



**HAL**  
open science

# Arborescences magnétiques de fer et de cobalt élaborées par électrodéposition

Simona Bodea

► **To cite this version:**

Simona Bodea. Arborescences magnétiques de fer et de cobalt élaborées par électrodéposition. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2000. Français. NNT: . tel-00005942

**HAL Id: tel-00005942**

**<https://theses.hal.science/tel-00005942>**

Submitted on 21 Apr 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

**Simona BODEA**

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**

# **Arborescences magnétiques de fer et de cobalt élaborées par électrodéposition**

Soutenue le 22 Septembre 2000

## **Composition du jury:**

Président: Jean-Louis Porteseil

Rapporteurs: Vincent Fleury  
André Thiaville

Examineurs: Emil Burzo  
Rafik Ballou  
Pierre Molho

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

*à ma famille*

# Remerciements

Me voilà au terme d'une recherche dans laquelle j'ai investi trois ans de ma vie. Un parcours qui a eu ses hauts et ses bas, mais que je n'ai pas dû (heureusement !) traverser toute seule. J'ai été entourée par des gens qui m'ont conseillée, motivée, aidée... supportée. C'est maintenant le moment de les remercier tous.

Je voudrais remercier Claudine Lacroix, directrice du laboratoire Louis Néel, mais aussi Dominique Givord, ancien directeur, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire et pour l'intérêt qu'ils ont montré pour mon travail.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury : son président, Jean-Louis Porteseil, un chercheur et un homme admirable dont les conseils m'ont été toujours utiles ; André Thiaville pour l'intérêt et le temps accordés à la lecture critique du texte ; Vincent Fleury, pour les riches discussions et conseils qui m'ont aidée à mieux comprendre une physique dont je venais de faire la connaissance; Emil Burzo, pour avoir contribué à ma formation universitaire dans mon pays d'origine et pour m'avoir donné l'opportunité d'étudier en France.

La plus grande chance durant ma recherche a été d'avoir deux directeurs de thèse, les meilleurs que j'aurais pu espérer : Rafik Ballou et Pierre Molho. Deux excellents chercheurs et deux hommes admirables qui ne se sont pas lassés de me conseiller, appuyer, motiver... Ils m'ont fait profiter de leurs connaissances, de leur temps, de leur gentillesse, de leur grande imagination. Je leur remercie pour leur contribution, pour leur présence, pour leur amitié. J'espère avoir été pour eux une compagnie tout aussi agréable qu'ils l'ont été pour moi, même si je sais qu'ils gardent de mon passage au moins un regret : celui de ne pas avoir réussi de me faire pleurer une seule fois.

Mes remerciements vont aussi à Lilliane Pontonnier, pour la partie du travail menée ensemble et durant laquelle j'ai beaucoup appris, pour son esprit ouvert et franc, pour sa bonne humeur, et notamment pour m'avoir appris la plus belle expression française que je connaisse : “ combat de nègres dans un tunnel ”.

Je remercie aussi Caroline Dos Santos pour son amitié, pour avoir su m'écouter et partager avec moi mes moments de joie et de détresse. Sa présence à mes côtés a rendu mon séjour en France plus facile, plus agréable.

Je remercie tous mes autres collègues du laboratoire, pour les cafés qu'on a pris ensemble, pour les conversations plus ou moins scientifiques, et pour tous les petits gestes qui ont rendu mes journées de travail agréables. Je remercie aussi l'entier personnel administratif et technique pour la compétence et la gentillesse dont ils ont toujours fait l'épreuve. Je remercie en particulier Eric Eyraud pour le temps et la patience qu'il a dépensés pour m'initier à la magnétométrie à SQUID et Philippe David qui a toujours été prêt à m'aider à surpasser toutes les difficultés techniques que j'ai rencontrées (je crois qu'il se rappellera toujours, certainement avec plaisir, d'un certain évaporateur...).

Enfin, je ne pourrais pas oublier mes amis, nombreux et proches, ceux qui m'ont accompagnée dans ma vie à l'extérieur du laboratoire, mais dont la présence a fait profiter au travail aussi. Je ne vous nomme pas, vous vous reconnaîtrez. Je vous remercie pour votre amitié, pour les souvenirs qu'on s'est faits ensemble et pour ceux qui nous attendent.

## Résumé

Ce travail concerne la croissance d'arborescences magnétiques de fer et de cobalt par électrodéposition en cellule mince. Seules deux morphologies sont obtenues, une dense avec de nombreuses branches à faible concentration et une ramifiée avec moins de branches à forte concentration.

L'effet d'un champ magnétique sur la croissance est étudié. En champ vertical, contrairement aux métaux non magnétiques, la morphologie des dépôts de fer et de cobalt ne spirale pas. Un changement de morphologie est toutefois observé, plus prononcé à forte concentration. En champ horizontal, à forte concentration, les morphologies observées sont allongées dans la direction du champ. Pour le fer à faible concentration, la morphologie isotrope et circulaire en l'absence du champ devient d'une manière surprenante rectangulaire sous champ. Ce changement s'explique par une sélection de la direction de croissance des branches, résultant des interactions dipolaires entre les branches aimantées et des branches avec le champ.

Des observations en TEM montrent qu'à l'échelle nanométrique les branches sont des dendrites monocristallines, que la croissance aie lieu sans champ ou sous champ horizontal. Par contre l'effet d'un champ vertical se manifeste à cette échelle par une distorsion de la maille cubique dans le cas du fer et un basculement de l'axe  $\bar{c}$  de la maille hexagonale dans le cas du cobalt.

Les propriétés magnétiques des arborescences révèlent des comportements différents pour les arbres denses et ramifiés. Les premiers ont un comportement de type 'grains fins' tandis que les seconds sont plus proches du matériau massif. Ces comportements peuvent s'interpréter comme résultant d'une large distribution de la taille des branches.

Enfin, une nouvelle technique consistant à déposer une fine couche d'or sur une des lames de verre de la cellule a permis l'obtention d'arborescences adsorbées de fer. La croissance n'est alors plus dendritique et le comportement magnétique en est modifié.

## Mots clés

Electrodéposition

Arborescence magnétique

Dendrite

Fractal

Microscopie électronique

Effet de champ magnétique

Interactions dipolaires

Propriétés magnétiques

## Abstract

Magnetic arborescences of iron and cobalt were grown by electrochemical deposition in a thin cell. Only two morphologies were obtained, one 'dense' with many branches at low concentration and one 'sparse' with few thick branches at high concentration.

The effect of a magnetic field on the growth is studied. In vertical field, perpendicular to the cell, the morphology of the deposits is not spiraling like in the case of non magnetic metals. A change of the morphology is however observed, stronger at high concentration. In horizontal field, at high concentration, the deposit grows in the direction of the field. In the case of iron at low concentration, the morphology change from isotropic and circular in zero field to rectangular in finite field. This symmetry breaking is explained as resulting from a selection of the orientation of the branches, associated with a minimization of the dipolar energy of the growing branches.

TEM observations show that at nanometric scale the branches are single crystalline dendrites, the growth being realized without or in horizontal magnetic field. However, the vertical field effects appear at that scale as a distortion of the cubic cell in the case of iron and a flip of the  $\bar{c}$  axis of the hexagonal cell in the case of cobalt.

Magnetic properties of the arborescences show different magnetic behaviors for the dense and sparse arborescences. Dense arborescences show a behavior akin to that of 'fine grains' while the sparse arborescences are not too different from the bulk material. These behaviors can be interpreted as resulting from a large size distribution of the branches.

Finally, a new technique consisting in the deposition of a thin gold layer on one of the glass plates of the cell was used. Iron arborescences were thus obtained. The growth is not anymore dendritic and the magnetic behavior is modified.

## Keywords

Electrochemical deposition  
Magnetic arborescence  
Dendrite  
Fractal

Electronic microscopy  
Magnetic field effect  
Dipolar interactions  
Magnetic properties

# Sommaire

<b>Introduction</b>	7
<b>Chapitre I. Universalité de la forme arborescente</b>	9
I.1 Exemples de formes arborescentes	9
I.1a Exemples naturels	9
I.1b Exemples numériques	12
I.1c Exemples expérimentaux	14
I.2 Mécanismes de croissance et modélisation	19
I.2a La croissance dendritique en solidification	19
I.2b La digitation visqueuse	22
I.3 L'Électrodéposition	23
I.3a. Historique	23
I.3b. Mécanismes en jeu	28
<b>Chapitre II. Croissance d'arborescences magnétiques par électrodéposition</b>	43
II.1 Dispositif expérimental	43
II.2 Morphologies obtenues	46
II.3 Expériences complémentaires	50
<b>Chapitre III. Effets d'un champ magnétique sur la croissance</b>	55
III.1 Champ perpendiculaire au plan de croissance	55
III.2 Champ parallèle au plan de croissance	60
III.3 Interprétation du rectangle	67
III.4 Modélisations numériques de type DLA	71



<b>Chapitre IV. Caractérisation microscopique et submicronique des arborescences</b>	81
IV.1 Microscopie Electronique à Balayage	81
IV.2 Microscopie Electronique à Transmission	84
IV.2a Principes de la microscopie électronique à transmission	84
IV.2b Résultats et interprétations	88
IV.3 Micro imagerie et micro diffraction aux RX	106
<b>Chapitre V. Propriétés magnétiques des arborescences</b>	109
V.1 Méthode expérimentale	109
V.1a Principe du magnétomètre à SQUID	109
V.1b Contribution du substrat	112
V.2 Arbres de fer	114
V.2a Isothermes de l'aimantation	114
V.2b Hystérésis thermomagnétique	119
V.3 Arbres de cobalt	121
V.3a Isothermes de l'aimantation	121
V.3b Hystérésis thermomagnétique	124
V.4 Analyse et discussions	125
<b>Chapitre VI. Arborescences adsorbées</b>	137
VI.1 Présentation de la cellule	137
VI.2 Premiers résultats	140
<b>Conclusion et perspectives</b>	147
<b>Références</b>	151

# Introduction

Une variété de formes s'observe dans la nature et un défi scientifique toujours actuel est d'en appréhender les origines et les fonctionnalités éventuelles. Souvent une même forme se retrouve dans des systèmes très différents issus tant de la botanique, de la biologie, de la chimie que de la physique. Il en est ainsi de la forme arborescente telle qu'elle se révèle dans les arbres et plantes mais aussi dans les réseaux de neurones ou vasculaires, dans les réseaux de rivières, les cristaux géologiques, etc. Ces systèmes sont générés par des processus complexes et très différents et il importe fondamentalement de comprendre en quoi ils peuvent conduire à des formes similaires. Expérimentalement, la croissance dendritique, l'injection d'un fluide peu visqueux dans un fluide très visqueux, le claquage diélectrique, l'électrodéposition, etc. sont autant de méthodes permettant d'obtenir à volonté des formes arborescentes ressemblant à celles rencontrées dans la nature et donc d'étudier les mécanismes qui en sont à l'origine.

Un avantage appréciable de l'électrodéposition de sels métalliques est qu'elle est aisée à mettre en oeuvre expérimentalement et qu'elle permet de produire des formes variées en fonction de paramètres externes faciles à contrôler. De nombreuses études ont concerné la croissance d'agrégats arborescents métalliques dans des cellules électrolytiques minces. La plus grande partie de ces travaux a concerné des métaux non magnétiques comme le zinc, le cuivre ou l'argent, avec comme motivation essentielle l'étude de la morphologie des dépôts obtenus en fonction de différents paramètres externes comme la concentration initiale de la solution, le potentiel appliqué, l'épaisseur de la cellule, la présence des impuretés dans la solution, etc.

Le travail de cette thèse concerne la croissance d'agrégats métalliques magnétiques arborescents par voie électrochimique. Un champ magnétique peut alors constituer un paramètre supplémentaire, susceptible d'influer sur la morphologie des dépôts. Nous montrerons que des changements spectaculaires de morphologie sont effectivement induits lors de l'application d'un champ magnétique pendant la croissance. Les propriétés magnétiques d'objets arborescents, présentant une forme extrêmement irrégulière, devraient également conduire à des propriétés spécifiques. Nous montrerons ainsi que les propriétés magnétiques des dépôts semblent dépendre de leur morphologie.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante:

Dans la chapitre I nous présentons quelques exemples de systèmes arborescents naturels, expérimentaux ou obtenus à partir de simulations numériques. Nous discutons ensuite plus en détail de la solidification d'une substance pure et de la digitation visqueuse. Nous considérons enfin le cas de l'électrodéposition en cellule mince, méthode expérimentale utilisée dans ce travail.

Le chapitre II décrit le dispositif expérimental employé, les difficultés rencontrées, ainsi que les morphologies des dépôts que nous avons réussi à obtenir. Nous présentons également quelques expériences complémentaires non considérés par la suite mais ouvrant des perspectives intéressantes.

Dans le chapitre III nous décrivons l'influence d'un champ magnétique sur la croissance d'arborescences de fer et de cobalt. Nous présentons les changements induits sur la morphologie des dépôts par l'application d'un champ magnétique pendant la croissance, perpendiculairement et ensuite parallèlement au plan de cellule. Quelques essais de simulations numériques réalisées à partir d'un modèle de type DLA ont été effectués pour comprendre les effets de champ magnétique observés. Ils sont commentés à la fin de ce chapitre.

