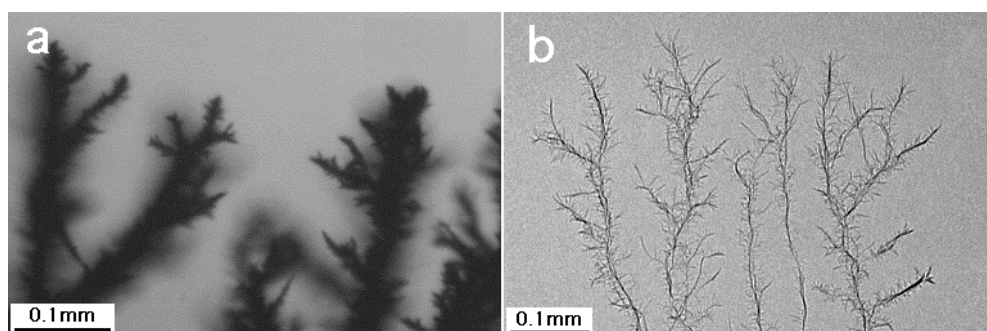


Fig.V.3 Images en microscopie optiques (a) et RX (b) de deux croissances de Fe obtenues dans les mêmes conditions, sous un champ magnétique normal de 0.23T; 0.2M, 11.5V, 0.1mm

La figure V.4 montre un autre exemple de ce que peut apporter la qualité des images mieux résolues en RX qu'en optique. Ces images mettent en évidence un changement de morphologie entre les branches qui poussent avec le front de croissance et celles qui poussent en arrière de ce front, dans des zones marginales de croissance. Les dernières sont plus massives et leur vitesse de croissance est beaucoup plus petite en raison des champs électriques faibles dans ces zones. Un autre fait observé est que les arborescences obtenues pour des fortes concentrations sont mieux contrastées (voir Fig. V.2 et V.4) ce qui indique que les branches sont plus massives, en accord avec les observations SEM réalisées ultérieurement.

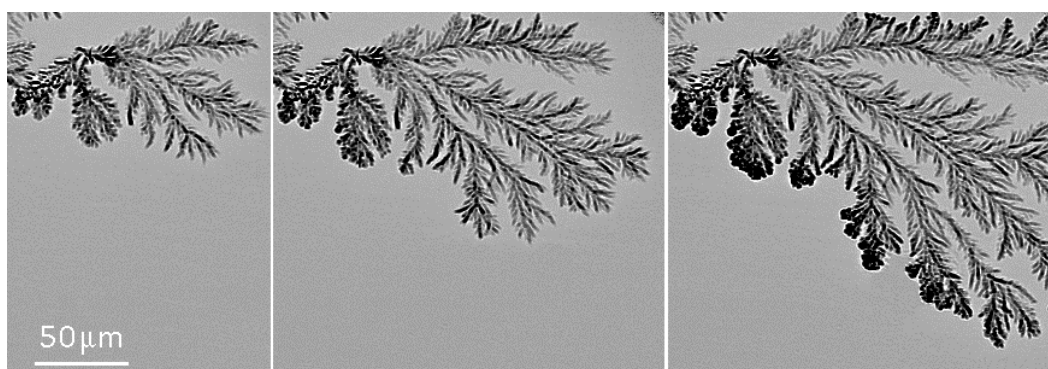


Fig. V.4 Observation RX de l'évolution des branches dans une zone où le champ électrique est écranté; 0.5M, 0.1mm

Les observations sur zinc montrent que les dendrites de zinc sont elles aussi très fines (Fig. V.5) et que ce qui apparaît massif sur les images optiques est en fait très ramifié. Le contraste est meilleur que dans le cas des arbres de fer obtenus pour la même concentration, ce qui suggère que les dendrites de zinc sont plus épaisses, hypothèse confirmée ultérieurement par les observations SEM. C'est dans les observations pendant la croissance des arborescences de zinc sous un champ normal qu'on a vu des branches emportées par la solution, ce qui nous a fait à

penser qu'une possible origine pour la spirale pouvait être l'effet mécanique de la convection du fluide (cf. chapitre III).

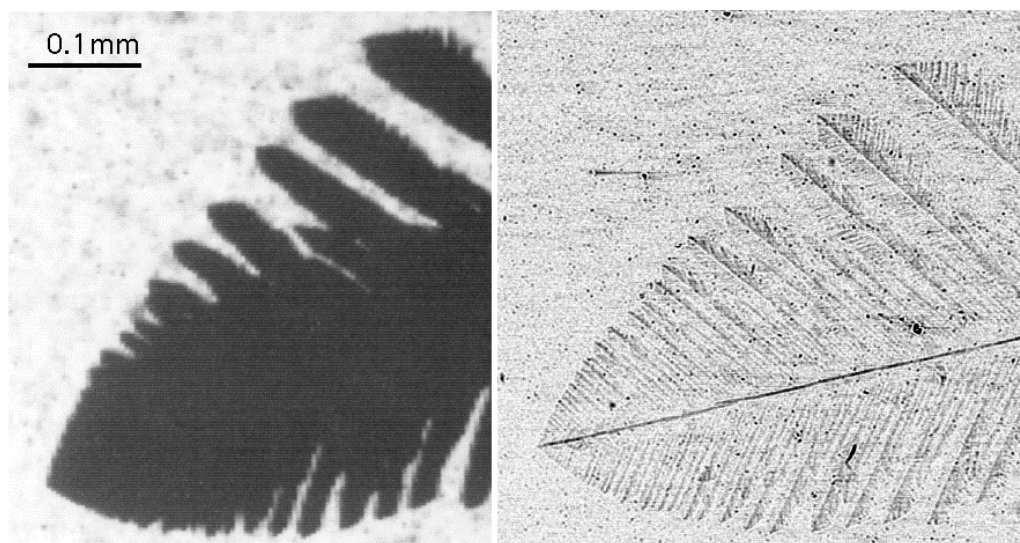


Fig. V.5 Image en microscopie optique à gauche et RX à droite de la même dendrite de zinc: concentration 0.1 M, épaisseur de la cellule 0.1 mm

V.2 Micro diffraction

Le but de ces expériences (réalisées sur ID22) était de caractériser l'ordre cristallin d'arborescences de fer, élaborées sous un champ parallèle au plan de croissance, à différentes échelles de longueur. Les observations TEM ont montré des dendrites monocristallines de quelques micromètres. Le champ magnétique permet-il aux dendrites de rester orientées les unes par rapport aux autres et préserve-t-il ainsi l'ordre cristallin à grande échelle ? La μ -diffraction en divers endroits de l'échantillon devraient permettre de répondre à cette question.

Dans ce cas la configuration expérimentale est similaire à celle des expériences de μ -imagerie, mais en plus de la caméra d'observation de l'échantillon, une deuxième permet d'enregistrer les images de diffractions. Les deux caméras peuvent être positionnées alternativement derrière l'échantillon, très précisément permettant d'avoir ainsi l'image de la zone qui a diffracté. Des zones d'échantillon d'environ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ont été balayées en enregistrant les images de diffraction correspondantes. La taille du faisceau, donc la taille de la zone qui diffracte est de $10 \times 4 \mu\text{m}^2$. L'énergie du faisceau est de 25KeV, ce qui correspond à une longueur d'onde de $0.49 \text{ \AA}$ et l'échantillon est situé à $f=89 \text{ mm}$ de la caméra. Connaissant la distance échantillon-caméra et en mesurant la distance r entre une tache de diffraction et le point d'impact du faisceau direct, on obtient l'angle de diffraction θ par la relation $\text{tg}2\theta = r/f$. Dans le cas du fer aucune tache de diffraction n'a été observée. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les dendrites de fer sont très petites. La figure IV.24 montre qu'une zone de $10 \times 4 \mu\text{m}^2$ contient de nombreuses dendrites très petites et désorientées. L'intensité du faisceau diffracté étant en gros

proportionnelle au volume du cristal au carré [Gui64], elle est trop faible pour pouvoir donner des taches visibles.

Dans le cas du zinc des résultats assez intéressants ont été obtenus. Comme dans le cas du fer nous avons balayé des zones de différentes tailles. Des images de diffraction similaires ont été trouvées entre des points assez éloignés les uns des autres, ce qui indique une certaine corrélation à longue distance (Fig. V.6). De nombreuses taches ont été trouvées qui n'ont pas pu être indexées comme étant du zinc. Principalement des taches à des angles petits de diffraction $d=3.58d_{100}$ qui ont une forte intensité et dont l'intensité varie en fonction de la position du faisceau sur l'échantillon. Pourtant les conditions expérimentales ne nous ont permis de déterminer l'origine de cette taches. Dans la figure V.6 on observe que la même image de diffraction, tournée d'environ 50° , est obtenue d'un côté et de l'autre de l'axe de la dendrite. Cette image est filtrée et ainsi la contribution du substrat, qui donne des anneaux diffus, a été enlevée et seuls sont restées les taches le plus intenses. Les trois taches plus rapprochées du centre sont indexées comme étant les plans (100) du zinc. Le fait que seulement trois taches (100) apparaissent et que les angles entre ces taches soient différents de 120° indique que chaque tache correspond à un cristal différent. Cette affirmation est renforcée par le fait que dans certains clichés on peut avoir seulement une ou deux taches. De nombreuses taches apparaissent sur le même rayon que les trois taches quand le faisceau tombe sur l'axe principal de la dendrite. Dans les observations SEM et TEM on a pu voir que les cristaux de zinc sont au moins dix fois plus grands que ceux de fer, ce qui fait un facteur 100 dans l'intensité du faisceau diffracté. On comprend ainsi que l'absence des taches dans le cas du fer est due à la faible taille des dendrites de fer.

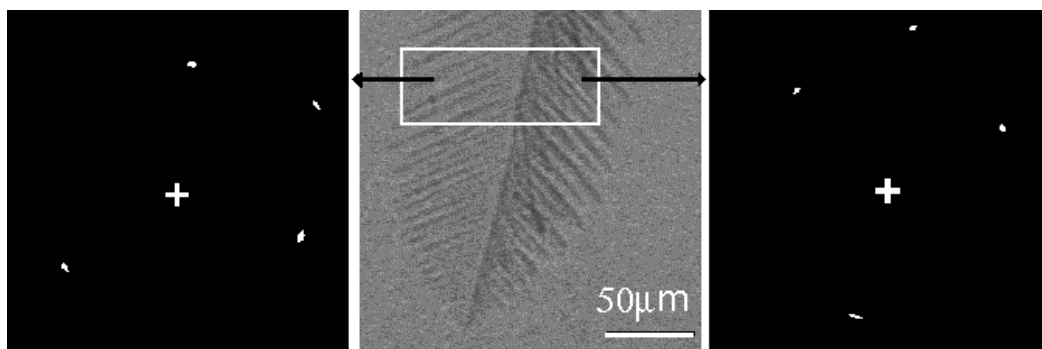


Fig.V.6 Figures de diffraction correspondant aux zones indiquées par les flèches. Le rectangle représente la zone totale qui a été balayée. Dans les clichés de diffraction la croix représente le point d'impact du faisceau direct et les trois taches situées le plus proche du centre correspondent aux plans (100) du zinc.

V.3 Micro-absorption

Dans le but d'avoir des informations sur la distribution de l'aimantation à petite échelle nous avons tenté une expérience de μ -dichroïsme circulaire (" μ -X-MCD") au seuil K du fer, 7.112 KeV, sur la ligne ID21. Quand un faisceau de rayons X d'intensité I_0 traverse un échantillon d'épaisseur x , le faisceau transmis s'exprime: $I = I_0 e^{-\mu x}$, où μ est le coefficient linéaire d'absorption qui dépend de l'énergie du faisceau, du numéro atomique et de la densité du matériau. Quand l'énergie du faisceau a exactement la valeur nécessaire pour extraire des électrons situés sur une couche énergétique, K par exemple, les rayons X sont fortement absorbés et le coefficient d'absorption augmente fortement. Pour un échantillon magnétique cette augmentation est plus au moins importante suivant la polarisation du faisceau et en faisant la différence entre les coefficients d'absorption pour un faisceau polarisé circulairement droite et un faisceau polarisé circulairement gauche, on obtient des informations concernant l'aimantation de l'échantillon. Le signal dichroïque pour le seuil K du fer est environ 10^{-3} du signal d'absorption. Dans notre cas l'absorption étant très faible et le signal dichroïque est trop faible pour pouvoir être détecté.

Le fait d'avoir l'énergie du faisceau fixée au seuil K du fer entraîne un fort contraste d'absorption pour les arborescences de fer. Cet aspect est très intéressant car nous avons pu ainsi estimer leur épaisseur (Fig. V.7 et V.8).

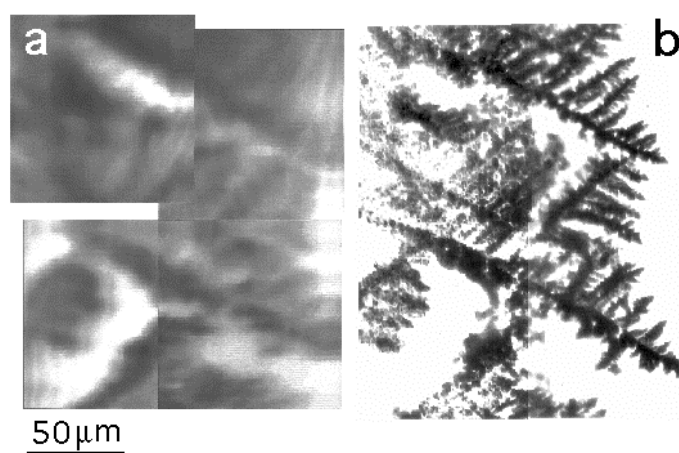


Fig.V.7 Image d'une arborescence de fer élaborée sous un champ magnétique parallèle; a) image par contraste d'absorption au seuil K du fer, b) image optique de la même zone

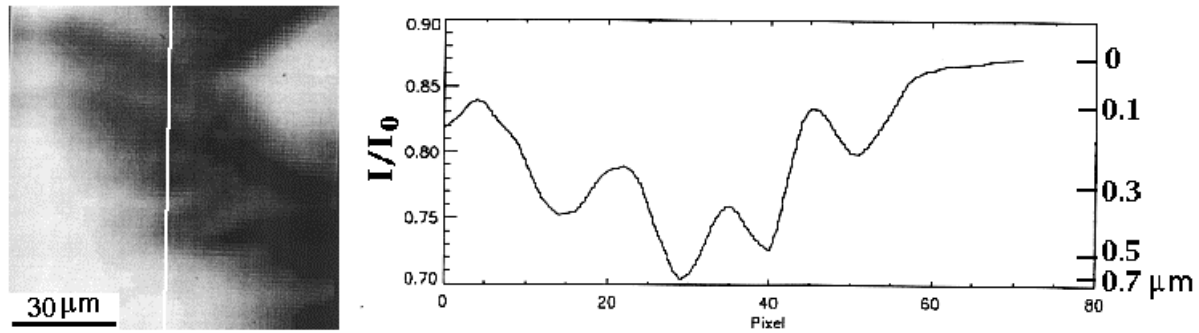


Fig.V.8 Estimation de l'épaisseur pour une arborescence de fer obtenue sous un champ magnétique parallèle. A droite est représenté le profil d'absorption correspondant à la ligne de la figure à gauche. Connaissant le coefficient d'absorption linéaire dans le cas du fer pour cette énergie on obtient l'épaisseur de l'arbre moyennée sur une surface de $5 \mu\text{m}^2$

L'épaisseur des arborescences est estimée à quelques centaines de nm (Fig. V.8) ce qui est en bon accord avec les observations SEM et avec les estimations faites à partir de la charge déposée. Il faut tenir compte du fait que cette épaisseur est une moyenne sur la taille du faisceau qui est d'environ $5 \mu\text{m}^2$. Sur la ligne il est possible d'obtenir des résolutions spatiales bien meilleures, de l'ordre d'une centaine de nm à cette valeur d'énergie, mais dans notre cas l'optique était configurée pour avoir un maximum de stabilité du faisceau. Cette méthode pour estimer les épaisseurs est très adaptée à des échantillons comme les arborescences flottantes, en particulier car elle est possible in situ, pendant la croissance et ne nécessite pas la récupération des échantillons en préalable.

En conclusion l'étude des arborescences à l'aide du rayonnement synchrotron a apporté des informations complémentaires, et notamment concernant l'épaisseur des branches et l'évolution de la croissance derrière le front de croissance.

Chapitre VI

Arborescences adsorbées de fer

Ce chapitre est consacré aux arborescences adsorbées sur un substrat. Une première partie décrit l'élaboration de ces arborescences adsorbées et une deuxième partie présente les morphologies obtenues. Une troisième partie considère les effets d'un champ magnétique sur les arborescences adsorbées. Ces arborescences ont une épaisseur plus fine, ont une morphologie différente et sont constituées de grains à petite échelle. Comme elles sont adsorbées sur le substrat, elles peuvent être récupérées facilement et rincées afin d'éliminer le sel, d'où des observations microscopiques et des mesures magnétiques plus propres.

VI.1 Elaboration

La méthode d'élaboration a été développée par Fleury et al. [Fle96a], [Fle96b]. Pour constituer la cellule (Fig. VI.1) on utilise deux lames de verre de microscope (38mm x 26mm) préparées de la façon suivante: elles sont d'abord lavées en suivant une procédure utilisée habituellement pour le nettoyage des substrats préparés pour des dépôts. Les lames de verre sont mises dans un support circulaire, de telle façon qu'elle ne se touchent pas. On trempe ensuite le support dans une solution de savon TDF4 (5%) et d'eau dé-ionisée et l'ensemble est mis dans une cuve à ultrasons pendant 5 minutes. L'étape suivante est le rinçage abondant des lames de verre, toujours sur le support, avec de l'eau dé-ionisée. On trempe ensuite le support dans l'alcool éthylique et on remet l'ensemble dans la cuve à ultrasons pendant 5 minutes. Enfin, on retire les lames de verre du support, qui lui reste immergé dans l'alcool, et on les sèche sous un jet d'argon sec. Pour les croissances faites sur Kapton, on colle avec du scotch double face une feuille de Kapton d'épaisseur 125 μm , sur une des plaques et on fait le même nettoyage.