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation des arborescences obtenues avec ou sans application d'un champ magnétique par Microscopies Electroniques à Balayage et à Transmission. La morphologie et la cristallisation des branches des arborescences à l'échelle nanométrique sont étudiées, en liaison avec la morphologie des dépôts à l'échelle macroscopique. Cette étude avait pour objectif d'étudier le caractère cristallin des agrégats obtenus et d'appréhender les échelles auxquelles les effets du champ magnétique sur la morphologie se manifestent.

Dans le chapitre V nous présentons les mesures magnétiques réalisées sur les arborescences de fer et de cobalt ainsi obtenues et caractérisées. Nous discutons ensuite des propriétés magnétiques mesurées en liaison avec la morphologie macroscopique des agrégats.

Le chapitre VI décrit une technique expérimentale différente de celle utilisée dans les chapitres précédents, permettant l'obtention des dépôts plus 2D, plus robustes et plus facilement récupérables ainsi que les perspectives qu'ouvre l'utilisation de cette technique.

Enfin nous terminons par les conclusions et les perspectives de ce travail.

# Chapitre I

## Universalité de la forme arborescente

En observant la nature nous sommes souvent étonnés de découvrir des structures avec des morphologies qui sont très ressemblantes quoique résultant de processus assez différents. Il y a presque cent ans, en 1917, Sir D'Arcy Thompson faisait remarquer dans son livre 'On Growth and Form'[Arc17] les correspondances de formes et modes de croissance existantes dans le monde naturel, en incitant les physiciens et les mathématiciens à les appréhender: «...*les phénomènes physiques auxquels nous sommes confrontés n'ont pas moins de beauté et sont à peine moins variés que ceux qui suscitent notre admiration au sein du monde vivant. Les vagues de l'océan, les vaguelettes qui viennent mourir sur le sable, la courbe harmonieuse d'une baie, la ligne des collines sur l'horizon, la forme des nuages, tous ces phénomènes sont autant d'énigmes dans le domaine de la forme, autant de problèmes dans le domaine de la morphologie.*». Aujourd'hui encore, dans divers domaines de recherche comme la physique, la biologie, la botanique etc., on essaye de comprendre l'origine de ces formes avec en particulier pour objectif d'en extraire des caractères universels. Nous commençons ainsi la présentation de ce travail par quelques exemples de formes arborescentes rencontrées dans la nature, en même temps que quelques exemples de telles formes obtenues expérimentalement ou à partir des simulations numériques. Nous rappellerons comment les phénomènes en jeu sont modélisés dans les cas de la solidification d'une substance pure, de la digitation visqueuse et de l'électrodéposition de sels métalliques, celui-ci étant le système que nous avons choisi pour notre étude.

### I.1 Exemples de formes arborescentes

#### I.1a Exemples naturels

Les formes arborescentes naturelles qui viennent immédiatement à l'esprit sont celles rencontrées en botanique: les plantes, les arbres, les nervures des feuilles d'arbre sont des systèmes ramifiés (un exemple est donné sur la figure I.1). C'est dans la ressemblance avec ces systèmes que se trouve sémantiquement l'origine des termes comme arbre, branches, forme arborescente, arborisation, employés maintenant pour la description de nombreux

systèmes physiques, biologiques, géologiques, ... D'une manière générale, il existe une étroite relation entre la forme arborescente et le fonctionnement de ces systèmes: la forme arborescente, ayant une très grande surface, maximise les échanges avec le milieu extérieur.

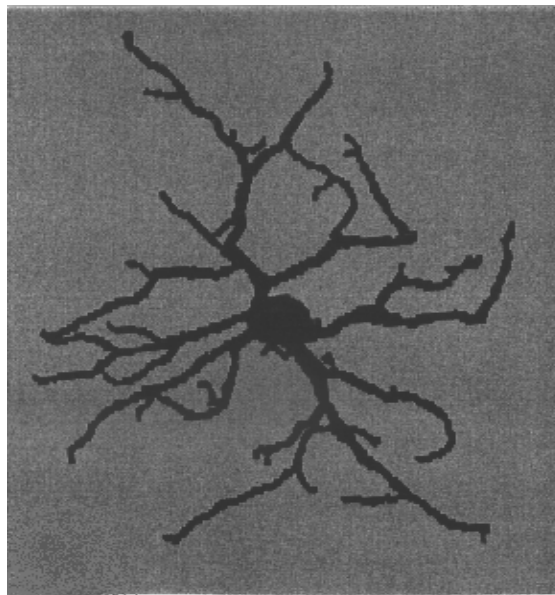


Figure I.1 Exemple de 'dendrite végétale'

En biologie animale les formes arborescentes abondent. Nous citerons comme exemples caractéristiques: le système vasculaire, les poumons, le pancréas, diverses glandes, le neurone. Comme pour les plantes la forme arborescente joue également un rôle important dans le fonctionnement des organes. A la différence des plantes l'échange de ces systèmes se fait avec l'intérieur de l'organisme: ils sont également des systèmes ramifiés, comme les plantes, mais tournés vers l'intérieur [Hal99].

Considérons par exemple les neurones. Ce sont des cellules nerveuses constituées d'un corps cellulaire central et de prolongements: l'axone et l'arborisation dendritique. Un exemple de neurone rétinien est donné sur la figure I.2 [Guy91]. La partie dendritique du neurone représente 90% de sa surface et est responsable des connections (synapses) avec d'autres neurones. L'influx nerveux traverse le neurone des dendrites vers l'axone, pour se propager vers les cellules suivantes. L'efficacité de la transmission des informations dépend des synapses ainsi que de la géométrie de la partie arborescente du neurone. Des paramètres comme la localisation des synapses au niveau des branches dendritiques, la longueur, le diamètre des dendrites ainsi que le nombre de bifurcations semblent être pertinents pour caractériser l'échange d'informations au niveau cellulaire. A l'heure actuelle on pense que la

forme de la partie arborescente du neurone est contrôlée principalement par le code génétique mais que l'environnement peut induire des modifications via des facteurs mécaniques, électriques et biochimiques [Ter99]. L'influence de ces facteurs est étudiée in vivo et in vitro. Il existe dans la littérature des analyses quantitatives de la partie arborescente des neurones en terme de dimension fractale ainsi que des propositions pour expliquer certaines étapes de la croissance d'un neurone à partir d'un processus d'agrégation limité par la diffusion [Cas90] (le principe de ce modèle, 'Diffusion Limited Aggregation' (DLA), est présenté dans le sous chapitre suivant).



*Figure I.2 Photographie d'un neurone rétinien dont la morphologie arborescente ressemble à celle des agrégats de type DLA [Guy91](les agrégats DLA résultent d'un modèle numérique que nous allons présenter dans le sous chapitre suivant)*

En géologie, on trouve aussi une large variété de formes arborescentes résultant dans la plupart des cas d'une combinaison de processus physiques et chimiques. Il existe dans ce cas, des systèmes ramifiés depuis l'échelle du centimètre, comme les dendrites minérales, jusqu'à l'échelle du kilomètre, comme les réseaux fluviaux. Les réseaux de rivières ont été beaucoup étudiés, principalement à travers des modèles numériques (voir par exemple [Mea96]). La croissance des dendrites minérales est analogue à la croissance des dendrites dans la physique des matériaux. Sur la figure I.3 nous présentons un exemple de croissance d'arbres d'oxyde de manganèse le long de couches de calcaire[Guy91]. Leur morphologie est très semblable à celles obtenues en électrodéposition, ou dans d'autres systèmes expérimentaux que nous allons présenter dans le sous chapitre suivant.



*Figure 1.3 Croissance d'arbres d'oxyde de manganèse le long de couches de calcaire [Guy91].*

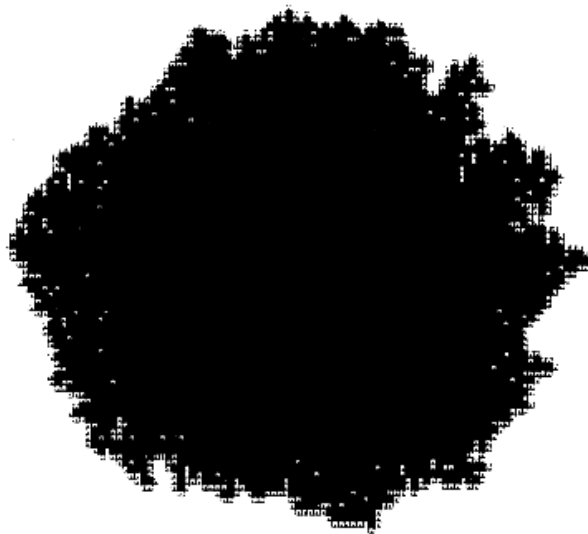
### **I.1b Exemples numériques**

Parmi les modèles numériques essayant de simuler la croissance des formes arborescentes observées dans la nature nous avons choisi d'en présenter seulement deux: le modèle Eden et le modèle DLA ('Diffusion Limited Aggregation').

Le modèle Eden [Ede61] a été introduit dans les années '60 dans le but de simuler des croissances de tumeurs. Son principe est très simple. On place une particule au centre d'un réseau carré et on agrège des particules à ce germe, l'une après l'autre, avec une seule règle: chaque nouvelle particule est collée avec la même probabilité en n'importe quel point de la surface de l'agrégat qui se forme. A présent existent trois variantes du modèle Eden [Jul85] différant entre elles par la façon de sélectionner le site qui va être occupé ultérieurement. Dans le modèle Eden A, un site faisant partie du périmètre extérieur à l'agrégat va être occupé avec une probabilité  $1/N_p$ , avec  $N_p$  le nombre total des sites du périmètre. Ainsi, chaque site voisin de l'agrégat a la même chance d'être occupé à l'itération suivante. Dans le modèle Eden B une liaison libre est occupée avec la probabilité  $1/N_l$ , avec  $N_l$  le nombre total des liaisons existantes entre un site occupé et un site libre du réseau. De cette façon, un site du périmètre connecté avec une particule de l'agrégat à travers plusieurs liaisons a plus des

chances d'être occupé par une particule dans la version B que dans la version A. Enfin dans la version Eden C tous les sites situés à la surface de l'agrégat, c'est-à-dire ayant des premiers voisins libres, sont considérés avec une probabilité égale,  $1/N_S$ , avec  $N_S$  le nombre total des sites situés à la surface de l'agrégat. Une fois un tel site choisi, on ajoute d'une manière aléatoire une particule dans un de ses sites voisins libres. Les trois versions du modèle Eden, conduisent vers un même état caractérisé par les mêmes lois d'échelle, mais la convergence vers cet état asymptotique est différente d'une version à l'autre [Vic89].

Les clusters générés à partir de ce modèle sont compacts mais avec une surface fractale (figure I.4) [Vic89].

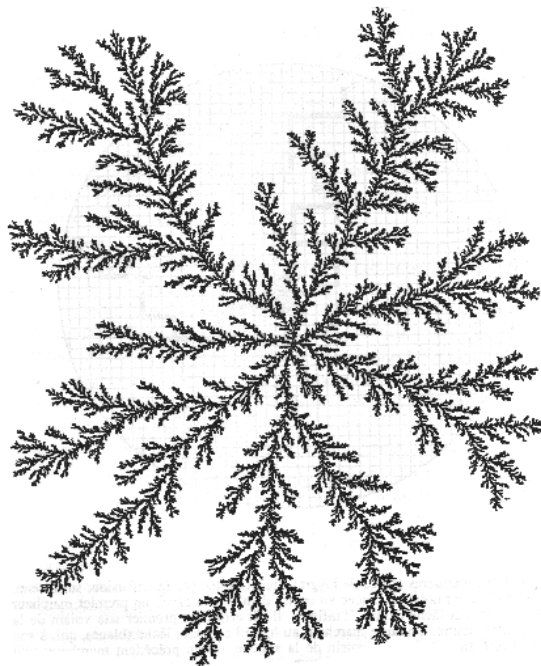


*Figure I.4 Exemple d'agrégat Eden A contenant 5000 particules[Vic89]. Il est compact mais sa surface est fractale.*

Le modèle numérique 'Diffusion Limited Aggregation'(DLA) est à présent probablement le modèle numérique de croissance d'agrégats fractals le plus connu. Il a été introduit en 1981 par Witten and Sander [Wit81] et a immédiatement fasciné par sa simplicité. En géométrie circulaire, par exemple, on commence par placer un point (une souche) à l'origine du réseau, puis on lâche depuis une source située très loin ('à l'infini') un marcheur au hasard. Ce marcheur est arrêté dès qu'il arrive au contact de la souche, créant ainsi un "amas" (souche+particule). On lâche alors un nouveau marcheur qui migre au hasard dans le réseau, jusqu'à ce qu'il soit arrêté à son tour dès qu'il est au contact de l'une ou l'autre des deux particules de l'amas. On réitère le processus jusqu'à former un amas de N



particules: la structure d'un tel amas est fractale. La complexité des formes obtenues par le DLA peut se comprendre qualitativement de la façon suivante: au cours de la croissance, un marcheur provenant de l'infini a une probabilité plus élevée de se fixer sur une branche, que de se fixer au fond d'un golfe. Ainsi, à tout niveau, la formation de branches (principales, secondaires, etc...) est favorisée par la diffusion des marcheurs, et la forme résultante est un arbre très ramifié. Ce modèle, même s'il est très simple, donne des arborescences avec des morphologies comparables à celles des agrégats obtenus dans les systèmes réels, comme par exemple l'électrodéposition ou les colonies de bactéries, car le mécanisme de ces croissances, même s'il n'est pas uniquement de diffusion, se fait souvent sous l'effet d'un potentiel dont les équations sont semblables à celles du modèle DLA. On peut également s'affranchir du réseau mais le principe est le même (DLA 'hors du réseau') [Mea85]. Sur la figure I.5 on présente un tel amas contenant six millions de particules. Dans le chapitre III, nous présentons diverses variantes du modèle DLA, introduites pour essayer de prendre en compte une plus grande complexité des systèmes réels.



*Figure I.5 Exemple d'agrégat DLA hors réseau, contenant six millions de particules (obtenue par P. Ossadnik et extrait de la référence [Fle91c]).*

### **I.1c Exemples expérimentaux**

Parmi les systèmes physiques expérimentaux capables de générer des formes arborescentes, les plus connus et étudiés sont probablement la solidification, la digitation

visqueuse et l'électrodéposition. Nous allons présenter ici les deux premiers systèmes, le cas de l'électrodéposition étant traité plus en détail dans le sous chapitre I.3. Nous décrirons aussi en fin du présent sous-chapitre, un exemple de système expérimental biologique générant des structures arborescentes: la croissance de colonies de bactéries.

La formation des dendrites<sup>1</sup> en solidification est un exemple de croissance hors d'équilibre qui a beaucoup été étudiée pendant ces dernières années. Du point de vue expérimental, lorsqu'on introduit un germe solide dans un liquide sous refroidi (maintenu à une température  $T_{\infty} < T_S$ , où  $T_S$  est la température de solidification), la phase solide va croître au détriment de la phase liquide, et l'interface solide-liquide peut devenir instable et générer des dendrites. Le paramètre de contrôle expérimental est le degré de sous-refroidissement  $\Delta T = T_S - T_{\infty}$ . Des expériences de ce type ont été réalisées par Glicksman et al. [Gli76] en 1976 en utilisant le succinonitrile. Celui-ci a une température de solidification pas trop élevée ( $T_S = 58.1^{\circ}\text{C}$ ) et une symétrie cubique. Sur la figure I.6a nous présentons l'exemple d'une dendrite de succinonitrile obtenue par Glicksman et al. lors de leurs expériences. On observe des deux cotés de la branche principale des branches latérales parallèles entre elles et faisant un angle de  $90^{\circ}$  avec la branche principale, montrant que l'anisotropie cristalline est un paramètre important dans le problème de croissance dendritique. Des expériences similaires ont été réalisées par Fujioka [Lan80] en 1978 avec de l'eau. Sur la figure I.6b nous montrons l'exemple d'un cristal de glace obtenu par Fujioka. Nous remarquons ici les angles de  $60^{\circ}$  entre les branches, reflétant la symétrie hexagonale de la glace.

Les expériences réalisés par Glicksman et al. en 1976 ont montré que pour un degré de sous-refroidissement  $\Delta T$  donné, une même dendrite (même vitesse de croissance et même rayon de courbure de la pointe) est observée d'une manière reproductible. Ultérieurement, en parallèle avec des travaux théoriques, de nombreuses autres expériences ont été réalisées [Gli93], [Hua81], [Mus92], dans un but plus quantitatif et de comparaison avec les modèles proposés. La description et la modélisation des phénomènes en jeu lors de la solidification d'une substance pure sera présentée dans le sous chapitre suivant.

Un autre système expérimental, cette fois hydrodynamique, pouvant générer des formes arborescentes, est la digitation visqueuse. Elle est observée lorsqu'on pousse un fluide moins visqueux dans un fluide plus visqueux. Le dispositif expérimental est typiquement une cellule de Hele-Shaw [Hel98], constituée par deux plaques, avec un espace inter- plaque de faible

---

<sup>1</sup> Le mot 'dendrite' dérive du mot grec 'dendron' qui signifie 'arbre'. Il est utilisé généralement pour dénommer une morphologie ramifiée, présentant une branche principale et des branches latérales parallèles, espacées régulièrement. En métallurgie les dendrites sont d'habitude des monocristaux.

épaisseur dans lequel on introduit le fluide plus visqueux (figure I.7). Par le coté, si la cellule est rectangulaire, ou par le milieu, si la cellule est circulaire, on injecte le fluide moins visqueux avec une pression  $p$  bien définie. Typiquement le fluide injecté est l'air.

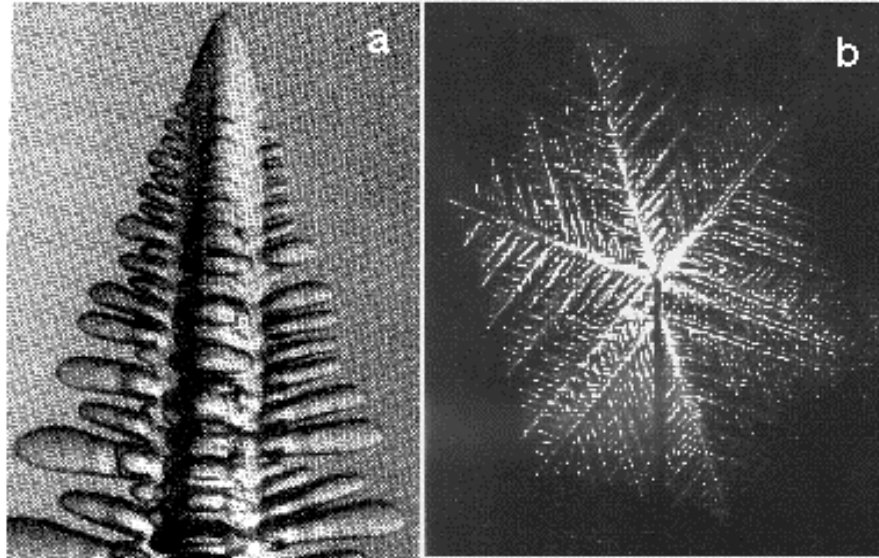


Figure I.6 (a). Dendrite de succinonitrile obtenue pour un degré de sous-refroidissement de  $0.1\text{ K}$  [Gli93]. La dendrite pousse dans la direction  $[100]$  avec des branches latérales suivant les 4 directions définies par les axes d'ordre 4 perpendiculaires à cet axe de croissance. (b). Photographie d'un cristal de glace dendritique obtenu à partir d'un degré de sous-refroidissement de  $2.34\text{ K}$  [Lan80].

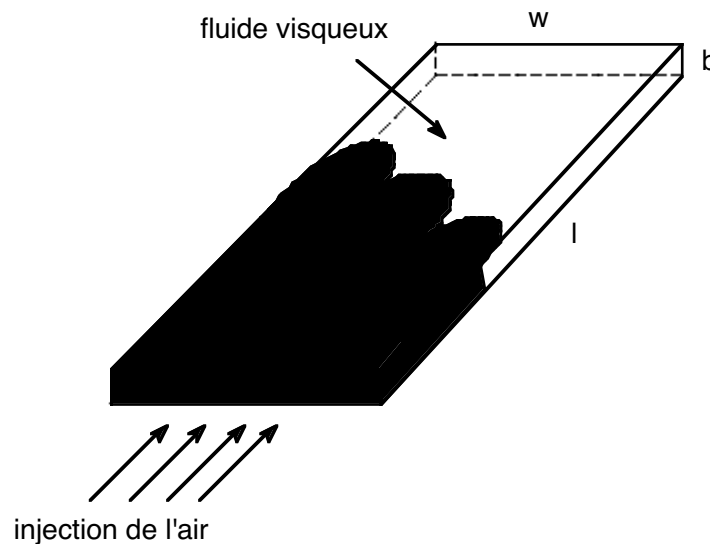


Figure I.7 Schéma représentant une cellule Hele-Shaw avec une largeur  $w$ , une longueur  $l$  et une épaisseur  $b$ .

En fonction des paramètres expérimentaux choisis, comme l'épaisseur de la cellule, la différence de viscosité entre les deux fluides, la pression à laquelle on injecte le fluide moins visqueux, l'interface peut devenir instable et prendre diverses formes. A partir de ces paramètres, il est possible de définir un paramètre de contrôle sans dimensions dans le système, qui dans le cas d'une cellule rectangulaire s'écrit [Tab86]:

$$\frac{1}{B} = 12 \left( \frac{w^2}{b^2} \right) \frac{\mu v}{\gamma} \quad (1)$$

où  $w$  et  $b$  sont la largeur et l'épaisseur de la cellule,  $\mu$  est la viscosité du fluide plus visqueux (nous considérons que le fluide injecté a une viscosité négligeable par rapport à l'autre fluide).  $v$  est la vitesse de l'interface et  $\gamma$  est la tension de surface. Pour des grandes valeurs du paramètre  $(1/B)$ , l'interface n'est pas stable et des morphologies ramifiées sont générées [Tab86]. Sur la figure I.8 nous présentons deux morphologies différentes de l'interface observées dans ce système: un doigt stable obtenu pour un paramètre  $(1/B)$  petit, appelé doigt de Saffman-Taylor (figure I.8a), et une structure ramifiée pour un paramètre  $(1/B)$  grand (figure I.8b).

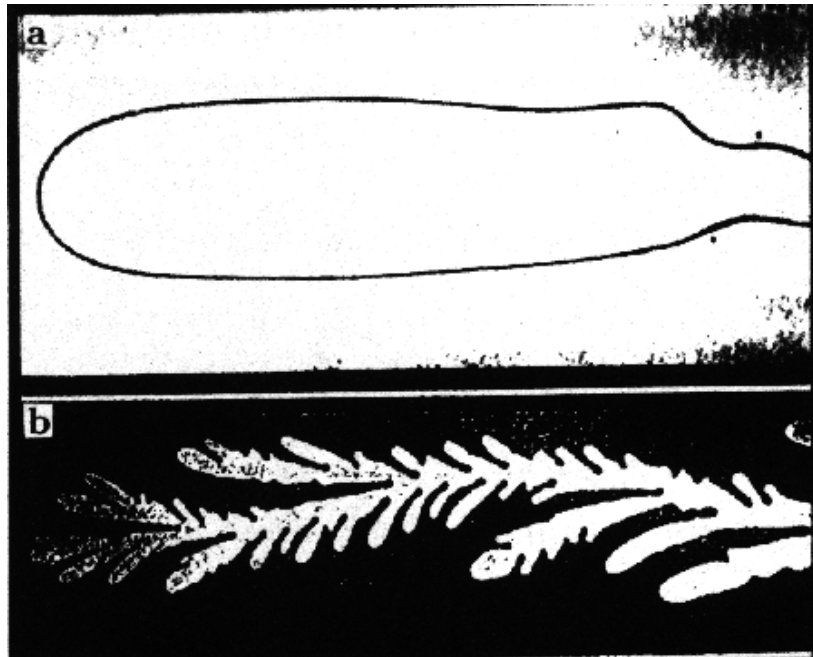


Figure I.8 Structures observées expérimentalement dans une cellule de Hele-Shaw (a). formation d'un doigt stable à  $(1/B)$  petit [Saf58] (b). formation d'une structure ramifiée à  $(1/B)$  grand [Arn90]. Le paramètre  $(1/B)$  est défini conformément à l'équation (1).

Des structures dendritiques similaires à celles observées en solidification peuvent être obtenues en introduisant l'équivalent de l'anisotropie cristalline dans le système. Ceci a été réalisé expérimentalement par Ben-Jacob et al. [Ben85] en gravant sur une des deux plaques de la cellule un réseau de symétrie carrée ou triangulaire. Nous présentons sur la figure I.9 deux croissances de ce type réalisées par Ben-Jacob et al. Comme pour la solidification d'une substance pure, nous allons présenter dans le sous chapitre suivant la modélisation de ce système.