Une fois les lames de verre lavées, on dépose sur l'une d'elles, par évaporation sous vide secondaire, deux électrodes en or, d'épaisseur environ 300 Å et espacées de 2 cm. Entre les deux électrodes on dépose ensuite une couche fine d'or, d'épaisseur comprise entre 16 et 20 Å (c'est sur le Kapton qu'on dépose les électrodes et la couche fine d'or, dans le cas des croissances réalisées sur Kapton). L'épaisseur maximale de cette couche est donnée par le fait qu'elle ne doit pas être conductrice pour ne pas court-circuiter les deux électrodes. Il faut préciser que les valeurs d'épaisseur indiquées pour les électrodes et la couche d'or sont des valeurs données par le quartz situé dans la chambre de dépôt. Il n'a pas été étalonné très précisément donc il y a une certaine incertitude dans les valeurs indiquées, mais ce n'est pas trop important dans notre cas. La

couche se présente sous la forme d'un ensemble d'îlots d'or qui ne sont pas en contact entre eux (Fig. VI.2).

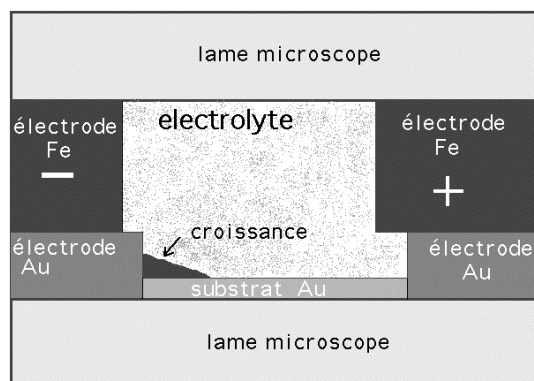


Fig.VI.1 Schéma de la cellule d'électrodéposition pour les arborescences adsorbées (les échelles ne sont pas respectées); l'épaisseur de l'électrode en or est 300 Å, celle du substrat d'or est entre 15 et 20 Å, et celle de la cellule est typiquement 20 µm.

A partir de la lame sur laquelle on a déposé les électrodes et la couche fine d'or, une lame sans dépôt et deux feuilles métalliques de 20 à 100 µm d'épaisseur, on réalise un "sandwich" comme représenté dans la figure VI.1. En pratique nous avons réalisé des cellules de 20, 25, 100 200 µm, celles de 20 µm étant le plus souvent utilisées. Les feuilles métalliques définissent l'épaisseur de la cellule, et donc du réservoir de l'électrolyte, mais servent également à établir les contacts électriques pour pouvoir appliquer la tension ou le courant entre les deux électrodes. La feuille de métal qui joue le rôle de la cathode est placée en retrait du plot d'or, de manière à favoriser le démarrage de la croissance sur le plot d'or, dans le fond de la cellule, alors que la feuille de métal jouant le rôle d'anode, qui va donc se dissoudre pendant la croissance pour assurer la neutralité de la solution, est placée en avant du plot d'or. Les feuilles de métal sont en fer ou cuivre, les feuilles en Cu sont indispensables pour l'étude des effets d'un champ magnétique sur la croissance car les feuilles de fer posent des problèmes techniques et peuvent perturber le champ magnétique au niveau de la croissance. La longueur de la cellule est d'environ 2 cm et sa largeur est égale à la largeur des lames de verre, c'est-à-dire 2.6 cm.

Nous avons également réalisé une version circulaire de la cellule. Dans ce cas, la cellule est similaire à la cellule circulaire pour les arborescences flottantes avec la différence qu'on dépose une cathode en or de diamètre 1.5 et 2 mm et la couche fine d'or sur la plaque située en bas. Comme dans le cas de la cellule à électrodes parallèles, on peut modifier l'épaisseur de la cellule en utilisant des feuilles métalliques d'épaisseurs différentes.

Dans un premier temps nous avons fait des croissances en géométrie parallèle (cathode lisse) sur des substrats en verre. Le démarrage de la croissance à partir d'une cathode lisse est assez aléatoire et peut prendre beaucoup de temps (de 1/2 à 2 heures). La plupart du temps une arborescence apparaît dans un point et se développe ensuite très vite aux dépens des autres,

surtout pour des grands courants imposés. Pour éviter ces aspects nous avons réalisé une grande partie des croissances dans une géométrie demi-circulaire (voir chapitre II), ainsi une seule arborescence commence à pousser et le temps de démarrage est réduit à quelques minutes au maximum. Dans cette géométrie, nous avons fait des croissances à courant constant ou à tension constante sans observer de différence morphologique entre les agrégats obtenus. La surface des zones actives (zones où il y a un dépôt) pour les arborescences adsorbées évolue dans le temps ce qui fait qu'on ne peut pas atteindre un état stationnaire similaire aux croissances DBM en courant constant et géométrie parallèle, où la surface globale du dépôt ne change pas dans le temps.

Le substrat de verre pose des problèmes pour les mesures magnétiques car le verre contient des impuretés magnétiques dont les contributions magnétiques sont assez importantes surtout aux basses températures. Afin d'avoir des substrats "propres" du point de vue magnétique nous avons essayé, dans un premier temps, des substrats en silicium. A quelques exceptions près, nous n'avons pas réussi à obtenir d'arborescences sur le silicium, mais la raison n'en est pas bien claire. Après l'application de la tension, le courant montait très vite à une valeur assez grande mais sans provoquer de dépôt. Soit le substrat de silicium n'était pas suffisamment isolant, soit le dépôt d'or sur silicium est formé de grains plus connectés, permettant le passage du courant. Cette deuxième hypothèse est soutenue par le fait que le courant monte très vite après l'application de la tension, donc de petites croissances peuvent connecter les plots et diminuer ainsi la résistance du substrat. Des observations AFM de la structure de la couche d'or sur silicium pourraient peut être clarifier ce point.

Finalement nous avons fait des croissances sur des substrats en Kapton qui, en plus d'être propres, présentent des avantages évidents concernant la récupération des arborescences (on peut couper tout simplement le morceau d'agrégat qui nous intéresse, ce qui n'est pas possible avec le verre et le silicium). L'épaisseur de la couche d'or déposée est un paramètre susceptible d'introduire nous avons donc fixé cette épaisseur à 20 Å.

En ce qui concerne la concentration, des solutions 0.06 M et 0.1 M ont été utilisées la plupart du temps. Quelques croissances à partir des solutions 0.5 M ont été également faites. Les croissances réalisées sur verre l'ont été en courant constant, pour des courants plus petits que 100 μ A et en tension constante pour des courants plus grands que cette valeur, en raison de la puissance de la source de courant disponible. Dans la suite on indiquera la valeur du courant initial pour ces croissances. Le dégagement d'hydrogène pose des problèmes, surtout pour les faibles courants, quand le dégagement d'hydrogène inhibe la nucléation des branches. Pour les courants forts les croissances semblent mieux "marcher", mais des courants trop forts conduisent à une dissolution de l'agrégat.

VI.2 Morphologies obtenues

VI.2.1 Arborescences adsorbées sur verre

Comme on l'a déjà dit, ces croissances ont été réalisées en géométrie parallèle. Sur verre, le dépôt d'or est composé des petits grains groupés en îlots d'une hauteur moyenne d'environ 30 nm et non connectés entre eux (Fig. VI.2).

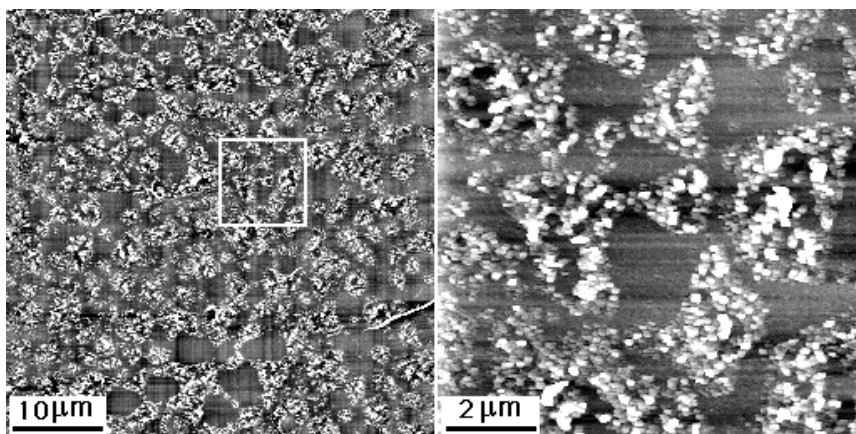


Fig. VI.2 Observation AFM d'un dépôt d'or sur verre. L'épaisseur du dépôt est de 20 Å

La morphologie des arborescences obtenues pour des courants petits, 90 μA, est "space filling" (d'après la dénomination introduite dans la référence [Fle96b]), c'est à dire que l'agrégat a une forte tendance à remplir l'espace (voir Fig. VI.3 a).

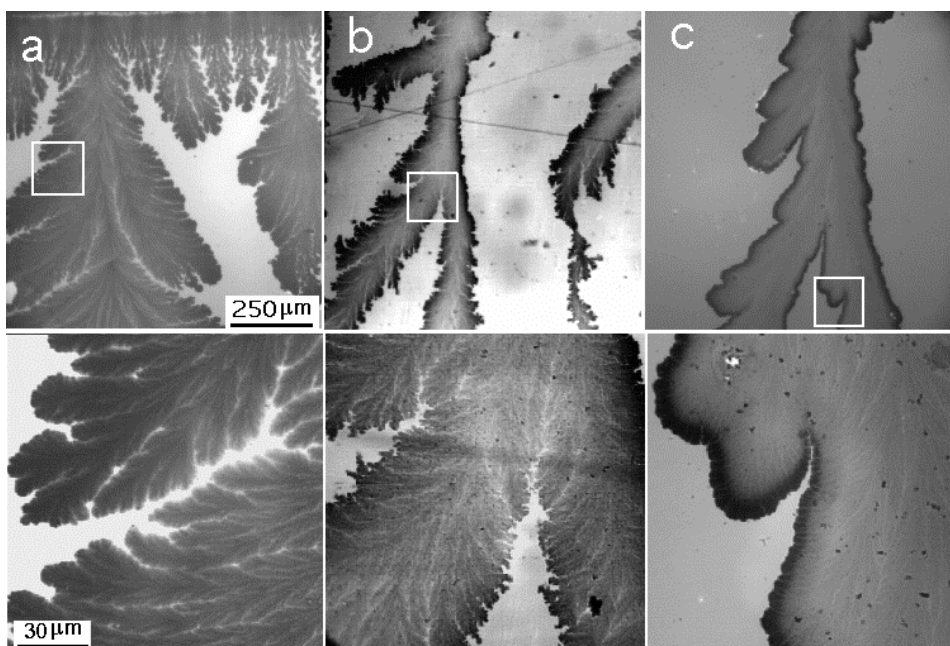


Fig. VI. 3 Arborescences adsorbées de fer obtenues pour différentes valeurs du courant a) courant constant 90 μA, b) tension constante, courant initial 400 μA, c) tension constante, courant initial 1mA; les images du bas sont des agrandissements des zones marquées dans les images du haut.

L'agrégat est constitué de branches qui partent de deux côtés et qui à leur tour sont constituées de branches similaires. On peut dire que l'agrégat est fractal sur trois générations, car si on fait un zoom la même structure est retrouvée. Quand le courant augmente, les arborescences s'allongent dans la direction du champ électrique et les branches deviennent de plus en plus denses, conduisant à une structure "compacte" pour un courant initial de 1mA (Fig. VI.3).

Les arborescences adsorbées sont constituées de grains à petite échelle (Fig. VI.4), ce qui est une différence majeure par rapport aux arborescences flottantes qui elles sont constituées de dendrites à petite échelle. Dans le cas des arborescences adsorbées de cuivre, Fleury et al. ont observé une diminution de la taille des grains avec l'augmentation du courant [Fle96a], [Fle97]. Contrairement à ces observations nous n'avons pas remarqué une différence dans la taille de grains en fonction du courant. Ce fait pourrait s'expliquer par le fait que les densités de courant imposées dans notre cas sont de 2 à 50 fois plus grandes que la densité maximale imposée par Fleury [Fle97].

Dans une même croissance il peut exister des zones où les grains sont beaucoup plus gros que la moyenne (Fig. VI.4). Ces zones sont situées en général sur les bords des grandes branches disposées vers l'arrière de l'agrégat, loin des zones très actives de la croissance. En raison de la morphologie des arborescences adsorbées, on peut trouver vers l'arrière de l'agrégat des zones où il y a encore des ions mais où le champ électrique est beaucoup plus petit que dans les zones situées au bout de la croissance. Dans ces zones on va avoir une croissance avec des gros grains, comme dans une croissance en courants imposé faible. Ce type de croissance dans des zones situées en arrière est également observé dans le cas de croissances dendritiques de zinc (Fig. III. 22) et dans le cas de croissances de fer, globalement DBM, mais où le champ électrique est faible dans certaines zones (Fig. V.5).

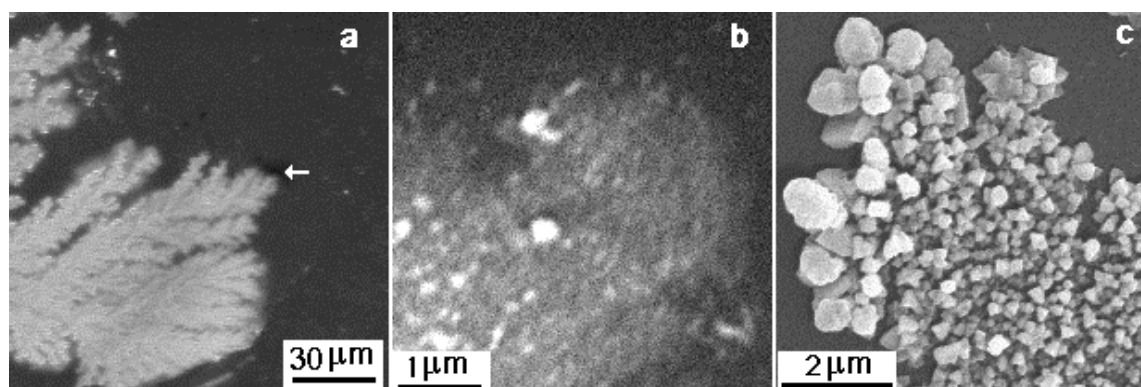


Fig. VI.4 Observations SEM d'une arborescence de fer adsorbée sur verre: a) observation au bout de la croissance. b) agrandissement de la zone indiqué par la flèche, les grains sont tellement fins qu'on ne peut pas les distinguer clairement. c) observation sur une branche située vers l'arrière de la croissance; courant 400 μ A, épaisseur 20 μ m

VI.2.2 Arborescences adsorbées sur Kapton

Le dépôt d'or sur Kapton est différent de celui sur verre (Fig. VI.5). Le Kapton lui même a une certaine rugosité et les observations AFM sensibles uniquement à l'état de la surface ne permettent pas de distinguer le dépôt d'or du Kapton mais globalement la couche d'or sur Kapton donne une surface plus plate et constituée de grains plus que sur verre.

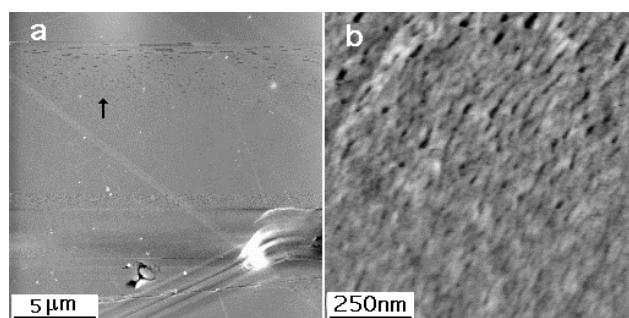


Fig.VI.5 Observations AFM d'un dépôt d'or d'épaisseur 20 Å déposé sur Kapton. b) agrandissement de la zone indique par la flèche dans la figure a

Pour les arborescences réalisées sur Kapton, on retrouve les morphologies observées sur verre, c'est à dire "space filling", pour des courants imposés petits (Fig. VI.6) et "compacte" pour des courants imposés grands. Une étude systématique en fonction du courant n'a pas été faite. Même si il y a une grande différence entre les substrats de d'or sur verre et sur Kapton les morphologies obtenues sont en gros les mêmes, le substrat d'or ne joue donc pas un rôle très important dans la morphologie macroscopique. Nous avons porté plus d'attention aux arborescences présentant une morphologie "space filling" car cette morphologie semblait potentiellement plus intéressante du point de vue des propriétés magnétiques.

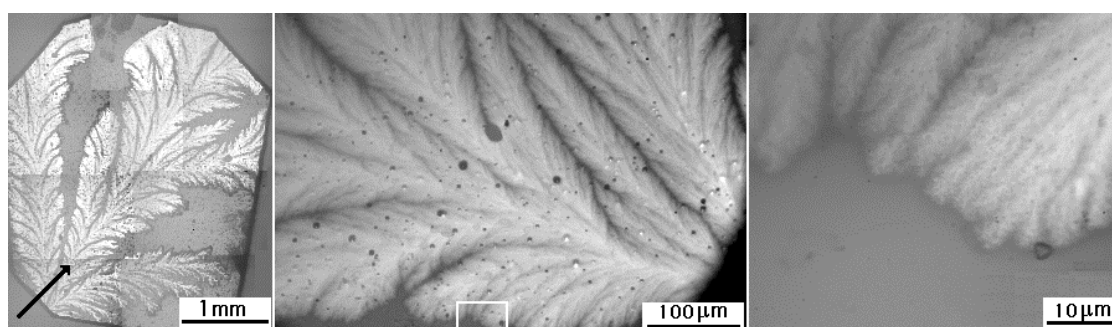


Fig.VI.6 Observations optiques, à différentes échelles, d'une arborescence adsorbée sur Kapton, présentant une morphologie "space filling"; cellule demi-circulaire, tension constante 5V (courant initial 61 µA), épaisseur de la cellule 20 µm

Les arborescences adsorbées sur Kapton sont constituées également des grain, mais la taille de ces grains est plus petite que dans le cas des arborescences sur verre. Des observations AFM nous ont permis de voir la structure interne des arborescences adsorbées sur Kapton. Pour une croissance réalisée en imposant un courant de 65 µA, une structure en branches est observée

dans les zones situées au début de la croissance et des zones compactes plates sont observées dans les zones situées vers la fin de la croissance (Fig.VI.7). La taille moyenne des grains est environ 40 nm dans la zone plate et autour de 60 nm dans la zone avec des branches. L'épaisseur estimée à partir des observations AFM est environ 20 nm, en bon accord avec les estimations à partir de mesures magnétiques (de 17 à 20 nm). Ces observations montrent que les grains sont aplatis.