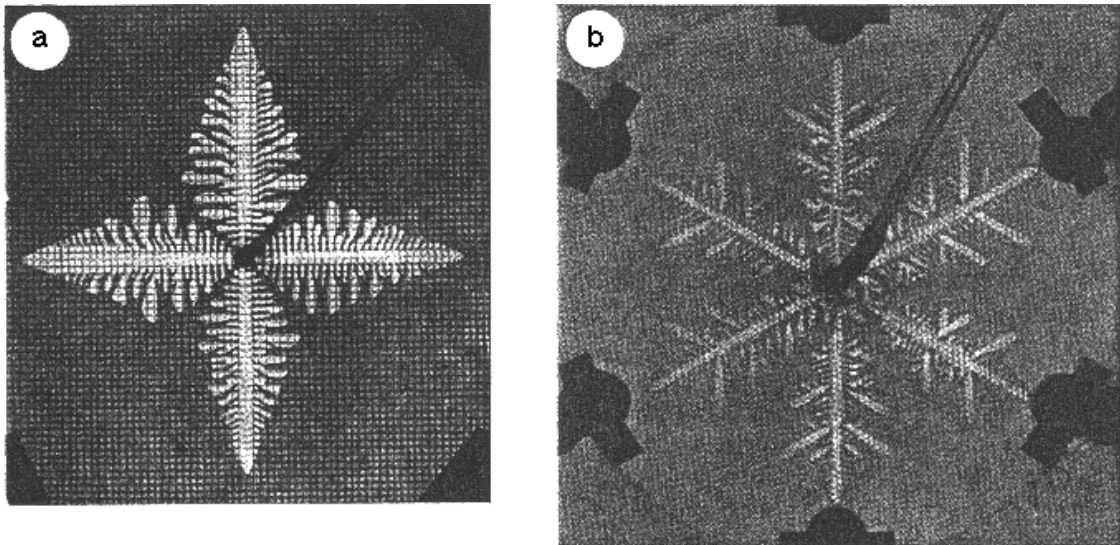
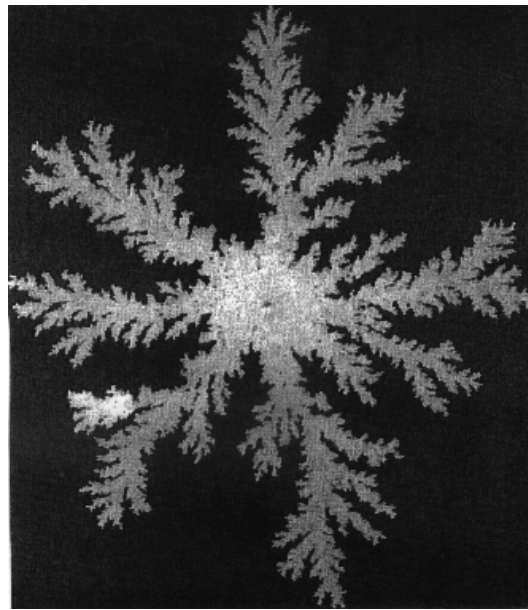


Figure I.9 Structures observées expérimentalement dans une cellule de Hele-Shaw circulaire avec anisotropie [Ben85]. Sur une des deux plaques a été gravé un réseau de symétrie: (a) carrée (b) triangulaire. Les morphologies obtenues ressemblent aux dendrites observées en solidification.

Un exemple de système biologique permettant d'obtenir expérimentalement des formes arborescentes est la formation de colonies de bactéries. Le principe de l'expérience est simple [Fuj89], [Mat90]: dans une boîte de Petri on prépare une galette d'agar dans laquelle on a mis de la nourriture pour les bactéries. Un germe (la plus souvent utilisée est la bactérie *Bacillus subtilis*) est posé au milieu de cette galette et l'ensemble est maintenu dans des conditions bien définies de température et d'humidité pendant plusieurs jours. La prolifération des bactéries aura comme résultat la formation d'une colonie, organisée dans des structures spatio-temporelles qui dépendent de la nourriture disponible. Pour des concentrations grandes de nourriture, les colonies de bactéries présentent des morphologies denses tandis que des morphologies plus ramifiées, ressemblant aux agrégats DLA, sont obtenues pour de faibles concentrations. Un exemple de colonie ayant une morphologie type DLA est montré sur la figure I.10. Ces dernières années de nombreux travaux se sont focalisés sur les croissances

bactériologiques car les bactéries sont des micro-organismes vivants possédant un code génétique, donc des systèmes ayant un degré de complexité supérieur aux systèmes physiques. Ainsi Ben Jacob et al. [Ben92] observent dans leurs expériences des transitions morphologiques dans la croissance des colonies de bactéries, transitions qu'ils expliquent par une mutation spontanée dans le code génétique de la bactérie, qui lui permettrait l'adaptation à des contraintes imposés par l'environnement. Cette influence de l'environnement sur le code génétique est particulièrement intéressante. Elle confère aux colonies de bactéries la qualité de modèle pour l'étude des systèmes biologiques plus complexes.



*Figure 1.10 Exemple de croissance de colonies bactériennes (*Bacillus subtilis*) se développant à partir d'un germe ponctuel dans un récipient plat [Fuj89]. La taille totale de l'image est de 5 cm.*

## **I.2 Mécanismes de croissance et modélisation**

### **I.2a La croissance dendritique en solidification**

Le processus de croissance dendritique est en général reconnu comme étant un processus contrôlé par la diffusion ('diffusion-limited process'). Prenons par exemple le cas, considéré comme étant le plus simple, de la solidification d'une substance pure. La vitesse d'avancement de la phase solide va être contrôlée dans ce cas par la vitesse à laquelle la chaleur latente générée lors de la solidification est diffusée loin de l'interface solide-liquide. Les transferts atomiques ou moléculaires à travers l'interface et la création spontanée de l'interface elle-même, sont des processus qui nécessitent eux aussi d'être pris en compte lors

de la croissance dendritique. C'est le bilan énergétique dynamique de tous ces processus qui va conduire à la formation de structures dendritiques [Gli93]. Pour modéliser ce processus [Lan80], la diffusion étant le facteur limitant, on commence par la description du champ de diffusion, dans le cas présent le champ de température  $T$ . Il satisfait dans les deux phases liquide et solide, à une équation de diffusion:

$$D_T^L \nabla^2 T = \partial T / \partial t, \quad \text{pour la phase liquide} \quad (2)$$

$$D_T^S \nabla^2 T = \partial T / \partial t, \quad \text{pour la phase solide} \quad (3)$$

avec  $D_T^L$  et  $D_T^S$ , les constantes de diffusion thermique respectivement pour la phase liquide et pour la phase solide. A l'interface liquide-solide la température est continue:  $T^L = T^S = T(\text{interface})$ .

La condition de conservation de la chaleur en tout point de l'interface solide-liquide en mouvement s'écrit:

$$Lv_n = \left[ D_T^S c_p^S (\nabla T)_{\text{solide}} - D_T^L c_p^L (\nabla T)_{\text{liquide}} \right] \cdot \hat{n}, \quad (4)$$

où la partie gauche de l'égalité représente le taux de chaleur générée à l'interface et la partie droite la vitesse à laquelle cette chaleur est diffusée dans les deux phases d'un coté et de l'autre de l'interface. Dans la partie gauche,  $L$  est la chaleur latente par unité de volume et  $v_n$  la composante normale de la vitesse de l'interface. Dans la partie droite,  $c_p^L$  et  $c_p^S$  sont les chaleurs spécifiques par unité de volume pour la phase liquide et la phase solide et  $\hat{n}$  est la normale à l'interface. Les gradients de température sont calculés à l'interface dans les phases respectives indiquées.

En considérant que les processus d'attachement cinétique des atomes ou molécules à l'interface sont très rapides<sup>2</sup>, ce qui implique que l'interface solide-liquide est rugueuse au niveau microscopique, la température en tout point de l'interface peut s'écrire:

$$T(\text{interface}) = T_s \left[ 1 - (\gamma \kappa / L) \right] \quad (5)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface entre la phase liquide et la phase solide et  $\kappa$  est la courbure de l'interface avec  $\kappa$  positif si le centre de courbure se trouve dans la phase solide. L'équation

---

<sup>2</sup> ceci est valable pour la plus part des métaux et pour certains matériaux organiques qui se solidifient dans une phase plastique (dans ce cas  $L$  est petit) comme par exemple le succinonitrile [Car92]

(5) est la condition de Gibbs-Thomson pour une substance pure, exprimant l'équilibre thermodynamique local de l'interface. Elle montre que la température de solidification n'est pas la même si l'interface est plane ou courbe: en tout point elle dépend de la courbure locale de l'interface et donc implicitement de la forme de l'interface. Comme noté par Herring en 1951 [Pom92] l'équation (5) n'est pas valable pour des cristaux puisque dans ce cas la tension de surface  $\gamma$  dépend de l'orientation de la surface par rapport aux axes cristallographiques. L'expression déduite par Herring pour les cristaux anisotropes 3D est assez compliquée. Pour les cristaux anisotropes 2D elle devient plus simple. L'équation (5) doit être remplacée par l'expression:

$$T(\text{interface}) - T_s = -\frac{T_s K}{L} \left[ \gamma(\theta) + \frac{d^2 \gamma}{d\theta^2} \right] \quad (6)$$

où l'angle  $\theta$  exprime l'orientation de l'interface par rapport aux axes cristallographiques. Il existe d'autres modifications apportées à l'équation (5). Ainsi pour prendre en compte les processus cinétiques à l'interface, on rajoute un terme supplémentaire  $\beta(\theta)v_n$  [Ben90]. Ce terme dépend lui aussi de l'angle  $\theta$ : un atome va se rattacher à la surface différemment pour les différentes orientations de la surface.

En instaurant une température  $T_\infty$  à l'infini (c'est-à-dire loin de l'interface dans la phase liquide) inférieure à  $T_s$ , on induit des gradients de température favorisant l'instabilité de l'interface et sa dynamique.

L'ensemble d'équations de (2) à (5) décrit entièrement le modèle de la solidification d'une substance pure. Sa résolution analytique n'est pas possible à cause du caractère hautement non-linéaire des équations. En effet, l'apparition d'une protubérance sur l'interface va entraîner une augmentation locale de la vitesse interfaciale et donc une augmentation exponentielle de la perturbation. Cette instabilité est connue sous le nom de l'instabilité de Mullins-Sekerka [Mull63]. Elle est contrebalancée par la tension de surface qui elle, tend à minimiser l'aire de l'interface. Ainsi la dynamique de l'interface est essentiellement régie par deux longueurs caractéristiques: la longueur de diffusion  $l_D = 2D_T / v$ , qui caractérise l'instabilité à grande échelle, et la longueur capillaire  $l_C = \gamma / L$ , qui caractérise le processus de stabilisation à petite échelle. La forme finale de l'interface est déterminée par les effets conjugués entre une action au niveau macroscopique et une réaction au niveau microscopique [Ben90]. Des revues de différents essais de résolution analytique de ce modèle ainsi que leurs prédictions par rapport aux observations expérimentales peuvent être trouvées dans les références [Lan80], [Kess88], [Pel88], [Pom92] et [Gli93].



## I.2b La digitation visqueuse

Le modèle mathématique qui décrit la dynamique de l'interface dans une cellule Hele-Shaw peut être ramené à un modèle assez ressemblant à celui de la solidification d'une substance pure. En raison de la faible épaisseur de la cellule par rapport à ses autres dimensions, les mouvements fluides sont localement assimilables à un écoulement de Poiseuille. La vitesse du fluide, moyennée sur l'épaisseur, dans un tel écoulement est égale à  $(-b^2 / 12\eta)$  fois le gradient de pression le long de l'écoulement, avec  $b$  l'épaisseur du fluide et  $\eta$  la viscosité cinématique du fluide. On considère alors que le champ de vitesse dans les fluides sont bidimensionnels et proportionnels au gradient plan de pression [Saf58], [Deg86]:  $\vec{v}(x,y) = (-b^2 / 12\eta)\vec{\nabla}_{xy}p$ . En considérant que les deux fluides sont incompressibles et donc que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ , on trouve que le champ de pression satisfait une équation de Laplace:

$$\nabla^2 p = 0. \quad (7)$$

Il faut maintenant ajouter les conditions aux limites. A l'interface entre les deux fluides, le fait que le fluide moins visqueux déplace collectivement le fluide plus visqueux s'exprime sous la forme:

$$v_n = (-b^2 / 12\eta)(\vec{\nabla}p)_{n,\text{interface}} \quad (8)$$

En raison de la tension de surface, la pression présente une discontinuité si l'interface entre les deux fluides est courbe. Si on néglige la viscosité du fluide moins visqueux, cette discontinuité est donnée par la loi de Laplace:

$$P_{\text{interface}} = P_{\text{appliqué}} - \gamma\kappa, \quad (9)$$

avec  $\gamma$  la tension de surface isotrope et  $\kappa$  la courbure moyenne de l'interface donnée par  $\kappa = 1/R_{\perp} + 1/R_{\parallel}$ .  $R_{\parallel}$  et  $R_{\perp}$  sont les rayons de courbure respectivement parallèle et perpendiculaire au plan du fluide, positives quand les centres de courbures sont situés dans la phase moins visqueuse. Enfin à l'infini, dans le fluide plus visqueux, la pression est égale à la pression atmosphérique:  $p_{\infty} = p_0$ . Les équations (7), (8) et (9) décrivent le modèle de la digitation visqueuse. Ce modèle est analogue à celui que nous avons décrit pour la solidification, avec la différence que le champ des températures est remplacé ici par le champ des pressions, l'équation de diffusion est ici une équation de Laplace et dans le cas de la digitation visqueuse la tension de surface est isotrope. A la température  $T_{\infty}$  correspond ici la pression atmosphérique  $p_0$  et à la température de solidification  $T_S$  correspond la pression

appliquée. Enfin le liquide moins visqueux est le solide qui croît. Des descriptions plus approfondies et détaillées de l'analogie entre la digitation visqueuse et la solidification, ainsi que des modèles analytiques proposés pour les deux systèmes, peuvent être trouvées dans les références [Pel88], [Ben88] et [Kess88].