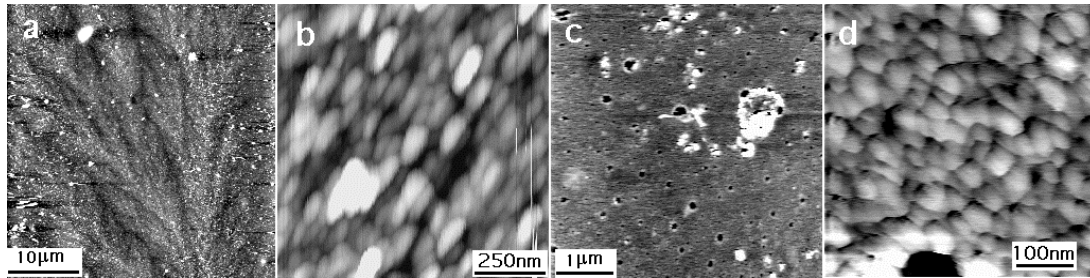


Fig. VI.7 Observations AFM d'une arborescence adsorbée sur Kapton: a) zone située vers l'arrière de la croissance, c) zone située au bout de la croissance.; b et d sont des agrandissements des zones situées en a et c; cellule demi-circulaire, courant imposé de 65 µA, épaisseur de la cellule 20 µm

VI.2.3 Considérations sur la morphologie

Un modèle de croissance des arborescences adsorbées a été proposé par Fleury, pour les croissances adsorbées [Fle97]. Il reprend les résultats du modèle de Chazalviel concernant l'apparition de la zone chargée devant le front de croissance et la vitesse d'avancement de l'agrégat. L'ingrédient de base de modèle est l'existence d'un champ électrique seuil nécessaire pour la nucléation d'un grain. Dans une géométrie parallèle et courant constant, la vitesse de récession des anions est constante et la vitesse de croissance d'un grain, à un moment donné, s'exprime:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{const}{R^2} \quad (VI.1)$$

Cette relation exprime le fait que, en courant constant le volume déposé est constant ce qui implique une variation du rayon du grain inverse proportionnelle à sa surface.

En raison de la récession des anions, le champ électrique devant le front de l'agrégat augmente linéairement. Quand le champ électrique atteint une valeur seuil, des grains sont nucléés et le champ diminue. La vitesse de croissance de grains diminue avec leur rayon et, comme la vitesse de récession des anions est constante, la zone chargée commence à s'élargir et le champ électrique augmente de nouveau. Quand le champ électrique atteint de nouveau la valeur seuil, des grains sont de nouveau nucléés etc. Etant donné que la vitesse moyenne d'avancement du grain doit être égale à la vitesse de récession des anions qui s'exprime comme

$u_a E_0$, le rayon du grain, la période de nucléation et le champ électrique dans la zone neutre sont liés par la relation:

$$\frac{R_{\text{grain}}}{T} = u_a E_0 \quad (\text{VI.2})$$

où E_0 est le champ électrique existant dans la zone neutre, u_a est la mobilité des anions.

Les relations VI.1 , VI.2 et la valeur du champ de nucléation fixent la taille des grains. On comprend ainsi que pour une même valeur du courant imposé, les grains sont d'autant plus petits que le champ de nucléation est petit car ce champ est atteint plus vite. Pour un champ de nucléation donné, les grains sont d'autant plus petits que la vitesse de récession des anions est grande (le courant est grande) car le champ seuil est atteint plus vite. Ce modèle est en relatif bon accord avec les croissances adsorbées de Cu, ou une diminution de la taille des grains lorsque le courant imposé augmente est observée [Fle97].

En ce qui concerne les arborescences adsorbées que nous avons réalisées la croissance est un peu différente. Au microscope optique en réflexion on observe que certaines sont très réfléchissantes, certaines ont une sorte de "squelette" noir (Fig. VI.8) et certaines sont complètement noires. Pour les arborescences réalisées sur verre, le squelette noir est présent même pour les faibles courants imposés et la croissance est complètement noire pour des courants imposés grands. Sur Kapton, les arborescences sont complètement réfléchissantes pour les faibles courants, le squelette noir apparaît pour des courants plus grands que dans le cas de croissances sur verre et l'arborescence est complètement noire pour des courants imposés grands. La concentration et l'épaisseur ont tendance d'augmenter cette partie noire. Globalement les arborescences sur Kapton sont équivalentes aux arborescences sur verre obtenues pour des courants imposés plus petits.

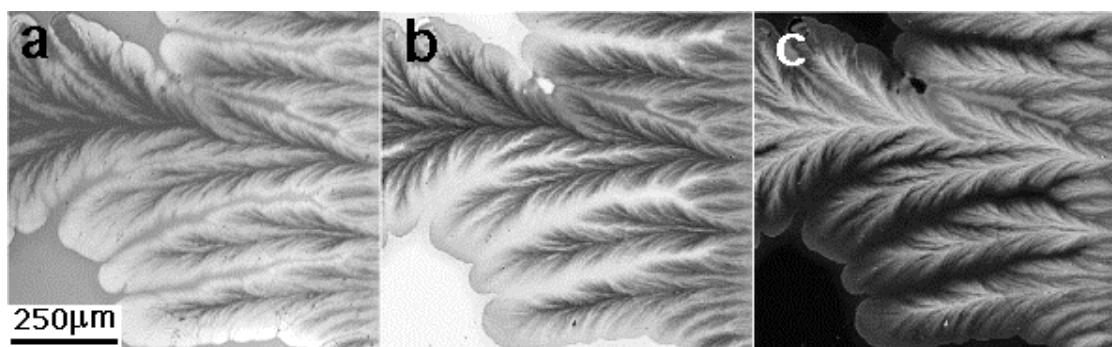


Fig. VI.8 a) observations en microscopie optique d'une arborescence sur verre, c) observations SEM de la même zone, b) image en négatif de l'image c

En regardant sous microscope optique des croissances réalisées dans des conditions où l'agrégat obtenu est entièrement noir, on a pu observer que la croissance se fait en deux étapes: au début une zone réfléchissante pousse et très vite cette zone noircit. Dans un premier temps

nous avons pensé à une possible oxydation de l'agrégat, mais cela ne peut pas expliquer l'existence du squelette et l'évolution avec le courant. Les observations SEM nous ont permis de voir que dans la zone qui apparaisse noire dans les observations optiques la surface est plus rugueuse (Fig. VI.8), car pour les observations SEM une surface apparaît d'autant plus lumineuse qu'elle est rugueuse, alors qu'optiquement la lumière est d'avantage diffusée.

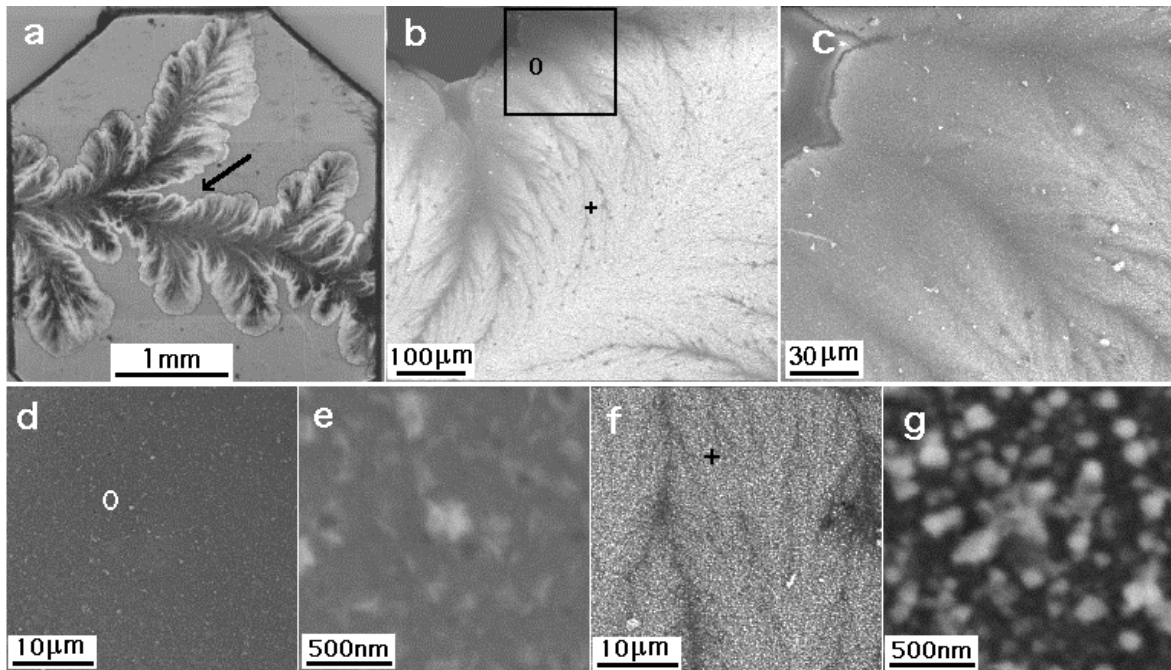


Fig. VI.9 Observation de deux couches sur une arborescence adsorbée sur Kapton. La figure a) montre l'image en microscopie optique par réflexion de l'agrégat. Les images de b) à g) représentent les observations SEM faites dans la zone indiquée par la flèche dans la figure a). Les figures d) et f) sont des agrandissements des zones marquées avec 0 et + dans la figure b). Les figures e) et g) sont des agrandissements des zones marquées avec 0 et + en d) et f). La figure c) représente l'agrandissement de la zone marquée par un rectangle dans la figure b); croissance réalisée en géométrie circulaire, tension appliqué 15V, épaisseur de la cellule 25 µm

Donc dans la zone noire des observations optiques, les grains sont plus gros et la surface est plus rugueuse que dans la zone réfléchissante (Fig. VI.9). Ces gros grains forment des branches d'autant plus denses que le courant est grand. On observe dans les figures VI.8 et VI.9 que la structure en branche semble se construire sur un tapis dont la structuration en branches est faite à une échelle bien plus grande. La zone réfléchissante est une sorte de couche très plate et seules les observations AFM permettent d'y voir les grains (Fig. VI.7 a et b). Les arborescences obtenues sur Kapton qui présentent une morphologie "space filling" sont complètement réfléchissantes, mais des structures en branches assez fines peuvent être observée (voir Fig. VI.6 et VI.7). Ces observations montrent qu'en augmentant le courant imposé, une deuxième couche de grains apparaît, couche d'autant plus étendue que le courant est grand.

On peut comprendre cette croissance en "double couche" si on reprend le modèle de Fleury. La taille des grains diminue lorsque le courant augmente, mais le volume déposé par unité de temps augmente ce qui veut dire que le nombre des grains doit augmenter. Les agrégats

dans ces conditions étant de plus "moins space filling", c'est à dire recouvrant moins de surface il est nécessaire que les grains se répartissent en deux couches.

En conclusion, quand on augmente le courant imposé, on a tendance à développer une croissance 3D. Il est fort probable que cette tendance existe également pour les arborescences complètement réfléchissantes, mais dans ce cas l'effet est plus faible, les grains sont plus petits que la longueur d'onde de la lumière et les arborescences restent réfléchissantes. Des clarifications sur le processus de croissance des arborescences adsorbées restent néanmoins à apporter: pourquoi la deuxième couche se construit elle en retard par rapport à la première, pourquoi les structurations en branches de deux couches sont-elles de tailles très différentes. En effet, la première couche de grains est structurée en branches très larges, de l'ordre de la centaine de μm (Fig. VI.9.a et VI.8.a) et la deuxième est structurée en branches plus fines d'une dizaine de μm (Fig.VI.9.b).

VI.3 Effets d'un champ magnétique

On a vu dans les chapitres III et IV que dans le cas des arborescences flottantes un champ magnétique a des effets importants sur la morphologie et sur l'évolution du courant pendant la croissance. On se demande naturellement si un champ magnétique a des effets sur les arborescences adsorbées. Nous avons réalisé des croissances sous un champ magnétique normal de 1.2 T et un sous champ magnétique parallèle de 0.23 T. Les croissances sous un champ normal ont été réalisées dans des cellules épaisses (200 μm) donc dans des conditions où les effets du champ sont forts dans le cas des arborescences flottantes.

Les arborescences adsorbées présentent une différence importante par rapport aux arborescences flottantes qui est qu'elles sont insensibles aux effets mécaniques de la solution car elles sont solidaires du substrat. Les seuls effets du champ qu'on devrait observer sont donc ceux qui ne sont pas liés à ces effets mécaniques (voir III.1). En fait dans la gamme des paramètres que nous avons sondé, nous n'avons pas observé d'effets du champ sur la morphologie. Si de tels effets existent, ils sont faibles et noyés par les variations morphologiques qui existent sans appliquer de champ magnétique. Pour l'instant, l'absence d'effet du champ sur les arborescences adsorbées renforce l'idée que le champ magnétique agit, dans le cas des arborescences flottantes, sur des branches déjà formées. L'étude de la variation de courant pendant la croissance en fonction du champ pourrait être une sonde plus sensible des effets de champ.

Comme on l'a vu les arborescences adsorbées présentent une morphologie très différente de celle des arborescences flottantes. En comparant leurs propriétés magnétiques, on peut étudier l'influence de la morphologie sur le magnétisme. Les arborescences adsorbées sont de plus robustes, manipulables et plus "propres", rendant les mesures magnétiques plus précises. Enfin elles sont plus "plates" que les flottantes permettant des observations complémentaires telles que

MFm. Nous avons donc réalisées des mesures magnétiques sur les deux types de morphologie et les propriétés magnétiques des arborescences flottantes et adsorbées sont présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre VII

Propriétés magnétiques des arborescences de fer

Ce chapitre présente nos mesures des propriétés magnétiques des arborescences de fer flottantes et adsorbées. Une première partie décrit et analyse les isothermes de l'aimantation d'arborescences flottantes sous des champs magnétiques normal et parallèle. L'influence sur ces isothermes des paramètres de croissance tel que la tension ou les champs magnétiques est également étudiée. Les arborescences adsorbées sont considérées dans une deuxième partie où sont de nouveau décrites et analysées les isothermes de l'aimantation sous champs magnétiques normal et parallèle, mesurées sur des croissances sur différents substrats. Ces mesures ont été complétées par des observations MFM.

VII.1 Propriétés magnétiques des arborescences flottantes

Les propriétés magnétiques des arborescences flottantes de fer et de cobalt ont été étudiées auparavant par Bodea [Bod00], [Bod01]. Dans ces études il est montré que les propriétés magnétiques dépendent de la morphologie. Les arborescences présentant une morphologie de type DBM ont un comportement de type "grains fins", avec une coercivité assez importante dont l'origine est attribuée à l'anisotropie de forme. Les arborescences présentant une morphologie ramifiée ont un comportement proche de celui du fer massif, avec une faible coercivité et une faible rémanence. Une analyse des isothermes de l'aimantation et des mesures de thermorémanence (ZFC-FC) ont conduit à admettre l'existence de grains superparamagnétiques avec une distribution de tailles, mais l'existence d'un comportement type "verre de spins" est également suggéré.

Ces analyses présentent un certain degré d'incertitude et cela en raison de contributions magnétiques parasites. Celles-ci sont liées à la récupération des arborescences flottantes, qui étaient récupérées sur des plaques en verre et ensuite couvertes avec du vernis. Les isothermes de l'aimantation ont été mesurées sur des zones assez petites de croissance, celles qui ont pu être récupérées sans endommagement, ce qui posait des problèmes de sensibilité. Les contributions parasites ont rendu impossible une analyse en champs forts et pour des températures en dessous de 25K. Ainsi, des valeurs comme l'aimantation à la saturation, l'aimantation rémanente, la variation de l'aimantation spontanée avec la température n'ont pas pu être déterminées expérimentalement.

VII.1.1 Contributions magnétiques parasites

Comme on l'a vu dans le paragraphe IV.1.1, nous avons développé une méthode qui a permis de récupérer des arborescences flottantes entières, avec peu d'endommagement et en diminuant beaucoup la quantité du sel qui se dépose après l'évaporation de la solution. Ces arborescences ont été récupérées sur du Kapton (qui est un substrat beaucoup plus propre que le verre, de point de vue des impuretés magnétiques) et ensuite couvertes par une fine couche d'or afin de les protéger contre l'oxydation. Pour éviter que des morceaux d'arborescence ne tombent pendant les mesures, nous mettons un film en plastique autour de l'échantillon. Pour faire les mesures magnétiques des supports habituels en plastiques sont utilisés. Si le signal de l'échantillon est faible, les signaux parasites du film et du support deviennent gênants. Afin d'améliorer les mesures magnétiques nous avons fait, en général, des mesures sur des arborescences assez grandes et fréquemment sur des échantillons composés de plusieurs arborescences.

Les contributions parasites qui ne viennent pas de l'arborescence sont données par: la pièce en Kapton, le film en plastique, le support en plastique et le sel. Pour une arborescence réalisée sur toute la pièce en Kapton ($10 \times 10 \text{ mm}^2$), l'aimantation totale mesurée, arborescence plus contributions extérieures, est environ 1.5×10^{-2} emu à 5T.

Plusieurs pièces de Kapton, sans arborescence, enveloppées de plastique, ont été mesurées. Le signal est en gros diamagnétique et la plus grande valeur trouvée à 5T est un peu plus petite que -4×10^{-4} emu, c'est à dire 2.6 % de la valeur totale de l'aimantation avec l'arborescence.

Le sel qui se dépose sur l'arborescence est le sulfate de fer dont la forme hydratée, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, est la plus stable. A cette forme de sulfate est attribué un comportement ferrimagnétique à basse température et paramagnétique à hautes températures, dont la susceptibilité à 5K est 1.8×10^{-3} emu/g et à 300K est 3.6×10^{-4} emu/g [Lan62]. En supposant que tout le sel existant au début de la croissance dans la solution au dessus de l'arborescence se dépose sur celle-ci (cette quantité est largement exagéré car pendant la croissance les ions sont consommés et on a vu dans le chapitre I que la concentration est supposé nulle derrière le front de croissance), la contribution du sel à 5K et 5T serrait de 7.5×10^{-4} emu, donc 5 % de la valeur totale. En réalité cette contribution est beaucoup plus petite. En conclusion les contributions du sel et du substrat sont très faibles, elles sont de signes opposés et peuvent être négligées dans le cas des croissances qui couvrent en totalité la pièce en Kapton. Cette affirmation est en parfait accord avec les isothermes d'aimantation faites à différentes températures, que nous allons présenter.