## **I.3 L'Électrodéposition**

Comme la solidification ou la digitation visqueuse, l'électrodéposition en couche mince est également un système expérimental permettant l'obtention et l'étude des formes arborescentes. Ce système a été choisi pour notre étude car il est assez facile à mettre en oeuvre expérimentalement et nous a permis l'introduction d'un paramètre supplémentaire lors de la croissance, le champ magnétique. Nous allons commencer ce sous chapitre dédié à l'électrodéposition par un bref historique des croissances électrolytiques ramifiées et nous continuons par une description des mécanismes en jeu lors de la croissance.

### **I.3a. Historique**

Après l'apparition du modèle DLA en 1981 de nombreuses croissances arborescentes ont été réalisées en électrodéposition, et comparées à celles obtenues numériquement. Ce sont probablement Brady et Ball [Bra84] qui les premiers ont réalisé une croissance électrolytique arborescente dans une cellule à trois dimensions. Dans leurs expériences, ils ont utilisé comme électrolyte le sulfate de cuivre plus un électrolyte support, le sulfate de sodium, et ils ont appliqué une tension constante. L'électrolyte support, présent en grande quantité dans la solution, contient un sel qui ne réagit pas aux électrodes. Son rôle est de supprimer la dérive électrique dans la solution. L'enregistrement du courant en fonction de temps leur a permis de déterminer la densité du dépôt en fonction du rayon du dépôt et ensuite de trouver la dimension fractale de l'agrégat. Pour une définition de la dimension fractale ou des diverses façon de l'obtenir voir par exemple Vicsek [Vic89]. Ils ont trouvé une dimension fractale de 2.45, en bon accord avec la dimension fractale d'un agrégat DLA à trois dimensions, sachant qu'ils décrivent des agrégats dont la taille ne dépasse pas 50  $\mu\text{m}$ . Pour s'affranchir des mouvements de convection existants dans la solution ils ont rajouté lors de leurs expériences un polymère (Polyéthylène Oxyde) pour que la viscosité de la solution soit multipliée par mille.

Les premières croissances 'fractales' pseudo-2D ont été réalisées par Matsushita et al. [Mat84] en 1984. Nous allons décrire brièvement leur procédure expérimentale. Une cuve de 20 cm de diamètre est remplie jusqu'à une épaisseur de 4 mm avec une solution aqueuse de

sulfate de Zn de concentration 2 M. Un solvant organique, le n-butyl acétate, non miscible avec la solution et de densité plus faible, est versé par dessus la solution afin de créer une interface favorable pour une croissance à 2 dimensions. Une tension constante entre 3V et 12V est appliquée entre une cathode en carbone (diamètre 0.5 mm) placée au centre de la cuve et une anode circulaire en zinc (diamètre 17 cm, largeur 2.5 cm et épaisseur 3 mm) placée également dans la cuve. Un exemple d'agrégat 'fractal' obtenu lors de ces expériences est présentée sur la figure I.11a. La raison pour laquelle la croissance se fait à l'interface créée par le solvant organique n'est pas encore éclaircie. Les auteurs proposent un diagramme, dimension fractale vs tension appliquée (figure I.11b), où ils observent que la dimension fractale reste constante pour des tensions inférieures à 8 V et qu'elle augmente pour des tensions plus grandes. Ils pensent alors que pour des tensions plus petites que 8 V la diffusion est le mécanisme prépondérant conduisant ainsi à la formation d'agrégats ayant la même dimension fractale que les agrégats DLA. Ils attribuent la transition observée aux processus de dérive associée au champ électrique qui deviendraient dominants à tension forte. Cette explication n'est pas entièrement convaincante car même aux tensions inférieures à 8V la diffusion n'est pas le seul mécanisme de transport des ions, une dérive électrique existe toujours. Il n'est possible de s'en affranchir que dans des configurations particulières où la différence de potentiel est appliquée localement par des méthodes électrochimiques [Kuh94a]. On peut remarquer aussi le fait que la croissance est alimenté en même temps par un transport vertical des ions du fait de l'existence d'une couche de solution assez épaisse en dessous du dépôt.

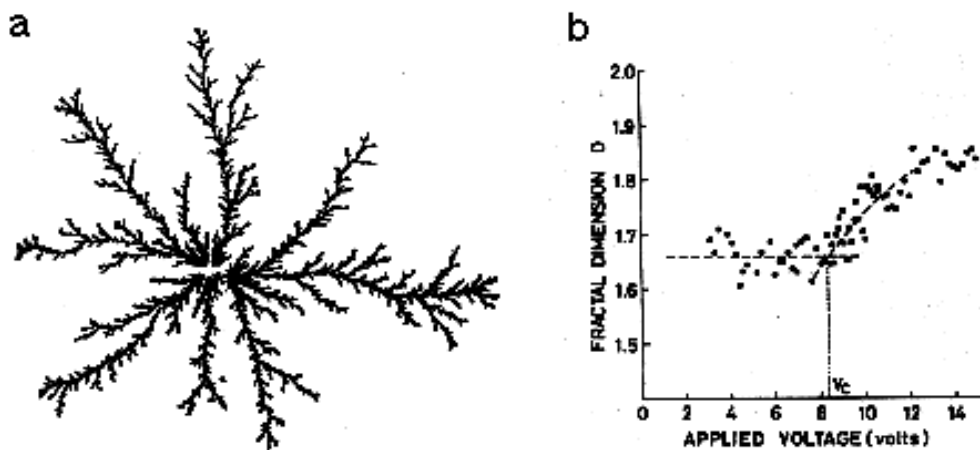


Figure I.11 (a) Exemples des premiers dépôts obtenus en électrodéposition pseudo 2D [Mat84]. (b). Diagramme dimension fractale vs tension appliquée déterminé à partir de ces premières expériences.

En 1986 deux groupes d'auteurs, Grier et al. [Gri86] et Sawada et al. [Saw86], proposent, dans le même numéro de *Physical Review Letters*, des 'diagrammes de phase' en faisant varier non seulement la tension appliquée mais aussi la concentration initiale de la solution. Cette fois ci la cellule est circulaire, quasi bidimensionnelle, constituée de deux plaques entre lesquelles se trouvent l'électrolyte, une solution aqueuse de sulfate de zinc, et les deux électrodes. En faisant varier la tension appliquée et la concentration initiale de la solution ces auteurs obtiennent des agrégats ayant diverses morphologies qu'ils vont appeler: 'dense radial', 'open ramified', 'stringy', 'dendritic' (figure I.12). Aucune explication n'est donnée de l'existence des différents régimes de croissance ni de l'origine des transitions observées entre les différentes morphologies.

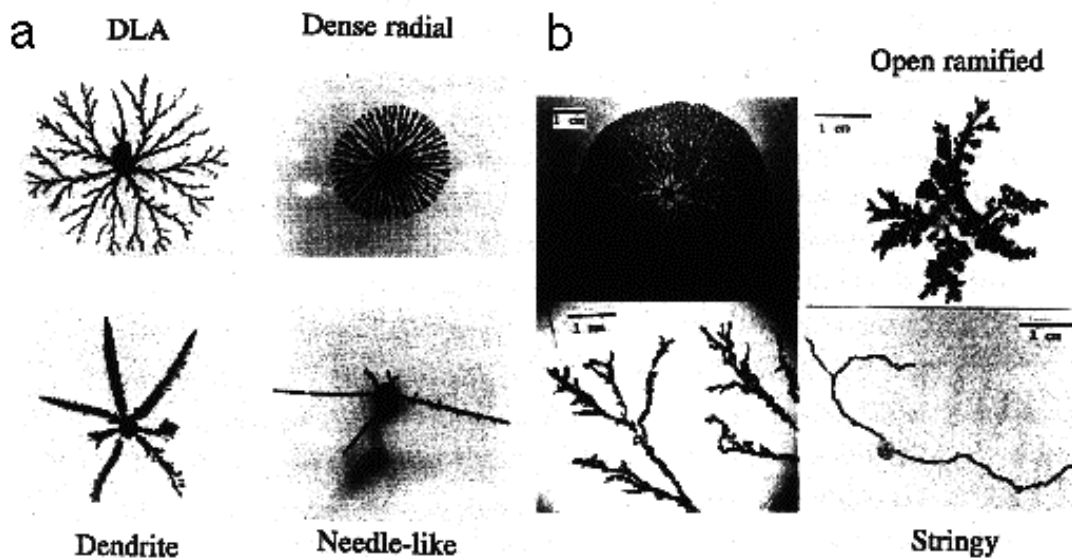


Figure I.12 Morphologies obtenues en électrodéposition pseudo 2D (a). par Grier et al. [Gri86] et (b). par Sawada et al. [Saw86].

Les deux diagrammes, présentés sur la figure I.13, quoique obtenus dans des conditions expérimentales assez similaires et pour des gammes de paramètres expérimentaux semblables, sont très différents. Ceci remet en cause la caractérisation des morphologies observées et leur reproductibilité expérimentale. On peut également se demander si la tension appliquée et la concentration initiale sont bien les paramètres pertinents à prendre en compte pour une classification des morphologies. En effet, les processus de croissance dépendent d'une manière plus complexe de ces paramètres et le lien logique entre les différentes morphologies n'apparaît même pas dans ce type de diagramme. Ceci étant, comme cela a été montré par la suite [Kuh94a], [Kuh94b], d'autres facteurs peuvent également intervenir comme par

exemple le vieillissement de la solution où la présence des impuretés dans la solution conduisant à des morphologies différentes pour les mêmes paramètres tension appliquée et concentration initiale.

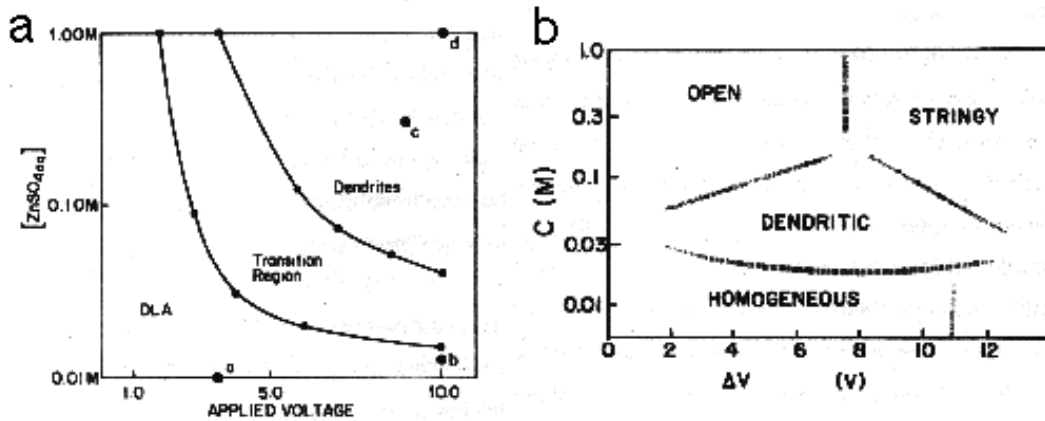


Figure 1.13 'Diagrammes de phase' proposés par (a). Grier et al. [Gri86] et (b). Sawada et al. [Saw86].

A partir de ces publications toute une littérature propre aux croissances électrolytiques arborescentes s'est développée, avec des études de la morphologie en fonction de différents paramètres mais aussi avec, de plus en plus, des études des processus physiques et chimiques fondamentaux mis en jeu lors de telles croissances. Ainsi, Trigueros et al. [Tri91], Tam et al. [Tam91] et Guzman et al. [Guz90] ont étudié l'influence de l'épaisseur de la couche d'électrolyte sur la morphologie et Kuhn et al. [Kuh94a], [Kuh94b] ont étudié l'influence de l'oxygène et des ions alcalins sur la morphologie. L'évolution spatio-temporelle des profils de concentration pendant la croissance pour différentes morphologies finales a été étudiée par des techniques interférométriques par Argoul et al. [Arg96], [Kuh94a]. De nombreuses études ont concerné aussi les processus de transport présents lors d'une croissance électrolytique pseudo 2D. Nous allons présenter ces processus dans le sous chapitre I.3b concernant les mécanismes mis en jeu en électrodéposition.

Parmi toutes les morphologies que nous avons présenté ici, la morphologie dense ('Dense Branching Morphology', DBM), a fait l'objet d'études particulières, conduisant à différentes interprétations de sa surprenante stabilité [Ben86], [Gar89], [Gri93] et de la dynamique de sa croissance [Fle91a]. De nombreuses études ont été aussi consacrées à la compréhension des changements de la morphologie du dépôt pendant la croissance, généralement désignés sous l'appellation d'effet Hecker suite à la première observation de ce

phénomène par Hecker et al. [Hec85]. Différentes interprétations en ont été proposées [Mel90], [Fle91b], [Tri92]. En fait les origines des changements de morphologie pendant la croissance sont multiples et variées et il existerait plusieurs effets Hecker [Kuh94a], [Kuh94c].

Diverses méthodes expérimentales ont été proposées pour s'affranchir des mouvements de convections existant dans la solution et en même temps pour obtenir des dépôts plus robustes, plus facilement récupérables. Nous en citerons quelques exemples. Hibbert et Melrose [Hib88], [Hib89] ont fait des croissances dans un support (papier filtre) supprimant la convection et permettant de récupérer le dépôt après la croissance. Ils ont pu réaliser des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) mettant en évidence une grande diversité de la microstructure des dépôts, souvent difficile à relier avec les conditions expérimentales. Un autre exemple, ayant comme but l'obtention de dépôts robustes, est le travail de Imre et al. [Imr93], qui ont fait des croissances dans des solutions très agitées. Les parties les plus fragiles du dépôt sont alors détruites et ne persistent des arborescences que les parties robustes. Un dernier exemple est la méthode proposée par Fleury et al. [Fle96a], [Fle96b]. Elle permet l'obtention d'arborescences robustes et beaucoup plus bidimensionnelles. Dans ces croissances le dépôt pousse en s'adsorbant sur une fine couche d'or (environ 25 Å), préalablement déposée sur une des deux lames de verre qui constituent la cellule électrolytique. Nous allons présenter cette méthode plus en détail dans le chapitre VI car nous l'avons utilisé dans notre étude.

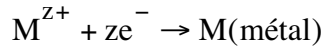
La plus grande partie des expériences d'électrodéposition en cellule mince a été effectuée à partir des sels de cuivre, argent et zinc, qui sont des métaux non magnétiques. Le seul exemple à notre connaissance de croissance d'agrégats arborescents magnétiques par électrodéposition effectuée antérieurement à nos expériences est celui mentionné par Wang et al. [Wan93], [Wan94]. Il s'agit alors de fer. Ce travail discute de l'origine de transitions périodiques entre une morphologie dense et une morphologie dendritique observées pendant la croissance ainsi que de phénomènes d'électroconvection au voisinage des pointes des branches visualisés par interférométrie. Il ne concerne donc pas le caractère proprement magnétique des dépôts obtenus.

Concernant les approches théoriques, différentes formalisations ont été développées mais nous ne mentionnerons que le modèle proposé par Chazalviel [Cha90] qui a été d'une très grande importance. Construit à partir des équations électrochimiques, ce modèle donne une description du comportement spatio-temporel de la croissance, des profils de

concentration et du potentiel dans la cellule quasi-2D. Nous allons décrire les résultats principaux de ce modèle dans le sous chapitre suivant.

### I.3b. Mécanismes en jeu

Dans le cas de la croissance électrolytique, d'une manière schématique, un cation métallique  $M^{Z+}$  vient se déposer sur un agrégat métallique qu'on peut supposer équipotentiel en première approximation. A la surface de l'agrégat, a lieu la réaction suivante supposée non limitante:



La croissance est alors contrôlée par les déplacements des ions autour de l'agrégat et donc le point essentiel sera de savoir comment les ions arrivent à la surface de l'agrégat. En solution, les ions se déplacent principalement sous l'effet de la diffusion et de la force Coulombienne de dérive. Nous n'allons pas considérer pour l'instant les mouvements de convection qui existent également. Le transport des ions dans la solution est alors gouverné par les équations:

1. Equations de conservation des espèces chimiques (l'indice c est utilisé pour désigner les cations et l'indice a pour désigner les anions):

$$\begin{aligned} \partial C_c / \partial t &= -\nabla \cdot \vec{j}_c \\ \partial C_a / \partial t &= -\nabla \cdot \vec{j}_a \end{aligned} \quad (10)$$

avec  $\vec{j}_i$  le flux de particules de type i et  $C_i$  la concentration en ions de type i.

2. Loi de Fick-dérive respectivement pour les cations et les anions:

$$\begin{aligned} \vec{j}_c &= -D_c \nabla C_c + \mu_c C_c \vec{E} \\ \vec{j}_a &= -D_a \nabla C_a - \mu_a C_a \vec{E} \end{aligned} \quad (11)$$

où  $\mu_i$  est la mobilité de l'ion i,  $D_i$  la constante de diffusion associée à l'ion i et  $\vec{E}$  le champ électrique.

La densité de courant s'écrit alors:

$$\vec{J} = z_c e \vec{j}_c - z_a e \vec{j}_a \quad (12)$$

avec  $z_i$  la charge portée par l'ion i.

### 3. Equation de Poisson-Laplace:

$$\Delta V = -\nabla \vec{E} = -\rho / \varepsilon \varepsilon_0 = -e(z_c C_c - z_a C_a) / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (13)$$

V étant le potentiel électrique et  $\varepsilon$  la permittivité relative du milieu.

A première vue ces équations ne ressemblent pas aux équations (2)-(5) écrites dans le cas de la solidification d'une substance pure et pas plus aux équations (7)-(9) écrites pour la digitation visqueuse. Pourtant les formes générées par les trois systèmes sont assez ressemblantes. Une analogie du point de vue mathématique entre l'électrodéposition, la solidification d'une substance et la digitation visqueuse a été faite par Kessler et al. [Kess88]. Si on introduit les équations (11) dans les équations (10) on obtient:

$$\begin{aligned} \partial C_c / \partial t &= -\nabla(-D_c \vec{\nabla} C_c + \mu_c C_c \vec{E}) \\ \partial C_a / \partial t &= -\nabla(-D_a \vec{\nabla} C_a - \mu_a C_a \vec{E}) \end{aligned} \quad (14)$$

équations qui, avec l'équation (13), peuvent être schématisées sous la forme:

$$\begin{aligned} \partial C_c / \partial t &= f(C_c, \vec{E}) \\ \partial C_a / \partial t &= f(C_a, \vec{E}) \\ \vec{E} &= g(C_c, C_a) \end{aligned} \quad (15)$$

Les équations (15) peuvent être considérées comme l'équivalent des équations (2) et (3) de diffusion de la chaleur dans le cas de la solidification. Kessler et al. ont montré qu'il est également possible dans le cas de l'électrodéposition d'écrire des conditions aux limites ainsi qu'une condition à l'interface équivalentes en forme aux équations (4) et (5) moyennant certaines hypothèses simplificatrices. La forme de ces équations ainsi que les détails de calcul peuvent être trouvés dans leur article [Kess88]. En regardant les équations (15) par analogie avec l'équation (2) nous pouvons remarquer que si le problème de la solidification d'une substance pure peut être décrit à partir d'un seul champ, celui de la température, dans le cas de l'électrodéposition nous avons besoin de deux champs, celui de la concentration et celui du potentiel électrique. Ces deux champs ne peuvent pas être décrits séparément car ils évoluent ensemble en se modifiant mutuellement, ce qui rend le problème de l'électrodéposition encore plus complexe que celui de la solidification.

Les équations (10)-(13) ont été résolues en partie analytiquement et en partie numériquement par Chazalviel en 1990 [Cha90]. L'objectif de son modèle a été de calculer les profils de concentration dans toute la cellule pour les deux espèces chimiques ainsi que la



variation du potentiel électrique à travers la cellule. Nous allons présenter brièvement les hypothèses et les principaux résultats de ce modèle développé pour une cellule rectangulaire, d'épaisseur négligeable, de longueur  $L$  et de largeur  $D$ . Un schéma de la cellule est présenté sur la figure I.14.

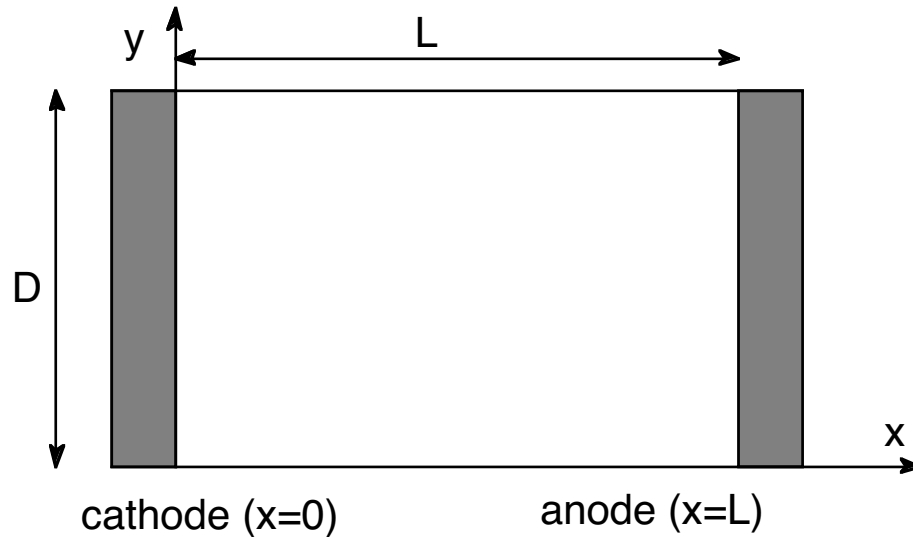


Figure I.14 Schéma représentant la cellule rectangulaire considérée par J.N. Chazalviel dans son modèle.

On remplit la cellule avec un électrolyte de concentration faible et on applique une tension constante  $V$  aux bornes de la cellule. Les hypothèses et les approximations du modèle sont les suivantes:

- il n'y a pas de mouvements de convection dans le fluide;
- l'épaisseur de la cellule étant faible le problème peut être considéré comme étant à deux dimensions;
- le dépôt se fait d'une manière uniforme et l'épaisseur du métal déposé est toujours négligeable. La forme de l'interface métal/électrolyte ne change pas et donc le problème reste invariant par translation dans une des directions (parallèle aux électrodes): le calcul se réduit alors à une dimension;
- aucun des paramètres électrochimiques (mobilités, constantes de diffusion, constante diélectrique, ...) ne dépend des concentrations locales en espèces chimiques;

A ce stade les équations de départ sont les équations (10)-(13) à une dimension:

$$\begin{aligned}
\partial C_c / \partial t &= D_c \partial^2 C_c / \partial x^2 - \mu_c E \partial C_c / \partial x - \mu_c C_c \partial E / \partial x \\
\partial C_a / \partial t &= D_a \partial^2 C_a / \partial x^2 + \mu_a E \partial C_a / \partial x + \mu_a C_a \partial E / \partial x \\
\partial E / \partial x &= e(z_c C_c - z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0
\end{aligned}
\tag{16}$$

Il convient ensuite de définir les conditions aux limites. Celles-ci sont considérées en  $x=0$  et  $x=L$  dans une première approche simple de croissance négligeable de la cathode, certes non réaliste mais riche d'enseignement. En supposant alors que les seuls processus électrochimiques sont de dépôt métallique sur la cathode et de dissolution de l'anode et que les cinétiques correspondantes sont quasi-instantanées, elles se mettent sous la forme:

$$\begin{aligned}
V(0) &= -\left(\frac{kT}{z_c e}\right) \ln \left[ \frac{z_c C_c(0)}{C_0} \right] \\
V(L) &= V_0 - \left(\frac{kT}{z_c e}\right) \ln \left[ \frac{z_c C_c(L)}{C_0} \right]
\end{aligned}
\tag{17}$$

exprimant les conditions d'équilibre électrochimique à l'interface et  $j_a(0) = j_a(L) = 0$ , traduisant le fait que les anions ne participent pas aux réactions électrochimiques.  $C_0 = z_c C_c^{equ} = z_a C_a^{equ}$  est la concentration d'équilibre de la solution et  $V_0$  la tension appliquée aux bornes de la cellule.

A la limite stationnaire ( $\partial C_i / \partial t = 0; i = a, c$ ) une résolution analytique de ces équations est possible. Elle montre la formation dans la solution de deux zones distinctes:

- une zone de charge d'espace, d'extension  $x_I$  ( $0 < x < x_I$ ), où il n'y a presque plus d'anions, donc  $C_a \ll C_c$ , et où le potentiel varie de la façon suivante:

$$V(x) = V(0) + [V(L) - V(0)] \left[ 1 - (1 - x / x_I)^{3/2} \right]
\tag{18}$$

- une zone quasi-neutre, pour  $x_I < x < L$ , où la neutralité des charges est respectée et où le potentiel électrique varie très peu. Dans cette zone on a:

$$\begin{aligned}
z_c C_c &= z_a C_a = 2C_0(x - x_I) / L \\
V(x) &= V(L) + \frac{kT}{z_a e} \ln \frac{x - x_I}{L}
\end{aligned}
\tag{19}$$

Une estimation numérique est donnée par Chazalviel pour les valeurs suivantes:  $D_c = D_a = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $z_c = z_a = 1$ ,  $C_0 = 6.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (0.01M),  $V_0 = 10\text{V}$ ,  $L = 1\text{cm}$ . Il

vient:  $V_0 - V(L) = 0.02V$ ,  $V(0) = 0.3V$ ,  $V(L) - V(0) = 9.68V \approx V_0$  et enfin  $x_I = 20\mu\text{m}$ , ce qui montre que la couche de charge d'espace a une très faible épaisseur et que c'est dans cette zone que se concentre quasiment tout le potentiel électrique. Cette distribution de potentiel a été confirmée numériquement en partant des équations (16) qui permettent également d'appréhender l'évolution du système vers son état stationnaire. Sur la figure I.15 sont représentés les profils de concentration des anions et des cations au cours du temps dans la cellule ainsi que le profil du potentiel électrique au cours du temps obtenu à partir de ces calculs. Nous pouvons remarquer que la chute de potentiel aux bornes de la cellule est linéaire au début mais évolue très vite vers une forme en marche d'escalier: presque tout le potentiel appliqué aux bornes de la cellule se retrouve alors confiné dans une zone de faible épaisseur, la zone de charge d'espace, où la variation du potentiel est importante. Une fuite des anions de la zone de charge d'espace se réalise, ce qui conduit à la déformation du profil global des concentrations dans la cellule.