On a donc montré que le signal mesuré est le signal de l'arborescence, il reste encore à prendre en compte la contribution de possibles oxydes à l'aimantation. Pendant la croissance

l'arborescence ne s'oxyde pas en raison de son potentiel négatif (le phénomène est connu sous le nom de protection cathodique). L'arborescence est par contre susceptible de s'oxyder dans le temps qui s'écoule entre la fin de la croissance et la réalisation du dépôt d'or. Ce temps inférieur à 30 minutes et seule les premières 5 minutes sont critiques, temps nécessaire pour apporter l'échantillon dans la chambre de dépôt et faire un vide primaire. Dans les minutes qui suivent, l'échantillon est sous vide et il n'y a pratiquement pas d'oxydation. Avec le fer les oxydes possibles sont: FeO (antiferromagnétique: $T_N=198\text{K}$, $\chi_g < 1 \times 10^{-4}$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (antiferromagnétique: $T_N=958\text{K}$, $\chi_g < 0.25 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ferrimagnétique $M_0=65 \text{ emu/g}$) [Lan70], Fe_3O_4 (ferrimagnétique: $T_C=858\text{K}$). Etant donné que la quantité de ces oxydes est proportionnelle à la masse totale de l'arborescence et comme ils ont une susceptibilité, en tout cas en ce qui concerne les oxydes antiferromagnétiques, très faible par rapport à celle du fer, la contribution magnétique de ces oxydes est très faible. Cependant il faut prendre garde à une éventuelle pollution par le ferrimagnétisme de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de Fe_3O_4 .

VII.1.2 Propriétés générales

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des arborescences flottantes réalisées à partir de solutions 0.06 M et présentant une morphologie DBM. Les mesures ont été faites en grande partie à l'aide d'un magnétomètre à extraction (voir le paragraphe II. 3.1). L'avantage de ce magnétomètre est qu'il est possible d'appliquer des champs de $\pm 10\text{T}$. Son inconvénient est qu'il n'a pas une grande sensibilité de mesure. Aussi pour chaque échantillon mesuré cinq croissances ont été réalisées dans des conditions similaires afin d'avoir une bonne statistique.

En premier lieu nous avons mesuré des arborescences obtenues pour une tension appliquée de 5V. Les cycles d'aimantation $M(H)$ mesurés à 300K sont montrés dans la figure VII.1. Une coercivité assez importante est mise en évidence, $\mu_0 H_c$ vaut 38 mT à 300 K et 66 mT à 5 K. L'aimantation est saturée entre 2 et 3 T (Fig. VII.1.a) et l'aimantation rémanente est de $0.2 M_s$ à 300 K et de $0.28 M_s$ à 5 K. En regardant seulement le cycle réalisé à 300 K on peut se demander si cette saturation n'est pas en réalité une compensation entre un signal paramagnétique venant de l'arborescence et un signal diamagnétique venant du substrat. Les isothermes réalisées à des températures différentes montrent toujours des plateaux saturés. On peut imaginer une compensation entre un signal diamagnétique et un signal paramagnétique à une température donnée mais en diminuant la température le signal paramagnétique augmente et une pente positive devrait être observée pour des températures plus basses. Dans notre cas il n'y a aucune pente observable donc l'échantillon est vraiment saturé. Le fait que l'arborescence atteigne la saturation est un résultat important car cela montre qu'il n'y a pas de grains superparamagnétiques qui donneraient une susceptibilité superposée [Bod00]. Si de tels grains existent leur proportion doit être très faible.

Les arborescences présentent une faible anisotropie magnétique en rapport avec le caractère planaire de la croissance. Cette anisotropie se manifeste par une saturation plus difficile quand le champ de mesure est appliqué perpendiculairement au plan de croissance (figure.VII.1.b). Le rapport entre les aimantations rémanentes perpendiculaire et parallèle est de 0.71 à 300K (ce rapport vaut 0.76 à 5K). La coercivité est légèrement plus grande quand le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de croissance, $\mu_0 H_c$ vaut 40 mT à 300 K et 70 mT à 5K.

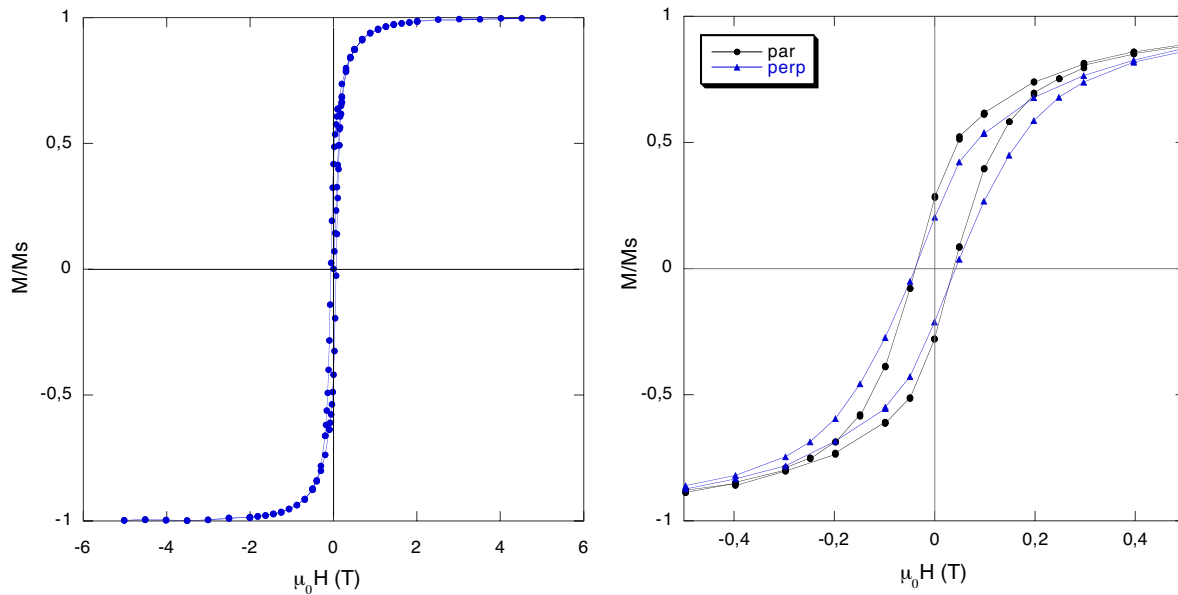


Fig. VII.1 Cycles d'hystérésis à 300K caractéristiques des arborescences DBM de fer obtenues pour une tension de 5V. Gauche, cycle d'hystérésis mesuré en appliquant le champ de mesure parallèlement au plan de croissance. Droite, cycles d'hystérésis réalisées en appliquant le champ de mesure parallèlement (noir) et perpendiculairement (bleu) au plan de croissance.

VII.1.3 Effet de la tension sur les propriétés magnétiques

On a vu dans le paragraphe I.2.1 que la tension appliquée modifie la structure des branches (Fig.I.7) et probablement la taille des petites dendrites. On se demande comment se manifeste cette modification dans les propriétés magnétiques. Pour cela nous avons mesuré des arborescences réalisées pour des tensions appliquées de 5, 10 et 20V. Même si en cellule ouverte l'épaisseur est assez difficile à contrôler (on rappelle que seules les arborescences réalisées en cellule ouverte sont récupérables sans que leur structure à grande échelle ne soit détruite), nous avons essayé d'avoir une épaisseur similaire pour toutes les croissances. Nous n'avons gardé que les croissances pour lesquelles la variation de l'épaisseur (estimée à partir du courant initial) était de moins de 10 % autour d'une valeur moyenne dont la valeur est située entre 100 et 200 μm (cette incertitude est due à la pièce en Kapton et à l'épaisseur de l'anode qui n'ont pas permis de comparer le courant dans cette cellule avec le courant dans une cellule fermée).

On a vu que le champ électrique varie, dans une géométrie circulaire comme indiqué dans la figure IV.1. Ainsi afin d'avoir des mesures comparables nous avons toujours utilisé des croissances ayant le même diamètre, typiquement 10 mm. La variation du champ électrique suggère des propriétés moyennées sur cette variation, mais néanmoins la moyenne reflète la tension imposée. Pour avoir des mesures plus précises les croissances devraient être faites en cellule parallèle et courant constant car dans ces conditions le champ électrique est constant durant tout la croissance. Le temps ne nous a pas permis de faire de telles croissances car un certain nombre de problèmes se posent: la réalisation d'une cellule ouverte en géométrie parallèle, la récupération des arborescences, la détermination des conditions pour avoir une nucléation contrôlée en géométrie parallèle.

Pour tous les échantillons préparés aux différentes tensions nous avons tracé des cycles $M(H)$ pour des températures entre 5 et 300 K et en appliquant le champ de mesure parallèlement et perpendiculairement au plan de croissance. Dans la figure VII.2 sont présentés les cycles obtenus à une température de 5K en appliquant le champ de mesure parallèlement au plan de croissance. On observe que le champ coercitif augmente lorsque la tension appliquée augmente mais que la forme du cycle reste la même.

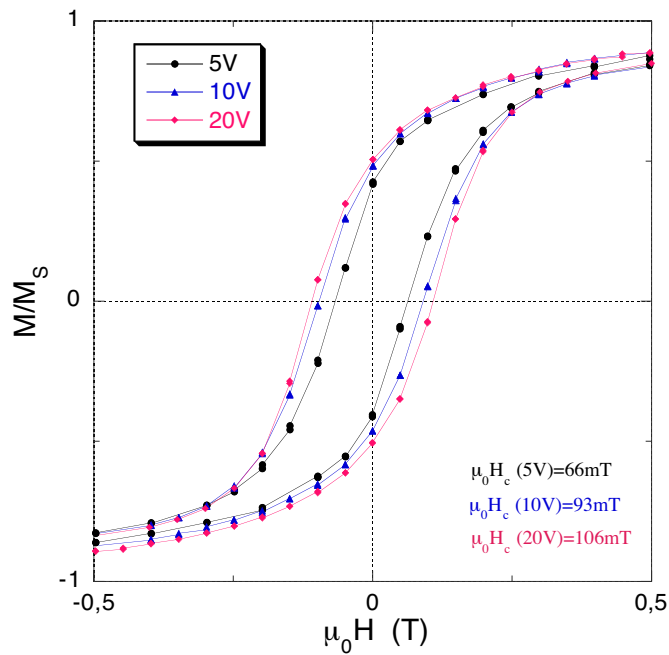


Fig. VII.2 Cycles d'hystérésis des arborescences de fer obtenues pour différentes valeurs de tension de croissance. Les cycles sont réalisés à une température de 5K en appliquant le champ de mesure parallèlement au plan de croissance.

L'anisotropie en rapport avec le caractère planaire de la croissance diminue lorsque la tension augmente. Le rapport entre les aimantations à la rémanence, perpendiculaire et parallèle, vaut 0.80 à 300 K et 0.82 à 5K, pour les croissances obtenues pour des tensions de 10 et 20V.

Cette évolution de la coercivité avec la tension (avec le champ électrique) explique le fait que, pour des mesures faites antérieurement, quand seulement des morceaux de croissances étaient mesurés, une grande dispersion existait pour les valeurs obtenues du champ coercitif. En effet le champ électrique varie avec le rayon et donc le champ coercitif va dépendre de la zone d'où le morceau est pris, en début ou en fin de croissance par exemple.

VII.1.4 Propriétés magnétiques des arborescences obtenues par croissance sous champ magnétique normal

Nous avons également mesuré des arborescences obtenues sous un champ magnétique normal. Pour appliquer le champ magnétique pendant la croissance nous avons utilisé le système de bobines décrit dans le chapitre II. Les champs appliqués sont assez faibles. Le dispositif "magnetic mangle" ne pouvait pas être utilisé car la croissance est soumise à de forts gradients de champ magnétique quand elle est sortie du dispositif. Elle est alors donc détruite. L'électroaimant ne pouvait pas non plus être utilisé car il génère un champ magnétique horizontal.

Les arborescences réalisées à 5 V, sous champ ont une coercivité plus grande que celles obtenues sans champ (Fig. VII.3.a). Il n'y a pas de différence entre les arborescences réalisées à 20 V sans champ et celles obtenues sous champ. Ainsi, un champ magnétique normal, appliqué pendant la croissance, augmente la coercivité dans le cas des arborescences obtenues pour des tensions imposées petites, mais n'a pas d'effet sur les croissances réalisées pour des tensions grandes.

L'effet d'un champ magnétique normal sur les propriétés magnétiques est en quelque sorte similaire à l'effet de l'augmentation de la tension appliquée. Si on regarde attentivement les figures VII.2 et VII.3.a on observe que les effets ne sont pas tout à fait similaires. On peut voir l'effet de l'augmentation de la tension comme une dilatation du cycle d'hystérésis, c'est à dire une augmentation du champ coercitif mais aussi de la rémanence. L'effet d'un champ normal est d'augmenter le champ coercitif mais pas l'aimantation à la rémanence dans le cas des cycles réalisés en appliquant le champ de mesure parallèlement au plan de croissance. On voit dans la figure VII.3.a que les parties du cycles qui correspondent à la diminution du champ après la saturation de l'échantillon, sont pratiquement superposées. Dans le cas des arborescences obtenues à 5 V sous un champ normal de 50 mT, les cycles réalisés en appliquant le champ de mesure parallèlement et perpendiculairement au plan de croissance sont très rapprochés. Le rapport entre les aimantations rémanentes, perpendiculaire et parallèle, est de 0.83 à 300K (Fig.VII.3.b) et 0.89 à 5K. Ces observations indiquent que le champ magnétique appliqué pendant la croissance a une faible tendance à favoriser une aimantation perpendiculaire au plan de croissance

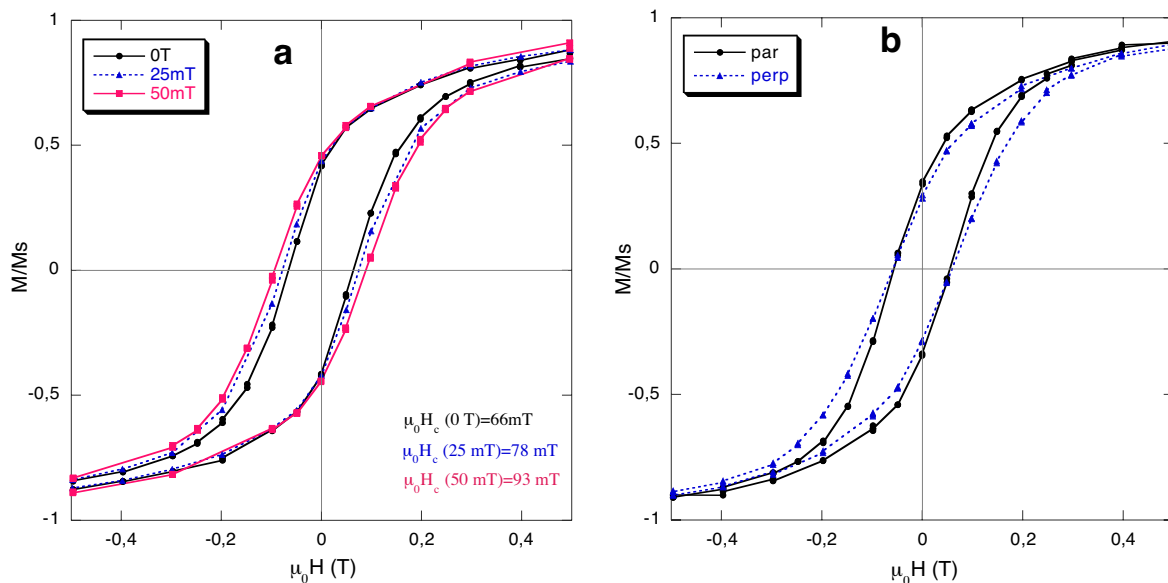


Fig. VII.3. a) Cycles d'hystérésis réalisés à 5 K pour des arborescences obtenues sous un champ magnétique normal, le champ de mesure étant appliqué parallèlement au plan de croissance b) cycles d'hystérésis à 300 K pour une arborescence obtenue sous un champ normal de 50 mT, le champ de mesure étant appliqué parallèlement (courbe noire) et perpendiculairement (courbe en bleu) au plan de croissance. On voit en comparant les figures VII.1.b et VII.3.b que dans le cas des arborescences obtenues sous champ l'anisotropie associée au caractère planaire de la croissance est plus faible.

L'effet d'un champ magnétique normal sur la valeur à la saturation de l'aimantation de l'échantillon est intéressante. Pour toutes les croissances obtenues à 5 V sous champ magnétique le signal magnétique est plus petit. Pour un échantillon composé de cinq croissances obtenues à 5 V sous un champ normal de 50 mT, le moment magnétique total a été deux fois plus petit que celui obtenu pour le même nombre de croissances réalisées sans champ à 5 V et à 20 V. Ce point était assez intrigant car en mesurant des échantillons de surface égale on attendait des signaux magnétiques égaux (la relation I.2.7 montre que la masse d'un agrégat qui occupe une zone donnée est égale, à un facteur près, à la masse des ions qui se trouvaient dans cette zone).

Afin de voir si un champ magnétique normal diminue vraiment le signal magnétique de l'agrégat, nous avons mesuré l'aimantation de quelques arborescences pour lesquelles nous avons mesuré la charge déposée, en intégrant le courant enregistré pendant la croissance. En faisant le rapport entre le moment magnétique total de l'agrégat et la charge déposée nous avons trouvé une valeur minimale pour les arborescences réalisés à 5 V sous un champ de 50 mT et une valeur maximale dans le cas des arborescences obtenues pour une tension de 20 V en l'absence de champ magnétique (Fig. VII.4). Dans le cas des arborescences obtenues pour une tension de 20 V, le signal magnétique trouvé expérimentalement représente 62 % de la valeur qu'on aurait si le courant correspondait uniquement à la réduction des ions bivalents de fer (cela n'est certainement pas vrai car on observe de nombreuses bulles d'hydrogène, donc une partie du courant est due à la réduction $H^+ \rightarrow H$). Malheureusement les résultats sont trop dispersés pour pouvoir dire si le champ magnétique influence vraiment le signal magnétique de l'agrégat.