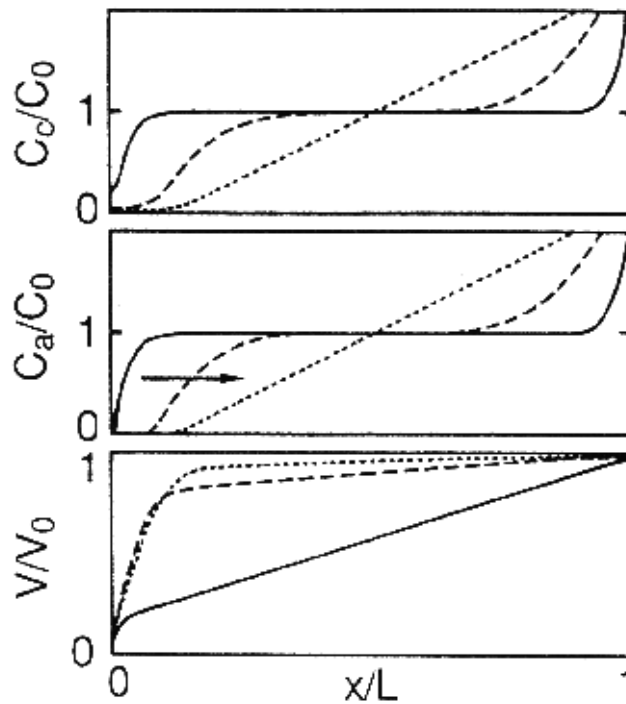


Figure I.15 Profils de concentration en cations, de concentration en anions et de potentiel électrique, dans la cellule, représentés au cours du temps. Trait continu: quelques secondes après avoir appliqué le potentiel  $V$  aux bornes, trait tireté: un temps intermédiaire, trait pointillé: distribution limite [Cha90].

En résumé, lors de l'application d'une tension électrique aux bornes de la cellule, le système évolue vers un état stationnaire tel qu'il existe deux zones dans la solution: une zone chargée positivement qui s'étend sur une distance  $x_l$  à partir de la cathode et une zone pratiquement neutre qui occupe le reste de la cellule. Dans cette deuxième zone le potentiel est quasiment constant. La différence de potentiel appliqué se retrouve confinée dans la zone de charge d'espace d'extension  $x_l$ . Le champ électrique dans cette zone va être donc énorme, de l'ordre de 10 kV/cm. Il est évident qu'un tel état stationnaire ne peut pas exister dans un système physique et que le système va contourner cette situation en développant des instabilités. Ces instabilités peuvent être de nature hydrodynamique ou des instabilités de la croissance et vont empêcher la formation de l'état stationnaire avec une interface lisse du dépôt. Les instabilités de l'interface vont conduire à l'apparition de pointes et ensuite de branches. Dans le cas où les branches croissent le calcul décrit précédemment n'est plus valable. Un second calcul fait par Chazalviel tient compte de la croissance des branches mais avec l'hypothèse qu'il n'existe pas de convection dans la cellule. Un résultat très important de ce calcul est la détermination de la vitesse de croissance du dépôt: pour que la croissance soit stationnaire, même s'il y a apparition de branches, l'interface doit avancer à la même vitesse que la vitesse à laquelle les anions s'en vont. Le modèle de Chazalviel ne précise pas la nature de l'instabilité qui conduit à l'apparition des branches, il montre seulement que l'existence des branches est suffisante pour limiter la valeur du champ électrique au voisinage du dépôt et que leur croissance se fait à une vitesse égale à la vitesse de fuite des anions,  $\vec{v} = -\mu_a \vec{E}$ . Le détail des calculs peut être trouvé dans l'article de Chazalviel [Cha90].

Une extension du modèle de Chazalviel a été de prendre en considération la génération d'un mouvement électroconvectif autour des pointes des branches, observé expérimentalement. Comme nous l'avons déjà dit, la couche très étroite de charge d'espace au voisinage du dépôt entraîne l'existence d'un champ électrique très intense dans cette zone. Il en résulte une force sur les ions qui met le liquide en mouvement et conduit à la formation de deux vortex entre deux branches voisines. Ce mouvement a été observé expérimentalement par Fleury et al. [Fle93a]. Nous reproduisons sur la figure I.16 la représentation schématique de ces vortex au voisinage des pointes. Les cations se déplacent en direction des pointes et les anions s'en éloignent. Au voisinage des pointes se construisent alors deux zones, séparées par ce que Fleury appelle une arche: une zone entre les branches, vide d'ions, qui apparaît transparente dans l'expérience et une zone à l'avant des branches, contenant des ions, qui apparaît colorée. L'ensemble de ces mouvements se déplace avec le front en suivant la croissance des branches. Une formulation théorique en a été proposée et développée par Fleury et al. [Fle92]. Elle suppose un certain nombre d'approximations mais néanmoins

reflète qualitativement les caractéristiques principales des observations expérimentales concernant la forme des vortex et la distribution des vitesses [Fle92], [Fle93b], [Fle94], [Hut95].

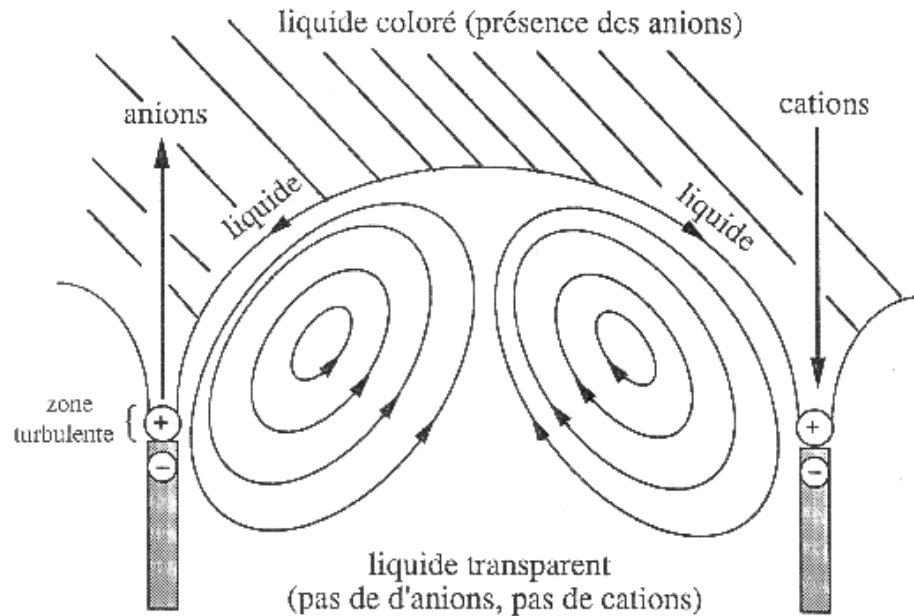


Figure I.16 Schéma simplifié du voisinage des pointes, montrant les rouleaux convectifs qui s'établissent en avant du dépôt d'après la référence [Fle93c]. Les anions sont représentés à gauche et les cations à droite pour des raisons de clarté.

Un autre mouvement de convection pouvant exister en solution pendant une croissance électrolytique est la convection naturelle. Ce phénomène est très connu dans les expériences d'électrochimie faites dans des réacteurs tridimensionnels [Boh68], [Awa76] mais pendant longtemps on a considéré que dans les cellules électrolytiques pseudo-2D ce mouvement était amorti. Plusieurs études expérimentales [Ros94], [Bar94], [Hut95], [Cha96] ont montré par la suite que la convection naturelle est présente même dans des cellules ayant une épaisseur de l'ordre de  $70 \mu\text{m}$  et même pour des faibles densités de courant. Ce mouvement est dû aux gradients de concentration qui s'établissent dans la solution dès l'application du courant et qui vont produire des gradients de densité non négligeables. Par conséquent une instabilité convective va se développer conduisant à deux rouleaux: un rouleau cathodique au voisinage de la cathode et un rouleau anodique au voisinage de l'anode. Nous présentons sur la figure I.17 une coupe transversale d'une cellule électrolytique d'épaisseur  $200 \mu\text{m}$ , tirée de la référence [Kuh94a], montrant les deux rouleaux, anodique et cathodique, évoluant dans le temps. Huth et al. [Hut95] ont déterminé expérimentalement une relation empirique qui relie

la taille des rouleaux  $L$  avec l'épaisseur  $b$  de la cellule, la densité de courant  $J$  et le temps  $t$ , au temps longs, de la façon suivante:

$$L = \alpha J^{3/10} b^{6/5} t^{1/2} \quad (20)$$

avec  $\alpha$  une constante. Lorsque les deux rouleaux se rencontrent, un changement dans le transport global des espèces est à prévoir et donc un changement brutal de la morphologie du dépôt va se produire. Le moment de cette collision et donc implicitement le moment du changement morphologique peut être prédit à partir de la relation (20) [Hut95]. Un modèle théorique pour la convection naturelle dans une cellule rectangulaire a été développé par Chazalviel et al. [Cha96] montrant une dépendance de la taille des rouleaux en  $t^{4/5}$  pour des temps petits et une dépendance en  $t^{1/2}$  pour des temps grands. Ceci est en bon accord avec les expériences [Kuh94a], [Hut95], [Cha96]. Une description de ce modèle ainsi qu'une comparaison détaillée avec les expériences peut être trouvée dans l'article de Chazalviel et al. [Cha96].

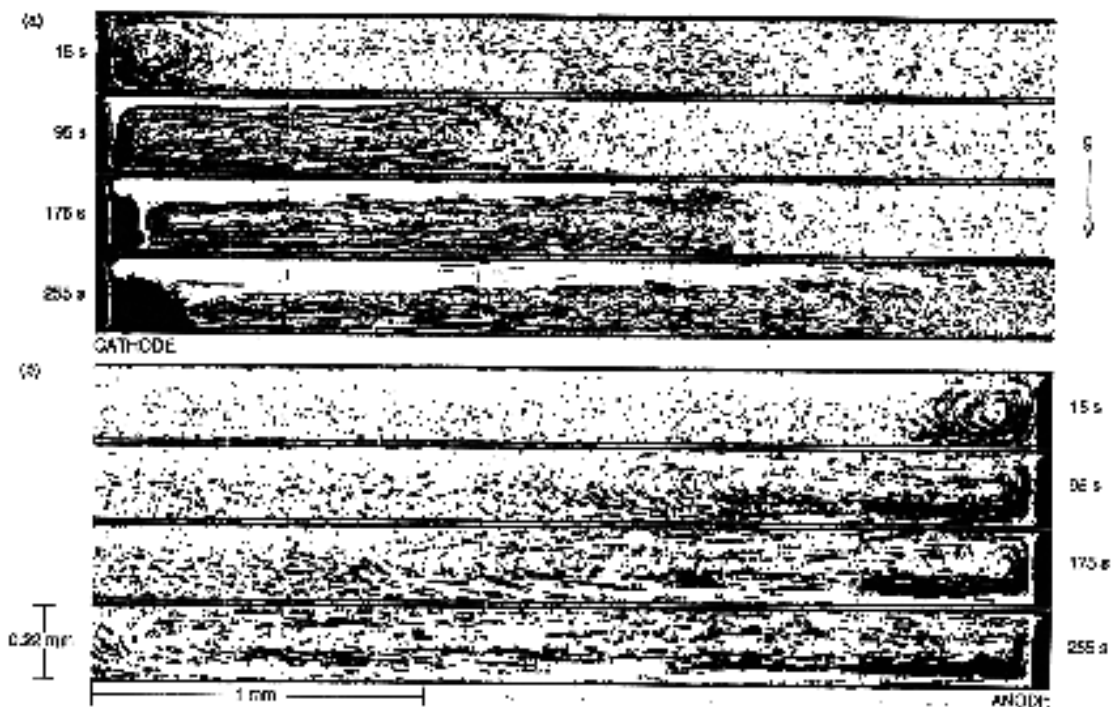


Figure I.17 Coupe transversale d'une cellule rectangulaire de longueur 17 mm, largeur 1 mm et épaisseur 0.2 mm extraite de la référence [Hut95]. En rajoutant des petites particules marqueurs dans l'électrolyte (sulfate de zinc) les auteurs ont pu observer les rouleaux convectifs naturels, anodique et cathodique, se développant dans la cellule à des instants successifs.

En conclusion, nous avons vu que le transport des ions dans la solution se fait par 3 types de processus: la diffusion, la dérive électrique et la convection et que ce sont les effets conjugués de ces processus qui vont déterminer la morphologie finale obtenue. Les deux types de mouvement de convection, la convection naturelle et l'électroconvection, sont à considérer lors de la croissance car ils peuvent influencer fortement sur la morphologie finale.