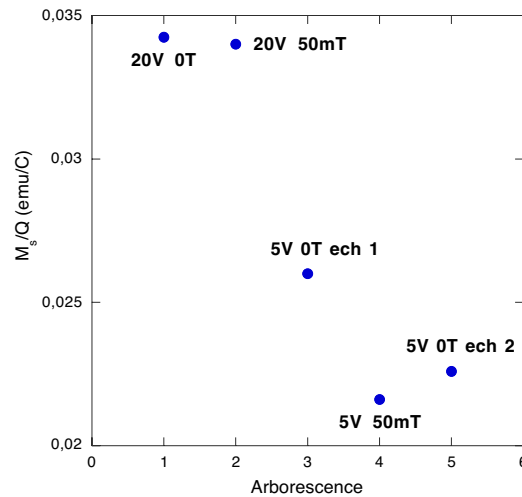


Fig. VII.4 Moment magnétique total de l'arborescence rapporté à la charge déposée, pour plusieurs croissances.

Des investigations supplémentaires, combinant la détermination de la masse de l'arborescence (en pesant la pièce de Kapton avec l'arborescence) avec des analyses chimiques SEM et des mesures magnétiques permettraient de répondre à cette question et de comprendre les mécanismes si un tel effet existe. Le temps ne nous a pas permis de faire ces investigations car une certaine statistique est nécessaire étant donné la dispersion des résultats.

VII.1.5 Propriétés magnétiques des arborescences obtenues par croissance sous champ magnétique parallèle

On a vu dans le chapitre IV que dans le cas des arborescences obtenues sous un champ magnétique parallèle, les zones situées dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ ont une morphologie différente. Afin de voir comment cela se manifeste dans les propriétés magnétiques nous avons mesuré deux morceaux d'une même croissance, situés à la même distance par rapport à la cathode, un situé dans la zone parallèle au champ appliqué et l'autre dans la zone perpendiculaire. On notera H_{cr} le champ appliqué pendant la croissance. Nous avons réalisé des cycles d'hystérésis pour les deux morceaux en appliquant le champ magnétique de mesure suivant trois directions, deux directions dans le plan de croissance (une parallèle et l'autre perpendiculaire à H_{cr}) et une direction perpendiculaire au plan de croissance (Fig. VII.5).

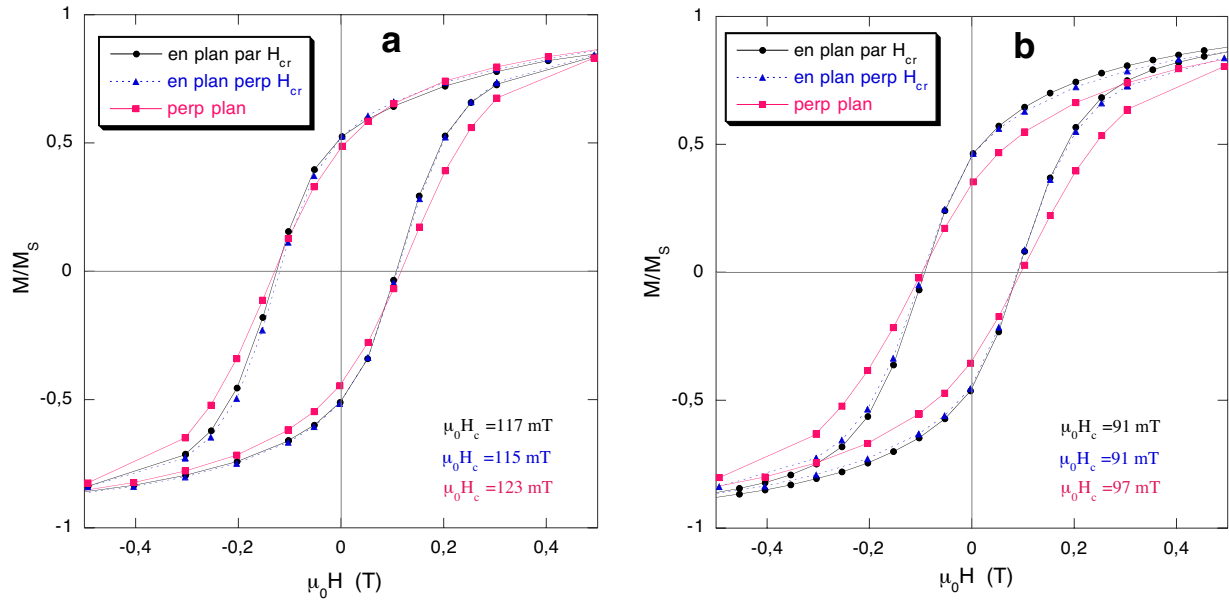


Fig. VII.5. Cycles d'hystérésis mesurés à 5 K en appliquant le champ magnétique de mesure suivant trois direction, pour une arborescence de fer obtenu à 5V, sous un champ magnétique parallèle. a) morceau dans la zone parallèle à H_{cr} . b) morceau dans la zone perpendiculaire à H_{cr}

Le comportement magnétique des deux zones est assez différent. Tout d'abord on observe que la coercivité est plus grande pour la zone parallèle à H_{cr} . Un deuxième aspect est la diminution de l'anisotropie par rapport au plan de croissance pour l'échantillon pris dans la zone parallèle à H_{cr} . Dans le cas de l'échantillon pris dans la zone perpendiculaire à H_{cr} cette anisotropie est similaire à l'anisotropie des arborescences obtenues à 5V sans appliquer de champ magnétique (voir Fig.VII.1.b). Pour les deux échantillons, zone parallèle à H_{cr} et zone perpendiculaire à H_{cr} , les cycles d'hystérésis obtenus en appliquant le champ de mesure dans le plan, selon la direction parallèle à H_{cr} et la direction perpendiculaire à H_{cr} sont pratiquement superposés. On en conclue que les deux zones du rectangle sont manifestement isotropes par rapport aux différentes directions dans le plan de croissance.

VII.1.6 Discussion

La figure I.7 montre que les arborescences obtenues pour une tension de 5 V ont des branches assez longues et disposées dans un seul plan, alors que celles obtenues à 20 V ont des branches plus fines et disposées dans plusieurs plans. Les images IV.24 et IV.25 montrent une différence similaire entre la zone parallèle au champ et la zone perpendiculaire au champ. On comprend ainsi que l'augmentation de la coercivité est due à la diminution de la taille des branches et la diminution de l'anisotropie par rapport au caractère planaire de la croissance est due à la distribution plus 3D des petites branches. Dans le cas des arborescences obtenues sous un champ parallèle, la structure des branches dans la zone perpendiculaire au champ est similaire à la structure des branches pour une arborescence obtenue sans champ (voir Fig. I.7.a et IV.25).

Cette similarité est bien reflétée par l'anisotropie magnétique entre le plan de croissance et sa normale (voir Fig. VII.1.a et VII. 5.b).

Concernant les arborescences obtenues sous un champ magnétique normal de 50 mT, les observations SEM n'ont pas révélé de différence à échelle microscopique par rapport aux arborescences réalisées sans champ. Il est probable qu'un champ magnétique normal diminue globalement la taille des branches. On a vu dans le paragraphe IV.2 qu'un champ magnétique normal appliqué pendant la croissance peut déplacer les branches quand elles atteignent une certaine taille située entre une dizaine et une centaine de μm . Le champ magnétique. Si on se met dans les conditions où les branches ont tendance à pousser plus grandes que cette taille critique on va avoir une diminution globale de taille des branches. En effet une branche déplacée par le champ va cesser de croître une autre branche sera nucléée et ce mécanisme conduira à une diminution globale de la longueur des branches. Si on se met dans des conditions où la taille des branches est plus petite que la taille critique, l'effet du champ magnétique sur la taille des branches sera nul. En l'absence de champ magnétique, les arborescences obtenues à 5 V ont des branches plus grandes que les arborescences obtenues à 20 V (Fig. I.7). On comprend ainsi que pour les arborescences obtenues à 5 V, le champ magnétique appliqué pendant la croissance influence les propriétés magnétiques mais qu'à 20 V il n'a pas d'effet.

VII.2 Propriétés magnétiques des arborescences adsorbées

Les arborescences adsorbées offrent la possibilité d'étudier les propriétés magnétiques d'agrégats présentant une morphologie différente de la morphologie DBM. En plus elles présentent l'avantage d'être plus facilement manipulable. Nous avons commencé à mesurer quelques arborescences obtenues sur verre mais en raison des contributions parasites du substrat nous avons considéré finalement les arborescences sur Kapton. Dans ce cas, la plupart de mesures ont été réalisées sur des arborescences présentant une morphologie "space filling" et qui sont entièrement réfléchissantes (voir Fig.VI.6). Des mesures ont été également faites sur des arborescences adsorbées présentant une deuxième couche de croissance (voir Fig. VI.9). De manière similaire aux arborescences flottantes nous avons mesuré des cycles d'hystérésis pour des températures entre 5 et 300K. De plus nous avons réalisé des cycles à 300 K en variant l'angle θ entre le champ de mesure et le plan de croissance.

VII.2.1 Arborescences adsorbées sur Kapton

Mesures magnétiques

Les arborescences adsorbées présentant une morphologie "space filling" ont un comportement magnétique très différent de celui des arborescences flottantes. Ces arborescences

sont caractérisées par l'existence de trois directions particulières: quand on applique le champ de mesure parallèlement à ces directions on obtient des comportements magnétiques très différents. La première direction est parallèle au plan de croissance, la deuxième est perpendiculaire au plan de croissance et la troisième fait un angle θ proche de 84° avec le plan de croissance (Fig. VII.6.a).

Les cycles réalisés en appliquant le champ de mesure parallèlement au plan de croissance sont caractérisés par une coercivité plus petite que les cycles similaires réalisés pour les arborescences flottantes; $\mu_0 H_c$ vaut 30 mT à 300 K et 60 mT à 5 K. La saturation de l'aimantation se fait autour de 1T et l'aimantation rémanente est plus grande que pour les arborescences flottantes; elle vaut $0.73 M_s$ à 300 K et $0.82 M_s$ à 5 K. Les cycles en champ magnétique parallèle sont assez carrés indiquant que la distribution des barrières d'énergies qui s'opposent au retournement de l'aimantation est assez étroite [Per95]. Nous avons appliqué le champ de mesure suivant différentes directions parallèles au plan de croissance sans observer de différence, ce qui conduit à la conclusion que les arborescences sont isotropes dans le plan. De ce point de vue les arborescences flottantes DBM et celle adsorbées "space filling" sont similaires.

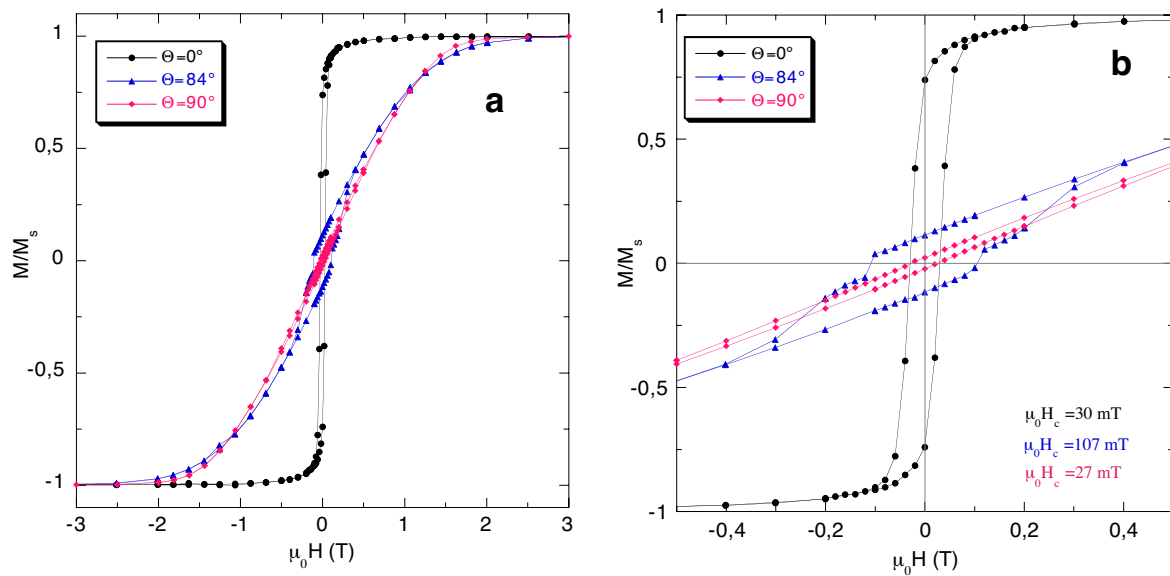


Fig. VII.6 Cycles d'hystérésis obtenus à 300 K pour une arborescence adsorbée de fer présentant une morphologie "space filling" (c'est en fait l'arborescence présentée dans la figure VI.6). a) cycles obtenus en appliquant le champ de mesure suivant trois directions indiquées sur le graphique. b) agrandissement de la partie centrale des cycles

Quand le champ de mesure est appliqué perpendiculairement au plan de croissance la saturation de l'échantillon se fait plus difficilement, entre 2 et 2.5 T et l'aimantation rémanente est très petite; elle vaut $0.02 M_s$ à 300K. Le champ coercitif est égal au champ coercitif lorsque le champ de mesure est appliqué parallèlement au plan de croissance.

Les cycles obtenus quand le champ de mesure fait un angle θ de 84° avec le plan de croissance sont caractérisés par un champ coercitif très important; $\mu_0 H_c = 107$ mT à 300 K et par

un saut de l'aimantation au niveau du champ coercitif (Fig. VII.6.b). Le rapport entre les champs coercitifs pour les cycles réalisés à $\theta=84^\circ$ et $\theta=0$ est de 3.5.

Cette direction à 84° a été trouvée en faisant des cycles pour différentes valeurs de l'angle θ . A partir de ces cycles nous avons tracé la variation du champ coercitif et de l'aimantation rémanente en fonction de θ (Fig. VII.7.a et VII.7.b). La variation du champ coercitif est assez intéressante, il augmente avec θ jusqu'à $\theta=84^\circ$ puis il diminue très vite entre 84 et 90° . Pour $\theta=90^\circ$ le champ coercitif a une valeur égale à la valeur obtenue pour $\theta=0^\circ$. L'aimantation rémanente M_r diminue lorsque θ augmente et cette diminution est bien décrite par une variation du type:

$$M_r(\theta) = M_r(\theta_0)\cos(\theta - \theta_0) \quad \text{VII.1}$$

où θ_0 est un angle petit mais non nul, (l'explication du choix de cette expression sera donnée plus loin).

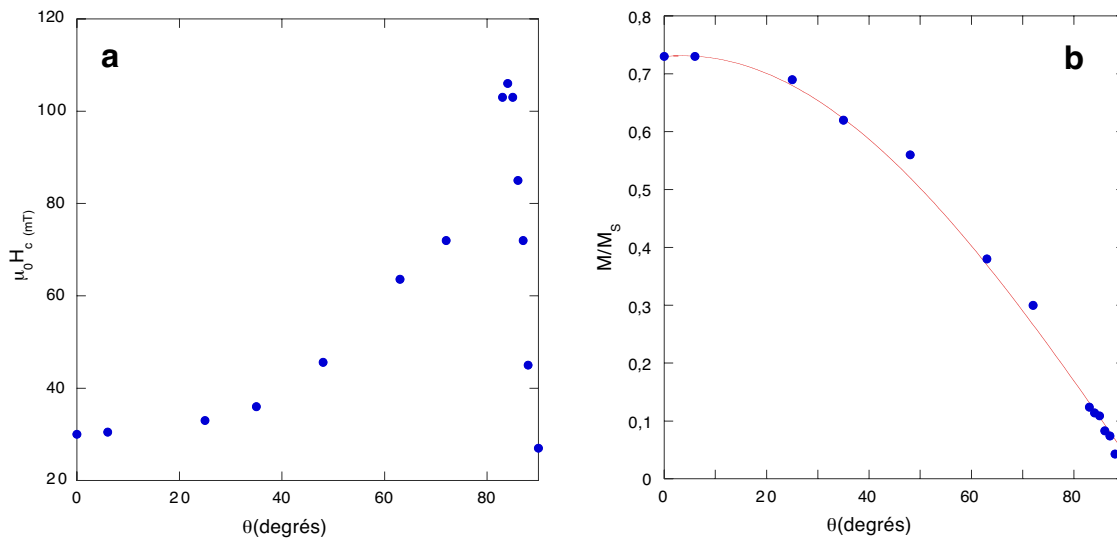


Fig. VII.7. a) variation du champ coercitif en fonction de l'angle entre le champ de mesure et le plan de croissance. b) variation de l'aimantation rémanente en fonction de l'angle entre le champ de mesure et le plan de croissance. En rouge est représentée la meilleure approximation des points expérimentaux avec la relation VII.1, cette approximation donne une valeur de 3.4° pour θ_0

Un autre échantillon présentant la même morphologie a été mesuré et le même comportement a été trouvé. Pour cet échantillon nous n'avons pourtant pas retrouvé le saut d'aimantation, mais cela n'est pas étonnant car l'existence du saut suggère une orientation très précise de l'échantillon par rapport au champ de mesure et une variation très fine de l'angle doit être fait pour trouver cette orientation. Or l'orientation de l'échantillon par rapport au champ n'est pas suffisamment contrôlée dans nos expériences. Une autre différence entre les deux échantillons est la valeur du champ coercitif qui est plus grande dans ce dernier; $\mu_0 H_c$ vaut 40 mT à 300 K et 75 mT à 5K.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas des arborescences adsorbées présentant une double couche de grains (voir Fig. VI.9). Pour ces arborescences le champ coercitif est assez petit, $\mu_0 H_c$ vaut 12 mT à 300 K et 27 mT à 5K.

En résumé on peut dire que toutes les arborescences adsorbées obtenues sur Kapton et qui présentent une morphologie "space filling" ont le même comportement et que des différences existent au niveau du champ coercitif. Il est très probable que la position du maximum dans la variation du champ coercitif avec l'angle θ évolue avec la morphologie.

Observations MFM

Les arborescences adsorbées étant assez plates nous avons pu faire des observations MFM. Le MFM [Pre] utilisé a la pointe magnétique sensible à la composante de l'aimantation qui sort du plan. Dans le cas des échantillons où l'aimantation est perpendiculaire au plan de l'échantillon, on obtient une image magnétique formée de zones "blanches" (plus lumineuses en réalité) et "noires" (plus foncés). Dans les zones "blanches" l'aimantation pointe dans un sens, (vers le haut par exemple, suivant le sens de l'aimantation dans la pointe) et dans les zones "noires" l'aimantation pointe dans l'autre sens. Pour les échantillons où l'aimantation est disposée dans le plan d'échantillon, l'image MFM aura des zones "blanches" et "noires" correspondant aux limites des domaines, où il y a une composante de l'aimantation perpendiculaire au plan de l'échantillon. Pour un échantillon saturé, où il n'y a plus de domaines, on n'obtient pas de contraste magnétique.

Les images MFM ont été faites sur un échantillon qui a été antérieurement saturé dans une direction parallèle au plan de croissance. Les images magnétiques obtenues sont composées de zones "blanches" et "noires" et qui occupent la même surface (Fig. VII.8) (globalement l'échantillon est moitié "noir" et moitié "blanc"). Ces observations montrent bien qu'il y a des composantes de l'aimantation perpendiculaires au plan de croissance. Sur des images réalisées à une échelle plus grande on observe que ces zones sont disposées en bandes interrompues, la largeur de ces bandes étant de l'ordre de 200 nm.

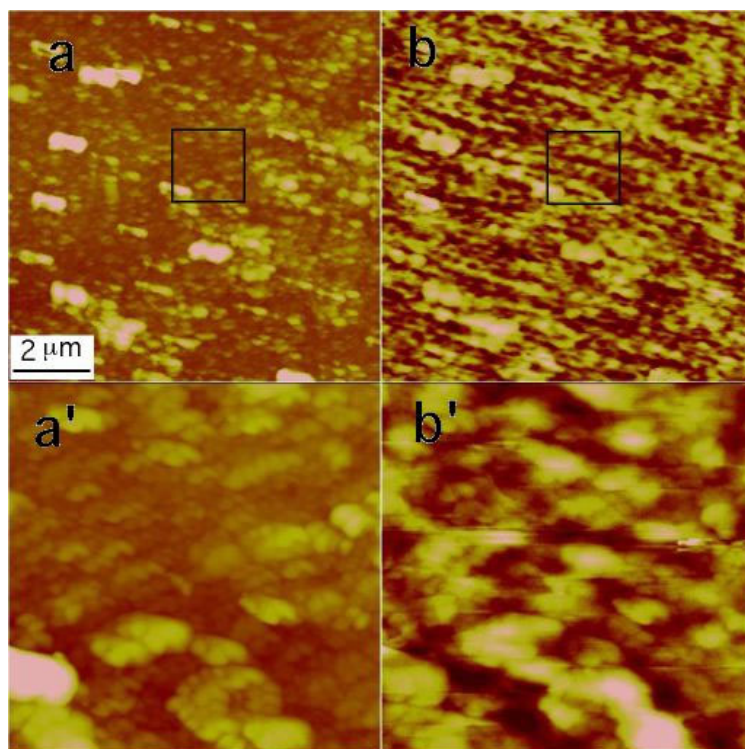


Fig. VII.8 Observations MFM d'une arborescence adsorbées de fer présentant la morphologie "space filling"; dans les figures a et a' le contraste est donné par la topographie de la surface et dans les figures b et b' le contraste est donné par l'aimantation de la même zone. Les figures a' et b' sont des agrandissements des zones marquées dans les figures a et b. On observe dans la figure b que les zones "blanches" sont disposées en "rubans" interrompus.

VII.2.2 Arborescences adsorbées sur verre

Dans le cas des arborescences obtenues sur verre, des signaux parasites assez complexes (c'est à dire un comportement différent des comportements diamagnétique ou paramagnétique) ont des valeurs aussi grandes que l'arborescence elle même en dessous de 25 K, ce qui rend toute analyse impossible. Pourtant, au-dessus de cette température, les signaux parasites ont un comportement diamagnétique et on peut les soustraire.

Pour les arborescences présentant une morphologie "space filling" le comportement magnétique est similaire au comportement des arborescences adsorbées sur Kapton. Par contre pour les arborescences obtenues pour des courants de croissance grands, 400 μA et où la morphologie est plus "compacte" (voir Fig.VI.3.b) le comportement est différent. Dans ce cas, la coercivité est plus grande et l'anisotropie par rapport au plan de croissance est très faible (Fig. VII.9). Ce comportement rappelle le comportement des arborescences flottantes.

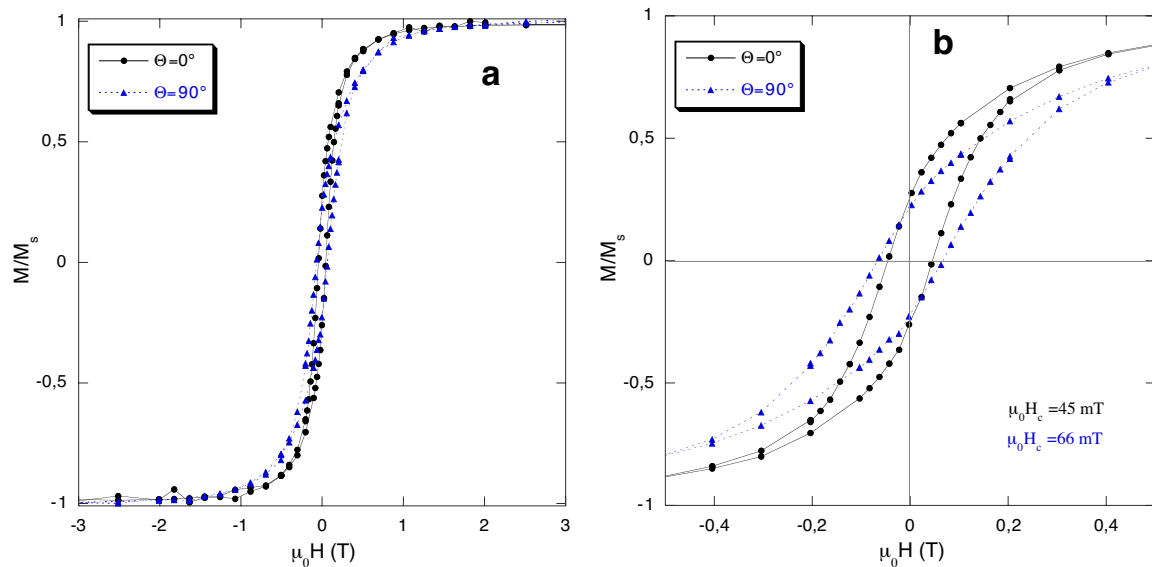


Fig. VII.9 Cycles d'hystérésis obtenus à 300 K pour une arborescence adsorbée sur verre présentant une morphologie proche d'une morphologie "compacte" (voir Fig.VII.3.b). a) cycles obtenus pour un champ de mesure appliqué dans le plan de croissance et perpendiculaire au plan de croissance. b) agrandissement de la zone centrale

Pour ces arborescences nous avons trouvé un champ coercitif maximal pour un angle θ de 90° et le rapport entre ce champ maximal et le champ coercitif à $\theta=0$ est seulement de 1.5 (il est autour de 3.5 pour les arborescences "space filling"). Cet aspect est assez intéressant car il suggère que la valeur maximale du champ coercitif, en fonction de l'angle θ , se déplace vers une valeur de 90° quand la morphologie évolue vers une morphologie "compacte".

VII.2.3 Discussion des résultats

Les arborescences adsorbées sont constituées de grains en contact les uns avec les autres et disposés dans un ou deux plans de croissance. On peut donc les regarder comme une collection 2D de grains couplés par des interactions d'échange et dipolaires. Chaque grain a une anisotropie magnétique donnée par l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de forme et, pour un grain isolé, l'aimantation se met dans la direction imposée par cette anisotropie. En fonction de la surface de contact entre les grains on a deux cas limite:

1- les grains sont suffisamment écartés et dans ce cas les interactions d'échange sont nulles et le comportement du système est piloté par les interactions dipolaires entre les grains et l'anisotropie magnétique des grains. Une distance de 2-5 nm semble suffisante pour que les grains ne soit pas couplés par des interactions d'échange [Yog93].

2- les grains sont en contact maximal c'est à dire qu'ils forment une couche compacte et dans ce cas on ne peut plus parler d'un grain comme entité séparé et le comportement de l'ensemble sera piloté par les interactions d'échange et l'anisotropie magnétocristalline.

La coercivité maximale est obtenue pour un grain monodomaine. Théoriquement un grain reste monodomaine si le gain en énergie magnétostatique, dû à la division en domaines, est plus faible que les pertes dues à l'introduction d'une paroi. Dans le cas du fer, un grain serait monodomaine jusqu'à environ 15 nm mais l'épaisseur d'une paroi est d'environ 30 nm [Ros99]. Comme la taille d'un grain avec plusieurs domaines ne peut pas être plus petite que la taille de la paroi, il est sûr que les grains sont monodomaines en dessous de 30 nm. Pour un grain de fer monodomaine de forme sphérique le champ coercitif est donné par l'anisotropie magnétocristalline et ce champ vaut $\mu_0 H_c = 53.8 \text{ mT}$ [Her68]. Une coercivité beaucoup plus grande peut être obtenue si le grain a une anisotropie de forme.

Quand les grains sont couplés par l'échange, la valeur du champ coercitif diminue par rapport à celle des grains isolés. Cette diminution est due à la compétition entre les interactions d'échange, qui essaient de maintenir les moments magnétiques des grains parallèles et l'anisotropie magnétocristalline du grain qui essaie de maintenir le moment magnétique parallèle à l'axe d'anisotropie. Comme les axes d'anisotropie sont distribués aléatoirement dans l'espace on va avoir une valeur moyenne de l'anisotropie magnétocristalline et par conséquent une diminution du champ coercitif. En étudiant la variation du champ coercitif en fonction de la taille des grains, dans le cas de grains de fer disposés dans des rubans, Löffler et al. [Löf98] ont trouvé une valeur maximale d'environ 10 mT pour une taille de grains égale à la largeur de parois, c'est à dire environ 30 nm. Ces observations sont en accord avec les résultats de Herzer [Her92] obtenus dans le cas des alliages doux de fer. Ce comportement s'explique par le fait que si les grains sont grand, ils ne sont plus monodomaines et le champ coercitif diminue et quand ils sont plus petits que la taille de paroi, l'anisotropie globale va être une anisotropie moyenné sur un grand nombre des grains, donc elle aura une valeur plus faible.

Les observations SEM et AFM montrent que les arborescences adsorbées sont plus proches d'une couche compacte et que donc les interactions d'échange doivent jouer un rôle important. On a vu dans le chapitre précédent que les grains sont aplatis mais qu'ils ont une forme globale circulaire. Ils peuvent être regardés comme des ellipsoïdes aplatis, forme qui favorise une aimantation dans le plan de croissance. Les grains sont supposés ne pas avoir une orientation cristallographique particulière, donc les axes cristallins sont distribués aléatoirement dans l'espace et l'anisotropie magnétocristalline ne favorise aucune direction dans l'espace.

Les arborescences adsorbées montrent un comportement magnétique inhabituel et ce comportement est caractérisé par deux aspects. Un premier aspect concerne la valeur du champ coercitif obtenue pour les cycles réalisés en appliquant le champ de mesure dans le plan. On a vu que pour certaines arborescences $\mu_0 H_c = 75 \text{ mT}$ à 5 K. Cette valeur est trop grande, même pour des grains de fer isolés. Or les arborescences ont des grains qui sont couplés par échange, donc la valeur du champ coercitif est d'autant plus étonnante. Cette valeur pourrait être expliquée par une

anisotropie de forme, mais on a vu que les grains ne présentent pas une telle anisotropie dans le plan.

Le deuxième aspect, très intéressant d'ailleurs, est la variation du champ coercitif avec l'angle θ : une telle variation n'a jamais été rapporté d'après nos connaissances.

On voit que les cycles réalisés en champ parallèle sont caractérisés par une grande aimantation rémanente alors que les cycles réalisés en champ perpendiculaire sont caractérisés par une très faible aimantation rémanente. Ces observations indiquent que l'aimantation fait un angle petit avec le plan de croissance. Cet angle est petit mais non nul car si l'aimantation était dans le plan de croissance la rémanence en champ perpendiculaire serait nulle. Les observations MFM indiquent également l'existence d'une composante de l'aimantation perpendiculaire au plan de croissance. En conclusion l'aimantation fait un angle petit avec le plan de croissance et elle est disposée suivant une des deux directions θ_0 indiquées dans la figure VII.10.

Dans les observations MFM faites après la saturation de l'échantillon dans le sens indiqué dans la figure VII.10 la surface totale des zones "noires" est égale à la surface totale des zones "blanches" et donc l'aimantation est disposée de part et d'autre du plan de croissance. On imagine qu'après une saturation de l'échantillon dans une direction qui fait un angle θ avec le plan de croissance mais qui est différent de 0 et de 90° toute l'aimantation a tendance à se mettre dans la direction θ_0 ou $-\theta_0$ qui fait l'angle plus petit avec le champ. La variation de l'aimantation rémanente est alors décrite par la relation VII.1. Quand θ est 0 ou 90° les deux directions sont également favorisées et l'aimantation va se mettre d'un côté et de l'autre du plan de croissance ou de la direction perpendiculaire au plan.

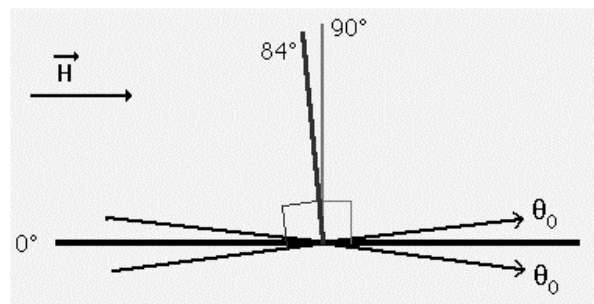


Fig.VII.10 Schéma montrant les principales directions par rapport au plan de croissance des arborescences

On se demande pourquoi l'aimantation se met suivant ces directions et deux explications sont proposées.

La première consiste à dire que l'aimantation fluctue légèrement hors du plan de croissance avec un angle moyen à $\theta_0=6^\circ$. Ces fluctuations pourraient être induites soit par des variations physiques de la surface de l'échantillon, mais on a du mal à imaginer des fluctuations de la

surface à une échelle si petite car on voit, dans les observations MFM, que la largeur des zones est d'environ 200 nm. Une autre explication pour cette disposition de l'aimantation serait l'existence de grains disposés par dessus une première couche de grains. Le couplage par l'échange entre ces grains et les grains disposés dans la couche fait que l'aimantation a une faible composante qui sort du plan. L'existence du maximum dans la coercivité pour $\theta=84^\circ$ serait due au fait que cette direction est perpendiculaire à la direction moyenne qui fait 6° avec le plan de croissance. Avec cette hypothèse on a pourtant du mal à expliquer la diminution très rapide du champ coercitif entre 84° et 90° et le saut en aimantation.

La deuxième explication consiste à admettre l'existence d'une anisotropie magnétique uniaxiale favorisant la direction qui fait un angle de 84° avec le plan de croissance. On a ainsi deux directions symétriques par rapport à la perpendiculaire au plan $\theta=84^\circ$ et $\theta=96^\circ$. L'existence de cette anisotropie permet d'expliquer le comportement mais on a du mal à imaginer l'origine de cette anisotropie et pourquoi ces directions. Si on admet l'existence de cette anisotropie on comprend que l'angle faible fait par l'aimantation avec le plan de croissance est le résultat d'une compétition entre cette anisotropie, qui essaye de mettre l'aimantation à 84° et le champ démagnétisant qui essaye de mettre l'aimantation dans le plan. Il faut dire que pour des couches épitaxiées de FePd présentant une anisotropie magnétocristalline uniaxiale perpendiculaire, une structure en "rubans" avec l'aimantation qui fait un angle différent de 90° et qui pointe d'un côté et de l'autre de la couche a été observée [Geh97]. Cette configuration, prévue théoriquement par Kaczer [Kac63] pour des épaisseurs de couches en dessus d'une valeur limite, a été observée pour des épaisseurs de couches d'environ 30 nm dans le cas où l'anisotropie magnétocristalline n'était pas suffisamment grande pour imposer une direction de facile aimantation perpendiculaire au plan de la couche.

Dans notre cas on va noter K_{crist} la constante de cette anisotropie uniaxiale. La direction de l'axe de facile aimantation est déterminée par le signe de la constante d'anisotropie effective K_{eff} :

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{crist}} - \frac{\mu_0 M_s^2}{2} \quad (\text{VII.2})$$

Si la constante d'anisotropie effective est positive, l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan de croissance et si la valeur est négative l'aimantation se met dans le plan de croissance ou fait un certain angle avec le plan. Expérimentalement la valeur de K_{eff} est donnée par l'aire entre les courbes d'aimantation obtenues en champ parallèle et perpendiculaire [Geh97]. Nous avons trouvé pour K_{eff} , à partir des cycles VII.6.b, une valeur de $-0.32 \cdot \frac{\mu_0 M_s^2}{2}$, cela veut dire que l'anisotropie K_{crist} vaut $0.68 \cdot \frac{\mu_0 M_s^2}{2}$, c'est à dire 1285 KJ/m^3 . Cette valeur est environ 27 fois plus grande que l'anisotropie magnétocristalline du fer.

C'est l'existence de cette anisotropie qui permet d'expliquer le fait que les arborescences adsorbées saturent en champ perpendiculaire plus facilement qu'une feuille de fer d'épaisseur 25 μm que nous avons mesuré à titre comparatif. Il est assez connu que dans les systèmes avec anisotropie uniaxiale le champ coercitif diminue beaucoup si on applique le champ magnétique à un angle différent de 0 par rapport à la direction anisotrope. Le principe est même utilisé dans l'enregistrement magnétique perpendiculaire où le champ de retournement est appliqué à un certain angle par rapport à l'axe d'anisotropie du plot. Ce comportement vient du fait que si le champ magnétique et l'aimantation font un angle de 180° , le couple exercé sur le moment magnétique est nul et l'aimantation ne peut pas basculer jusqu'à ce que le champ atteigne une valeur critique où l'aimantation saute dans la direction du champ. Ce champ s'appelle champ d'anisotropie et théoriquement il vaut $2K/\mu_0 M_s$ où K est la constante d'anisotropie [Gig99]. La diminution rapide du champ coercitif entre 84° et 90° pourrait s'expliquer par la compétition entre les deux directions symétriques $\theta = 84^\circ$ et $\theta = 96^\circ$. Le saut dans l'aimantation serait également expliqué.

En réalité l'aimantation n'est pas suivant ces axes à 84° ou 96° mais fait un angle petit avec le plan de croissance. Ce petit angle est le résultat de la compétition entre l'anisotropie uniaxiale et le champ démagnétisant, qui est égal à l'aimantation perpendiculaire au plan. Quand on s'approche du champ coercitif après la saturation à 84° la valeur du champ démagnétisant diminue et l'aimantation peut se mettre suivant la direction d'anisotropie. Le processus de retournement de l'aimantation se fait comme suit. Après la saturation à 84° en diminuant le champ appliqué, l'aimantation diminue très vite à cause du champ démagnétisant qui est pratiquement égale à l'aimantation. Quand le champ appliqué est nul, l'aimantation est disposée dans une direction qui fait un angle petit avec le plan de croissance. Quand le champ appliqué augmente dans l'autre sens, une partie de l'aimantation passe de l'autre côté du plan de croissance. Ce passage diminue le champ démagnétisant global et l'aimantation a de plus en plus tendance à se mettre dans la direction à 84° , d'un côté et de l'autre du plan de croissance. Quand on est dans la proximité du champ coercitif l'aimantation est disposée à 84° et un peu plus que la moitié pointe vers le sens de la saturation et un peu moins que la moitié dans le sens opposé (la différence représente juste l'aimantation mesurée à la valeur du champ coercitif). Au champ coercitif, on a une partie de l'aimantation qui saute de l'autre côté du plan de croissance et le système évolue dans le sens inverse avec un champ démagnétisant qui augmente et ainsi de suite.

L'origine de cette anisotropie n'est pas claire mais le comportement global inhabituel des arborescences adsorbées doit être déterminé par le fait qu'il existe des grains couplés de manière très différente. On rappelle que ces arborescences sont obtenues par électrodéposition donc pour qu'un grain pousse il faut qu'il ait un bon contact électrique avec un grain, lequel est connecté à un autre grain. On peut voir les arborescences de ce point de vue comme formées de colliers de perles, un grain aura un bon contact avec le grain à partir duquel il est poussé et avec les grains

qui ont poussé à partir de lui. Par contre avec les autres il aura un contact moins fort. Les interactions d'échange vont refléter le contact entre les grains, donc on va avoir un système avec des interactions d'échange "anisotropes" d'où un comportement inhabituel.

VII.3 Expériences complémentaires

On a vu que les propriétés magnétiques des arborescences DBM sont différentes des propriétés magnétiques des arborescences "space filling", mais que pour des arborescences obtenues sur verre, pour des courants grands, le comportement est assez proche du comportement des arborescences DBM.

Une information assez intéressante est fournie par la variation du champ coercitif avec la température. Cette variation renseigne sur les variations thermiques des barrières d'énergies qui s'opposent au retournement de l'aimantation. Elle peut aider à déterminer plus précisément l'effet de la morphologie sur les propriétés magnétiques. On voit dans la figure VII.11 que pour les arborescences de fer, où l'effet du champ est d'augmenter la coercivité (champ normal de 50 mT et champ parallèle de 0.23 T dans la zone parallèle à la direction de champ appliqué, pour des croissances réalisées à 5 V), les variations du champ coercitif avec la température sont pratiquement superposées à basses températures.

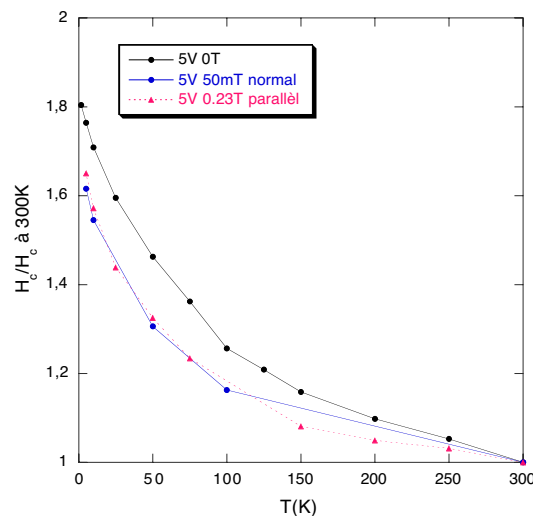


Fig. VII.11 Variation du champ coercitif avec la température pour des arborescences de fer flottantes obtenus à 5V en champ magnétique nul, champ magnétique normal de 50mT et champ magnétique parallèle de 0.23T (zone située dans la direction parallèle au champ).

Des indications sur la variation des barrières avec la température sont également obtenues en appliquant le protocole de mesure appelé ZFC-FC. Ce protocole consiste à refroidir l'échantillon en champs nul après une saturation à 300K, puis à le réchauffer sous un champ de mesure donné et enfin le refroidir sous le même champ de mesure. La variation de l'aimantation suivant un tel protocole appliqué aux arborescences adsorbées, pour deux valeurs de champ de

mesure $\mu_0 H = 25$ mT et $\mu_0 H = 50$ mT est montrée dans la figure VII.12. On observe que la variation de l'aimantation obtenue en réchauffant l'échantillon sous champ présente un maximum entre 100 K et 150 K pour les deux valeurs de champ de mesure appliqué. Un maximum similaire et situé autour de 100 K est observé dans le cas des arborescences flottantes présentant une morphologie DBM [Bod01].

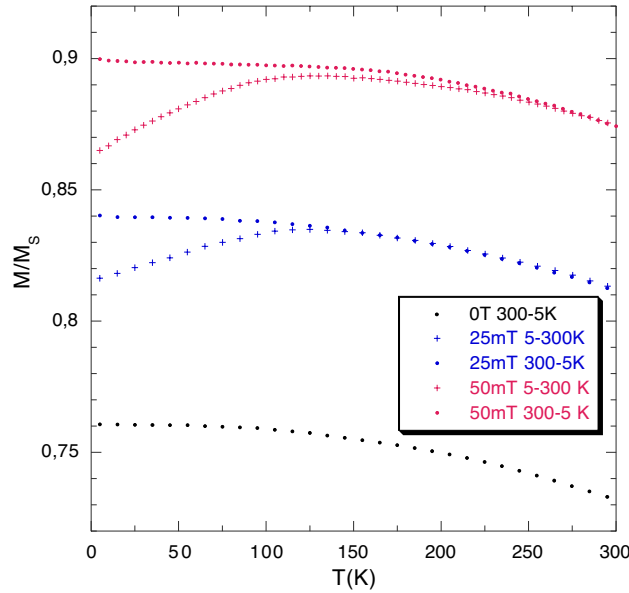


Fig.VII.12 Variation de l'aimantation durant le protocole de mesure ZFC-FC décrit plus haut pour un arborescence adsorbé de fer. C'est la même arborescence que celle sur laquelle nous avons fait les mesures magnétiques présentées plus haut.

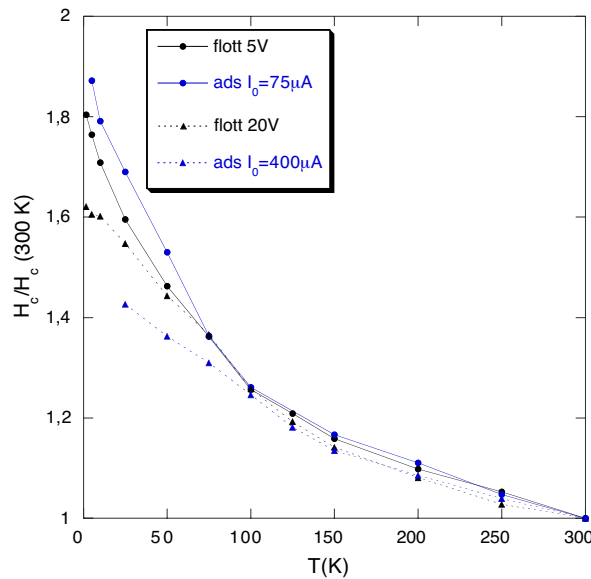


Fig. VII.13 Variation du champ coercitif avec la température pour les arborescences de fer flottantes et adsorbées. Pour l'arborescence adsorbée $I_0 = 400 \mu A$ les points en dessous de 25 K n'ont pas été représentés à cause des erreurs introduites par les contributions parasites du substrat en verre.

Quand on compare les variations du champ coercitif avec la température pour les arborescences flottantes et adsorbées, on observe qu'une certaine similitude existe (Fig.VII.13). Tout d'abord on observe qu'il y a deux régimes différents: le premier se manifeste pour les températures élevées, entre 300 K et 150 K et l'autre pour des températures plus basses que 100 K. Le passage d'un régime à l'autre se fait entre 150 et 100 K. Ce qui est intéressant, c'est que entre 150 K et 100 K on obtient un maximum dans les courbes ZFC-FC pour les arborescences flottantes et adsorbées. Pour les températures élevées la variation du champ coercitif est similaire pour toutes les arborescences mais à basses températures la variation est différente. On peut remarquer que de manière similaire encore le champ coercitif diminue pour les arborescences obtenues pour des grandes vitesses de croissance (arborescences flottantes, tension 20V et arborescences adsorbées, courant 200 μ A). En conclusion, malgré les différences morphologiques, des similitudes importantes existent et une analyse plus fine devrait permettre de mieux comprendre les propriétés magnétiques de ces arborescences.

La conclusion générale de nos mesures est que les propriétés magnétiques reflètent en quelque sorte la morphologie des arborescences.

Dans le cas des arborescences flottantes les changements morphologiques à différentes échelles, induits par des paramètres différents (tension d'un côté et champ magnétique de l'autre) conduisent à des effets magnétiques similaires en première approximation mais différents quand on le regarde de plus près. Une faible anisotropie induite par un champ magnétique normal appliqué pendant la croissance a été observée sur ces arborescences.

Dans le cas des arborescences adsorbées présentant une morphologie "space filling" un comportement magnétique inhabituel est trouvé. Ce comportement est caractérisé par une coercivité importante et une variation originale du champ coercitif en fonction de l'angle entre le plan de croissance et le champ de mesure, variation présentant un maximum à environ 84°. Des propriétés similaires aux propriétés des arborescences DBM ont été trouvées pour les arborescences adsorbées présentant une morphologie plus compacte.

Des similitudes entre les comportements magnétiques en fonction de la température sont observées pour les arborescences flottantes et les arborescences adsorbées.

Une série d'expériences complémentaires sont envisageable afin de mieux comprendre le comportement magnétique des arborescences et comment la morphologie influence ces comportements:

- caractérisation des arborescences flottantes obtenues en géométrie parallèle et courant constant afin de mieux révéler l'effet de la modification de la morphologie due à la vitesse de croissance

- caractérisation par les propriétés magnétiques des arborescences, des effets de champ magnétique sur la croissance
- pour les arborescences adsorbées, des mesures plus précises en fonction de l'angle entre le champ de mesure et le plan de croissance, en fonction du courant imposé, afin de comprendre l'origine du maximum dans le champ coercitif et de voir son évolution avec la morphologie.
- finalement des mesures de thermorémanence et des mesures de susceptibilité alternative qui permettent de mieux caractériser les barrières d'énergie présentes dans les arborescences

Conclusions et perspectives

Ce travail porte sur les arborescences non magnétiques de zinc et celles magnétiques de fer obtenues par électrodéposition en couche fine, en particulier sur les effets d'un champ magnétique pendant la croissance. En ce qui concerne les arborescences de fer nous avons également étudié leurs propriétés magnétiques.

Après une introduction à l'électrodéposition, en particulier celle en cellule fine, et une discussion des principales morphologies des agrégats obtenus en cellule fine, nous avons décrit deux effets qui, à notre connaissance, ont été observés pour la première fois: le premier concerne un mouvement convectif radial existant dans la solution et le deuxième concerne une dissolution pendant la croissance des arborescences dendritiques de zinc.

Nous avons ensuite considéré des arborescences de zinc, en nous intéressant principalement aux effets d'un champ magnétique appliqué pendant la croissance. Des effets importants sont observés quand le champ est appliqué normalement au plan de croissance. Ces effets peuvent être induits d'une part par le mouvement de rotation de la solution engendré par la force de Lorentz qui agit sur les ions migrant en solution et d'autre part par la force de Laplace agissant sur les branches parcourues par un courant. Lorsqu'on diminue l'épaisseur de la cellule, on inhibe le mouvement de la solution. Dans ces conditions, on n'observe plus d'effets du champ magnétique. La force de Laplace n'a donc pas d'effet dans ces conditions ce qui suggère qu'elle ne peut pas être prépondérante dans la déformation des branches. Le plus probable l'effet du mouvement du fluide et de la force de Laplace sur les branches s'additionnent. L'effet le plus important du mouvement de la solution est l'action mécanique sur l'agrégat, la traînée. La déformation des branches conduit à un changement de morphologie à l'échelle macroscopique. Ce changement dépend de la concentration de la solution et de l'intensité du champ appliqué: pour des concentrations faibles (0.01 M) le champ magnétique induit une spirale; pour des concentrations moyennes (0.06 M) un champ magnétique de 0.23T induit des spirales et un champ magnétique fort (1.2 T) inhibe la croissance; pour des fortes concentrations (0.3 M) un champ magnétique de 0.23T induit des spirales et un champ magnétique fort (1.2 T) induit une compactification de l'agrégat. Tous ces changements morphologiques sont reflétés dans la variation du courant pendant la croissance. A l'échelle microscopique des effets morphologiques sont observés seulement dans le cas des concentrations moyennes et des champs forts, où la croissance change de dendritique vers une structure très désordonnée. En ce qui concerne la structure cristalline, les dendrites de zinc poussent perpendiculairement aux axes [111] où [-111] et nous n'avons pas observé d'effet de champ magnétique au moins jusqu'à 0.23 T.

Un champ magnétique appliqué parallèlement au plan de croissance perturbe la croissance des arborescences de zinc à une échelle macroscopique, mais sans induire d'effets particuliers associés à la direction du champ, en tout cas dans le cas des arborescences obtenues pour des épaisseurs habituelles.

En ce qui concerne les arborescences de fer, les effets d'un champ magnétique appliqué pendant la croissance ont également été étudiés. En l'absence du champ on obtient la plupart du temps une morphologie dense "DBM" avec de nombreuses branches fines et constituées des dendrites à petite échelle. Dans des conditions particulières on obtient une morphologie ramifiée "sparse", avec quelques branches épaisses et constituée de grains à petite échelle. Les effets du champ magnétique dans le cas des arborescences de fer sont très différents si le champ magnétique est appliqué dans une direction normale ou parallèle au plan de croissance.

Les effets d'un champ magnétique parallèle au plan de croissance sont liés au caractère magnétique des arborescences de fer. Pour celles qui présentent une morphologie DBM deux effets sont en compétition. Le premier est l'effet direct du champ qui oriente les dendrites dans une position favorable du point de vue de l'énergie Zeeman, quand leur taille dépasse quelques micromètres. Le deuxième est l'effet dû aux interactions dipolaires entre les dendrites aimantées, qui se manifeste par l'apparition des grandes branches constituées de dendrites. Ces grandes branches poussent suivant des directions qui minimisent l'énergie Zeeman pour l'ensemble des dendrites constituant la branche et l'énergie dipolaire due aux interactions avec des autres grandes branches. Il en résulte deux directions de croissance symétriques par rapport à la direction du champ et deux directions symétriques par rapport à la direction perpendiculaire. Cette sélection de directions de croissance conduit à une forme globale rectangulaire de l'agrégat pour des concentrations faibles et à une forme globale allongée dans la direction perpendiculaire à la direction du champ pour les concentrations grandes. Pour les arborescences présentant une morphologie "sparse" le champ magnétique induit une croissance avec des branches qui s'orientent dans la direction du champ, orientation associée à la minimisation de l'énergie Zeeman pour une structure filiforme composée de grains.

Les effets d'un champ magnétique parallèle au plan de croissance sont liés au caractère magnétique des arborescences de fer. Pour celles qui présentent une morphologie DBM les effets sont induits par l'interaction directe du champ magnétique avec les branches dendritiques et par l'interaction entre ces branches aimantées. Le résultat en est la sélection de deux directions de croissance symétriques par rapport à la direction du champ et deux directions symétriques par rapport à la direction perpendiculaire. Cette sélection de directions de croissance conduit à une forme globale rectangulaire de l'agrégat pour des concentrations faibles et à une forme allongée dans la direction perpendiculaire à la direction du champ pour les concentrations grandes. Pour les arborescences présentant une morphologie "sparse" le champ magnétique induit une

croissance allongée dans la direction du champ, associée à la minimisation de l'énergie Zeeman pour une structure filiforme composée de grains.

Des expériences réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron (ESRF) nous ont permis d'avoir des informations complémentaires concernant l'évolution en arrière du front de croissance et l'épaisseur des arborescences qui a été ainsi estimée à quelques centaines de nanomètres.

En utilisant une nouvelle technique qui consiste à déposer une couche d'or, d'une vingtaine d'Å, sur une des plaques constituant la cellule, nous avons pu obtenir des arborescences adsorbées. Ces arborescences présentent une morphologie "space filling" pour de faibles courants et une morphologie "compacte" pour de forts courants, les deux étant constituées de grains à petite échelle. Ce type d'agrégats est intéressant de point de vue propriétés magnétiques car ils présentent une morphologie différente. Ils sont également plus plats ce qui permet des observations magnétiques complémentaires comme le MFM. Un champ magnétique appliqué pendant la croissance n'a pas d'effet observable sur la morphologie de ce type d'arborescences.

Une dernière partie de cette étude concerne les propriétés magnétiques des arborescences de fer. Les arborescences flottantes de type "DBM" sont caractérisées par une coercivité notable, attribuée à l'anisotropie de forme et par une faible anisotropie attribuée au caractère planaire des arborescences. Les changements morphologiques à différentes échelles induits par des paramètres comme la tension et le champ magnétique, conduisent à des effets magnétiques similaires en première approximation. Un champ magnétique normal appliqué pendant la croissance induit une faible anisotropie magnétique additionnelle.

Dans le cas des arborescences adsorbées présentant une morphologie "space filling" un comportement magnétique inhabituel est trouvé. Ce comportement est caractérisé par une coercivité importante et une variation originale du champ coercitif en fonction de l'angle entre le plan de croissance et le champ de mesure, variation présentant un maximum à environ 84°. Des propriétés similaires aux propriétés des arborescences DBM ont été trouvées pour les arborescences adsorbées présentant une morphologie plus compacte. Dans ce cas, la coercivité est maximale quand l'angle entre le champ de mesure et le plan de croissance est 90°.

Des similitudes entre les comportements magnétiques en fonction de la température sont observées pour les arborescences flottantes et les arborescences adsorbées.

Une conclusion générale concernant les propriétés magnétiques est que celles-ci sont intimement liées à la morphologie et on peut sonder la structure des arborescences à différentes échelles à travers ces propriétés.

Un certain nombre de questions restent ouvertes et nécessitent d'être approfondies. Un premier aspect est la compréhension du mouvement convectif radial et ses possibles effets sur la morphologie.

En ce qui concerne les effets d'un champ magnétique normal sur les arborescences de zinc, un traitement d'image dynamique permettrait de caractériser quantitativement les effets observés; une étude préliminaire a été réalisée dans ce sens.

Des expériences de croissance dans une solution tournée mécaniquement, mais en évitant les problèmes générés par l'effet mécanique des bulles d'hydrogène, pourraient permettre de révéler le rôle du magnétisme dans la rigidité des arborescences de fer.

Un certain nombre d'expériences sont envisageables, afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques des arborescences. Des mesures magnétiques associées aux observations SEM des arborescences flottantes obtenues en géométrie parallèle et courant constant permettrait de mieux révéler l'effet de la modification de la morphologie due à la vitesse de croissance. La caractérisation par l'aimantation à saturation des arborescences offre la possibilité d'étudier les effets du champ magnétique sur la masse déposée et sur la nature du dépôt.

Dans le cas des arborescences adsorbées, il est envisagé de mesurer les variations isothermes de l'aimantation, en fonction du courant de croissance imposé et en contrôlant plus précisément l'angle entre le champ de mesure et le plan de croissance. Cela est nécessaire afin de comprendre l'origine du maximum dans le champ coercitif et d'observer son évolution avec la morphologie.

De manière générale des mesures de thermorémanence et des mesures de susceptibilité alternative réalisées sur les arborescences flottantes et adsorbées permettraient de mieux caractériser les barrières d'énergie présentes dans les arborescences.

Des observations expérimentales de la distribution de l'aimantation dans une dendrite par MFM ou SEMPA associés avec des calculs numériques de la structure magnétique d'une dendrite pourraient permettre d'une part de modéliser les interactions dipolaires entre les dendrites et ainsi de mieux comprendre les effets d'un champ magnétique sur les arborescences magnétiques et d'autre part de mieux comprendre les propriétés magnétiques des ces arborescences.

Références

- [Aab90] Aaboubi O, Chopart J.P., Douglade J., Olivier A., Gabrielli C., and Tribollet B., J. Electrochem.Soc., 137 (1990) 1796
- [Aog75] Aogaki R., Fueki K., and Mukaibo T., *Denki Kagaku* 43 (1975) 504
- [Aog94] Aogaki R., Negishi T., Yamato M., Ito E., Mogi I., *Physica B*, 201 (1994) 611
- [Aog00] R. Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 2000, 25, 59
- [Arg88] Argoul F., Arneodo A., Graseau G., and Swinney H.L., *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988) 2558 et 63 (1989) 1322
- [Arg90] Argoul F., Arneodo A., Elezgaray J., Graseau G and Murenzi R., *Phys. Rev. A* 41 (1990) 5537
- [Arg95] Argoul F., Kuhn A., *Physica A*, 213 (1995) 209
- [Bar83] Bard A. J. et Faulkner L. R., *Electrochimie*, Masson, Paris, 1983
- [Bar94] Barkey, D.P., D. Watt, Z. Liu, and S. Raber, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1206
- [Ben83] Ben-Jacob E., Goldenfield N., Langer J.S., and Schön G., *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1930
- [Ben85] Ben-Jacob E., Godbey R., Goldenfield N., Koplik J., Levine H., Mueller T., and Sander L.M., *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1315
- [Ben86] Ben-Jacob, E., P. Garik, N.D. Goldenfeld and Y. Lareah, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 1903
- [Boc00] Bockris J. O'M., Reddy A. K. N., and Gamboa-Aldeco M., *Modern electrochemistry 2A*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2000
- [Bod99] Bodea S., Vignon L., Ballou R., and Molho P., *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2612
- [Bod00] Bodea S., "Arborescences magnétiques de fer et de cobalt élaborés par électrodéposition" thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2000
- [Bod01] Bodea S. , Heresanu V. , Ballou R., Molho P., *JMMM*, 226-30 (2001) 1978
- [Bod02] Bodea S., Ballou R., Pontonnier L., and Molho P., *Phys. Rev. B* 66 (2002) 224104
- [Boz25] Bozorth R.M., *Phys. Rev.* 26 (1925) 390
- [Bra84] Brady, R.M., and R.C. Ball, *Nature* 309 (1984) 225
- [Bru90] Bruinsma R., Alexander S., *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3074
- [Bru95] Bruyn J.R., *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 4843

- [Cha76] Chan S.K., Reimer H.H., and Kahlweit M., *J Cryst.Growth* 32 (1976) 303
- [Cha90] Chazalviel, J.N., *Phys. Rev. A* 42 (1990) 7355
- [Cha96] Chazalviel, J.N., M. Rosso, E. Chassaing, and V. Fleury, *J. of Electroanalytical Chemistry* 407 (1996) 61
- [Cho99] Chopart J. P., Devos O., Aaboubi O., Merienne E., Olivier. A, in *Fluid Mechanics and its Applications*, Vol 51 (Eds. Alemany A., Marty P., Thibault J.P.) Kluwer 1999, p 181
- [Cho91] Chopart J.P., Douglade J., Fricoteaux P., and Olivier A., *Electrochim. Acta.* 36 (1991) 459
- [Coe99] Coey, J.M.D., G. Hinds, and M.E.G. Lyons, *Europhys. Lett.* 47 (1999) 267
- [Cor91] Cork R.H., Pritchard D.C., and Tam W.Y., *Phys. Rev. A* 44 (1991) 6940
- [Cos91] Costa J.M., Sagués F., Vilarrasa M., *Phys. Rev. A* 43, 4057 (1991)
- [Des61] Despic A.R., *Electrochimica acta* 4 (1961) 325
- [Dev98] Devos O., Aaboubi O., Chopart J.P., Merienne E., Olivier A., and Amblard J., *J. Electrochem; Soc.* 145 (1998) 4135
- [Dev99] Devos O., Aaboubi O., Chopart J.P., Merienne E., Olivier A., Gabrielli C., and Tribollet B., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 496
- [Dev00] Devos O., Aaboobi O., Chopart JP., Olivier A, Gabrielli C, Tribollet B., *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 1544
- [Dra62] Drazic D.M. *Electrochimica acta* 7 (1962) 293
- [Ele00] Elezgaray J., Léger C., and Argoul F., *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), 3129
- [Erl93] Erlebacher J., Searson P. C., and Sieradzky K., *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3311
- [Fah01] Fahidy T.Z., *Progress in Surface Sciences* 68 (2001) 155
- [Fle91a] Fleury, V., Rosso M. and Chazalviel J.N., *Phys. Rev. A* 43 (1991)
- [Fle91b] Fleury, V., M. Rosso, J.N. Chazalviel and B; Sapoval, *Phys. Rev. A* 44 (1991) 6693
- [Fle91c] Fleury, V., ‘Croissance par voie électrochimique d’agrégats métalliques ramifiés’, Thèse de l’Ecole Polytechnique 1991
- [Fle92] Fleury, V., J.N. Chazalviel, and M. Rosso, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2492
- [Fle93a] Fleury, V., J.N. Chazalviel, and M. Rosso, *Phys. Rev.* 48E (1993) 1279
- [Fle93b] Fleury, V., J.H. Kaufman and D.B. Hibbert, *Phys. Rev.* 48E (1993) 3831
- [Fle94] Fleury, V., J.H. Kaufman and D.B. Hibbert, *Nature* 367 (1994) 435

- [Fle96a] Fleury, V., and D. Barkey, Europhys. Lett. 36 (1996) 253
- [Fle96b] Fleury, V., and D. Barkey, Physica A 233 (1996) 730
- [Fle97] Fleury V., Nature 390 (1997), 145
- [Fri91] Fricoteaux P., thèse, Reims, (1991)
- [Fri92] Fricoteaux P., Olivier A., and Delmas R., J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1096
- [Gar89] Garik, P., D. Barkey, E. Ben-Jacob, E. Bochner, N. Broxholm, B. Miller, B. Orr and R. Zamir, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2703
- [Gar91] Garik P., Hetrick J., Orr B., Barkey D., and Ben-Jacob E., Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 1606
- [Geh97] Gehano V. "Anisotropie magnétique perpendiculaire des couches minces épitaxiées d'alliages ordonnées FePd" Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble" 1997
- [Gig99] Gignoux D. Phénoménologie du magnétisme à l'échelle microscopique, dans Magnétisme I, Presses Universitaires de Grenoble 1999
- [Gri86] Grier, D., E. Ben-Jacob, R. Clarke and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1264
- [Gri87] Grier D. G., Kessler D. A., and Sander L. M., Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2315
- [Gri90] Grier D. G., Allen K., Goldman R. S., Sander L. M., and Clarke R., Rev. Lett. 64 (1990) 2152
- [Gri93] Grier, D., and D. Mueth, Phys. Rev. E 48 (1993) 3841
- [Gru76] Grundy, P.J., and G.A. Jones, Electron Microscopy in the Study of Materials, Edward Arnold, 1976
- [Gui64] Guinier A., "Théorie et techniques de la radiocristallographie" pag.127-130, Dunod, Paris, 1964
- [Guy91] Guyon E., Hulin J. P., Petit L., Hydrodynamique physique, InterEditions/Editions du CNRS, (1991)
- [Gon01] Gonzalez G., Marshall G., Molina F. V., Dengra S. and Rosso M., J Electrochem. Soc., 148(7),(2001),C479-C487
- [Her68] Herpin, A., Théorie du Magnétisme, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay, et Presses Universitaires de France 1968
- [Her92] Herzer G. J; of Magn. Magn. Mat. 112 (1992) 258

- [Hin01] Hind G., Spada F. E., Coey J. M. D., Ni Mhiocháin T. R., and Lyons M. E. G., J. Phys. Chem. B (2001), 105, 9487
- [Hut95] Huth, J.M., H.L. Swinney, W.D. McCormick, A. Kuhn and F. Argoul, Phys. Rev.E 51 (1995) 3444
- [Hib88] Hibbert, D.B., and J.R. Melrose, Phys. Rev. 38A (1988) 1036
- [Hib93] Hibbert D. B., Introduction to electrochemistry, Macmillan Press Ltd., 1993
- [Hin01] Hinds G., Spada F.E., Coey J.M.D., Ni Mhiocháin T. R., and Lyons M.E.G., J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9487
- [Hin02] Hinds G., Fernando M., Rhen F., and Coey J.M.D., IEEE Transactions on Magnetics, 38 (2002) 3216
- [Imr93] Imre A., Vértesy S., Pajkossy T., and Nyikos L., Fractals 1 (1993) 59
- [Imr00] Imre A., and Balazs L., Fractals 8 (2000) 349
- [Jen97] Jenks W.G., Sadeghi S.S.H., and Wikswo J.P. Jr., J.Phys. D: Appl. Phys., 30 (1997) 293
- [Lan62] Landölt, Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik. Chemie. Astronomie.Geophysik. Technik II-9-Magnetische Eigenschaften 1 (1962) Springer, Berlin, p 3-119
- [Lan70] Landölt, Börnstein, III-4a, (1970) Springer, Berlin, p 3 à 29.
- [Lin96] Lin J. K., and Grier D.G., Phys. Rew. E 54 (1996) 2690
- [Kac63] Kaczer J., Zeleny M., Suda P., Czech. J. Phys. B 13 (1963) 579
- [Kah89] Kahanda G. L. M. K. S., and Tomkiewicz M., J. Electrochem. Soc.,136, 1497 (1989)
- [Kah90] Kahanda G. L. M. K. S., and Tomkiewicz M., J. Electrochem. Soc.,137, (1990), 3423
- [Kes84] Kessler D. A. Koplik J., and Levine H., Phys. Rev A 30 (1984) 3161
- [Kuh94a] Kuhn A., Structuration interfaciale dans des systèmes électrochimiques, Thèse de l'Université de Bordeaux 1994 et les references citées dedans
- [Kuh94b] Kuhn A. and Argoul F., Phys. Rev. E 49 (1994) 4298
- [Leg98] Léger C., Elezgaray J., and Argoul F., Phys. Rev. E, 58 (1998) 7700
- [Leg00a] Léger C., Elezgaray J., and Argoul F., Phys. Rev. E, 61 (2000) 5452
- [Leg00b] Léger C., Elezgaray J., Argoul F., J. Electroanalytical. Chem. 486 (2000) 204
- [Löf98] Löffler J.F., Meier J.P., Doudin B., and Ansermet J-P., Phys. Rev. B 57 (1998) 2915
- [Lop92] López-Tomás, L., J. Claret, F. Mas, and F. Sagués, Phys. Rev. B 46 (1992) 11495

- [Mat84] Matsushita, M., M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 286
- [Mel90] Melrose, J.R., D.B. Hibbert, and R.C. Ball, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3009
- [Mhi01] Ni Mhiocháin T. R., Coey J. M. D., JMMM 226-230 (2001) 1281
- [Mog91] Mogi, I., S. Okubo, and Y. Nakagawa, Journal of the Physical Society of Japan 60 (1991) 3200
- [Mog93] Mogi, I., S. Okubo, and Y. Nakagawa, Journal of Crystal Growth 128 (1993) 258
- [Mog94] Mogi, I., M. Kamiko, S. Okubo, G. Kido, Physica B 201 (1994) 606
- [Mog95] Mogi, I., and M. Kamiko, Journal of the Physical Society of Japan 64 (1995) 4500
- [Mog96] Mogi, I., and M. Kamiko, Journal of Crystal Growth 166 (1996) 276
- [Mse03] Msellak K., "Electrodéposition métallique sous contrôle MHD: Caractérisation physique et électrochimique" Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (2003) et les références citées dedans
- [Mul63] Mullins W. W., and Sekerka R. F., Journal of Appl. Phys 34 (1963) 323
- [Nag90] Nagatani T., Sagués F., Journal of the Physical Society of Japan 59 (1990)3447
- [O'Br97] O'Brien R.N., Santhanan K.S.V., J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 573
- [Oli00] Olivier A., Chopart J.P., Merienne E., Aaboubi O, Amblard J., Models. Chem. 137 (2000) 213
- [Per38] Perrier A., Mermod C., Helv. Phys. Acta, 11 (1938) 362
- [Per43] Perrier A., Mermod C., Besse-Walter E., Helv. Phys. Acta, 26(1943) 1861
- [Per95] Perez J.P., Dupuis V., Tuailon J., Perez A., Paillard V., Melinon P., Treilleux M., Thomas L., Barbara B., Bouchet-Fabre B., J of Magn. Magn. Mat. 145 (1995) 74
- [Per02] Perov N.S., Sheverdyeva P.M., Inoue M., J. Appl. Physics 91 (2002) 8557
- [Roc94] Rochow T.G., and P.A. Tucker, Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustic, Plenum Press, New York, 1994
- [Ros94] Rosso, M., J.N. Chazalviel, V. Fleury, and E. Chassaing, Electrochim. Acta 39 (1994) 507
- [Ros99] Rossignol, M.F., et M. Schlenker, Ferromagnétisme d'un système idéal, dans Magnétisme I, Presses Universitaires de Grenoble 1999
- [Saw86] Sawada, Y., A. Dougherty and J.P. Gollub, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1260
- [Sch88] Schlichting H., Boundary-layer theory", 7th ed., Mc Graw-Hill, Ney-York, 1988

- [Tam91] Tam, W.Y., and J.J. Chae, Phys. Rev. A 43 (1991) 4528
- [Tri91] Trigueros P. P., Claret J., Mas F., and Sagues F., J.Electroanal.Chem. 312 (1991), 219
- [Tri 92] Trigueros P. P., Claret J., Mas F., and Sagues F., J.Electroanal.Chem. 328 (1992), 165
- [Tu95] Tu Y., Levine H., Phys. Rev. E 52 (1995) 5134
- [Vig96] Vignon L "Arborescences magnétiques" rapport de stage DEA , Université Joseph Fourier-Grenoble1 (1996)
- [Was99] Waskaas M., Kharkats Y.I., J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4876
- [Wan93] Wang M., Ming N., Bennema P., Phys. Rev.E, 48 (1993), 3825
- [Wan94] Wang M., Willem J.P., Ming N., and Bennema P, Nature 367 (1994) 438
- [Wit81] Witten, T.A., and L.M.Sander, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1400
- [Wit83] Witten, T.A., and L.M.Sander, Phys. Rev. B 27 (1983) 5686
- [www.1] <http://rsb.info.nih.gov/nih-image>
- [www.2] [<http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/niveau2/PagePrincipeMEB.htm>]
- [Yan54] Yang. L., J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 465
- [Yog93] Yogi T., and Nyuyen T.A., IEEE Trans. on Magn. 29 (1993) 307
- [Zha00] Zhang K. Q., Wang M., Zhong S., Chen G. X., and Ming N. B., Phys. Rev. E, 61, (2000) 5512
- [Zha01] Zhang Ke-Qin, Wang M., Peng W. R., Xiao Y., Ming N., Phys. Lett. A 278 (2001) 286
- [Zik96] Zik O. and Moses E. Phys. Rew. E 53 (1996) 1760