A partir des résultats du modèle de Chazalviel nous pouvons faire aussi une remarque liée à la géométrie de la cellule. Si on admet que la vitesse de croissance du dépôt est celle des anions qui s'en vont, il est clair que cette vitesse n'est constante que pour une géométrie rectangulaire de la cellule et seulement quand un courant constant est appliqué. Dans tous les autres cas, géométrie parallèle- tension constante, géométrie circulaire- tension où courant constant, la vitesse de croissance n'est pas constante. Nous allons faire une courte présentation de ces cas, principalement pour savoir comment varie, dans chaque cas, la vitesse de croissance du dépôt au cours du temps. A cette fin nous reprendrons brièvement les calculs effectués par Fleury [Fle91c] pour les deux géométries parallèle et circulaire.

### Géométrie parallèle

Soit une cellule rectangulaire de longueur  $L$  et de section transverse  $S$  remplie d'un électrolyte qui contient une concentration  $C_c$  de cations et  $C_a$  d'anions. A la suite du modèle de Chazalviel décrit précédemment, il convient de décomposer cette cellule en quatre zones (figure I.18), donnant des contributions différentes à la chute de potentiel.

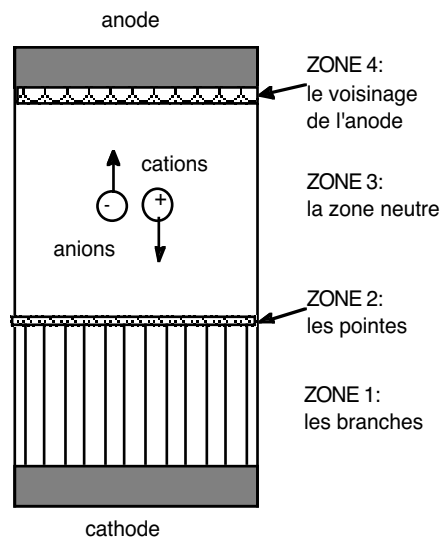


Figure I.18 Dessin schématique de la cellule pendant la croissance[Fle91c]. On peut distinguer quatre zones: la zone des branches, la zone des pointes de branches, la zone ohmique en avant des branches et la zone située en voisinage de l'anode.

- zone 1: c'est la zone des branches. Nous pouvons supposer que les branches sont très conductrices et donc au même potentiel que la cathode:  $V = V_{\text{cathode}}$  dans toute la zone.
- zone 2: c'est la zone située à la pointes des branches. Elle se caractérise par une chute de potentiel  $\delta V$ , ayant une valeur déterminée expérimentalement, en général de l'ordre du volt [Fle91c]. L'extension spatiale de cette zone n'excède pas le dixième de millimètre.
- zone 3: c'est la zone située entre la zone 2 et le voisinage immédiat de l'anode. Cette zone de neutralité électrique contient autant d'anions que de cations. La chute du potentiel y est d'origine ohmique, due à la conductivité de l'électrolyte présent entre les pointes des branches et l'anode. Elle se caractérise par une conductivité  $\sigma$  ou de manière équivalente par une résistivité  $\rho$ .
- zone 4: c'est la zone située dans le voisinage immédiat de l'anode où se confinent les anions. Cette zone est également neutre du fait de la dissolution de l'anode. Son extension augmente comme  $\sqrt{t}$  mais reste petite par rapport à la zone 3 ohmique et sa concentration en porteur de charges augmente tout au long de la croissance. En conséquence, la chute de potentiel dans cette zone peut être négligée par rapport à celle de la zone 3 ohmique et même par rapport à celle de la zone 2.

On notera pour terminer que les concentrations  $C_c$  et  $C_a$  de cations et d'anions dans la zone 3 restent constantes et égales aux concentrations initiales du fait des mouvements d'ensemble des ions. Enfin, la quantité d'anions dans la zone 4 est celle initiale à laquelle s'ajoute celle qui se trouvait en début de croissance dans la zone 1, occupée maintenant par le dépôt. Cette description en quatre zones reste valable tout au long de la croissance jusqu'au moment où la zone 3 disparaît et où les branches atteignent le voisinage de l'anode.

Compte tenu de cette subdivision schématique en zones de chute de potentiel, nous pouvons écrire que en cours de croissance:

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = \delta V + \rho \frac{l(t)}{S} I(t) \quad (21)$$

où  $l(t)$  est l'extension de la zone 3 et  $I(t)$  le courant qui la parcourt. En supposant les extension des zones 2 et 4 invariantes dans le temps,  $L - l(t)$  caractérise l'extension du dépôt de sorte que sa vitesse de croissance est:

$$v(t) = - \frac{dl(t)}{dt} \quad (22)$$



Ceci étant, conformément au modèle de Chazalviel la vitesse de croissance du dépôt est égale à la vitesse de fuite des anions:  $\vec{v}(t) = \mu_a \vec{E}(t)$  où  $\mu_a$  est la mobilité des anions. Le champ électrique  $\vec{E}$  s'obtient à partir de la densité de courant:

$$\vec{J}(t) = (C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a) e \vec{E}(t) = \sigma \vec{E}(t) = \vec{E}(t) / \rho \quad (23)$$

En géométrie parallèle on a  $J(t) = I(t) / S$  et donc:

$$v(t) = \frac{\mu_a \rho I(t)}{S} = \frac{\mu_a I(t)}{S(C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a) e} \quad (24)$$

Expérimentalement les croissances sont réalisées à courant  $I(t)=I$  constant où à tension  $V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = \Delta V$  constante.

On vérifie alors qu'à courant constant la vitesse de croissance du dépôt est constante:  $v(t) = \mu_a \rho I / S$  et que la différence de potentiel aux bornes de la cellule varie linéairement avec le temps:  $\Delta V = \delta V + \rho l(t) I / S$  avec  $l(t) = L - \mu_a \rho I t / S$ .

A potentiel  $\Delta V$  constant, la vitesse de croissance du dépôt  $v(t)$  n'est par contre plus constante. En exprimant alors le champ électrique en fonction de la variation du potentiel dans la zone ohmique:  $E(t) = (\Delta V - \delta V) / l(t)$  et en tenant compte de la relation  $v(t) = -dl(t) / dt = \mu_a E(t)$  on déduit la relation:

$$-dl(t) / dt = \mu_a (\Delta V - \delta V) / l(t) \quad (25)$$

à partir de laquelle on déduit:

$$l(t) = \sqrt{L^2 - 2\mu_a (\Delta V - \delta V) t} \quad (26)$$

et donc la vitesse de croissance:

$$v(t) = \mu_a (\Delta V - \delta V) / \sqrt{L^2 - 2\mu_a (\Delta V - \delta V) t} \quad (27)$$

ainsi que le courant:

$$I(t) = S v(t) / \mu_a \rho. \quad (28)$$

## Géométrie circulaire

En géométrie circulaire l'anode est circulaire, de rayon  $R_a$ , ainsi que la cathode, de rayon  $R_c$ , placée au centre de l'anode (figure I.19).

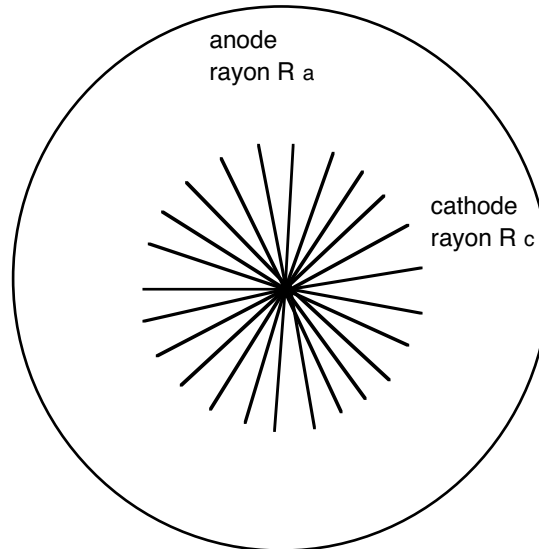


Figure I.19 Schéma de la géométrie circulaire: l'anode a pour rayon  $R_a$  et la cathode  $R_c$ .

En supposant que le dépôt pousse radialement, les branches ont une enveloppe circulaire évoluant dans le temps. Soit  $R(t)$  le rayon de cette enveloppe. En raison de la symétrie circulaire la densité de courant est radiale. Elle s'écrit à l'instant  $t$  en coordonnées polaires  $(r, \theta)$ :  $\vec{J}(r, t) = \sigma \vec{E}(r, t)$ . En appelant  $b$  l'épaisseur de la cellule, le courant  $I(t)$  est donné par:

$$I = \iint \vec{J}(r, t) d\vec{S} = \int \sigma E(r, t) b r d\theta \quad (29)$$

On en déduit le champ électrique à la distance radiale  $r$  et à l'instant  $t$ :

$$E(r, t) = \frac{I(t)}{b\sigma 2\pi r} \quad (30)$$

ainsi que la différence de potentiel entre l'anode et la cathode:

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} - \delta V = \int_{R(t)}^{R_a} E(r, t) dr = \int_{R(t)}^{R_a} \frac{I(t)}{b\sigma 2\pi r} dr = \frac{I(t)}{b\sigma 2\pi} \log \left[ \frac{R_a}{R(t)} \right] \quad (31)$$

On détermine  $R(t)$  en écrivant que la vitesse de croissance du dépôt est égale à la vitesse de fuite des anions:

$$\frac{dR(t)}{dt} = \mu_a E(R(t)) = \frac{\mu_a I(t)}{b\sigma 2\pi R(t)} \quad (32)$$

A courant constant, on trouve:

$$R(t) = \left( R_c^2 + \frac{2\mu_a It}{s\sigma 2\pi} \right)^{1/2} \quad (33)$$

ce qui permet ensuite de déterminer la vitesse d'avancement du dépôt ainsi que la différence de potentiel aux bornes de la cellule. Nous pouvons remarquer que en géométrie circulaire de la cellule de croissance, même si le courant est constant la vitesse du dépôt n'est pas constante.

A tension constante, le courant s'écrit:

$$I(t) = \frac{s\sigma 2\pi (V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} - \delta V)}{\log \left[ \frac{R_a}{R(t)} \right]} \quad (34)$$

et la vitesse de croissance:

$$\frac{d(R(t))}{dt} = \mu_a \frac{V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} - \delta V}{R(t) \log \left[ \frac{R_a}{R(t)} \right]} \quad (35)$$

De l'expression (35) il faut maintenant extraire  $R(t)$  et l'introduire dans l'expression (34) pour trouver la variation du courant en fonction du temps. Ce calcul n'est pas facile, mais il est possible d'extraire la vitesse de croissance en fonction du rayon [Fle91c] représentée sur la figure I.20. Nous pouvons observer qu'il n'y a pas non plus de régime stationnaire dans ce cas.

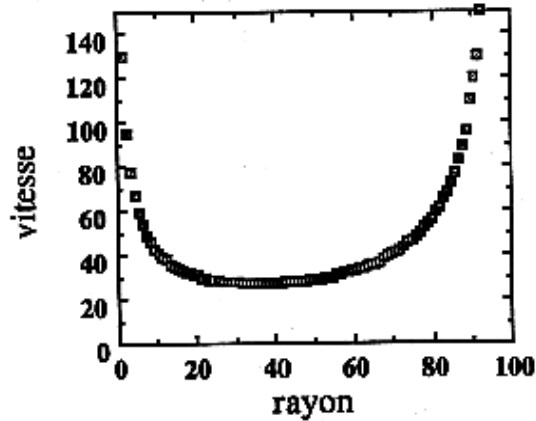


Figure 1.21 Vitesse de croissance du dépôt comme fonction du rayon, pour une croissance à tension constante dans une géométrie circulaire (unités arbitraires) extraite de la référence [Fle91c]. La vitesse du dépôt n'est pas constante pendant la croissance.

En conclusion de cette description, nous voulons souligner que la vitesse de croissance du dépôt n'est constante que dans le cas de l'application d'un courant constant en géométrie parallèle. Dans les autres cas elle varie d'une façon plus ou moins compliquée avec le temps. La plus grande partie de nos croissances a été faite en géométrie circulaire et tension constante. Le choix de la géométrie circulaire dans nos expériences a été fait pour des raisons de symétrie et d'homogénéité de la croissance que nous allons préciser dans le chapitre suivant. Dans cette géométrie, appliquer un courant constant par rapport à une tension constante ne présente pas de pertinence particulière vu que de toute façon la vitesse de croissance au cours du temps n'est constante dans aucun des deux cas. Ainsi, dans la plupart de nos expériences nous avons appliqué une tension constante.

# Chapitre II

## Croissance d'arborescences magnétiques par électrodéposition

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la plus grande partie des études concernant les arborescences obtenues par voie électrochimique a porté jusqu'à présent sur des métaux non magnétiques. Nous avons tenté d'obtenir des dépôts ramifiés magnétiques afin d'étudier l'influence d'un champ magnétique sur leur croissance et de caractériser les propriétés magnétiques de tels objets ramifiés. Nous présentons dans ce chapitre le dispositif expérimental que nous avons utilisé avec les problèmes rencontrés, les morphologies que nous avons pu obtenir et, à la fin, quelques expériences complémentaires que nous avons réalisées.

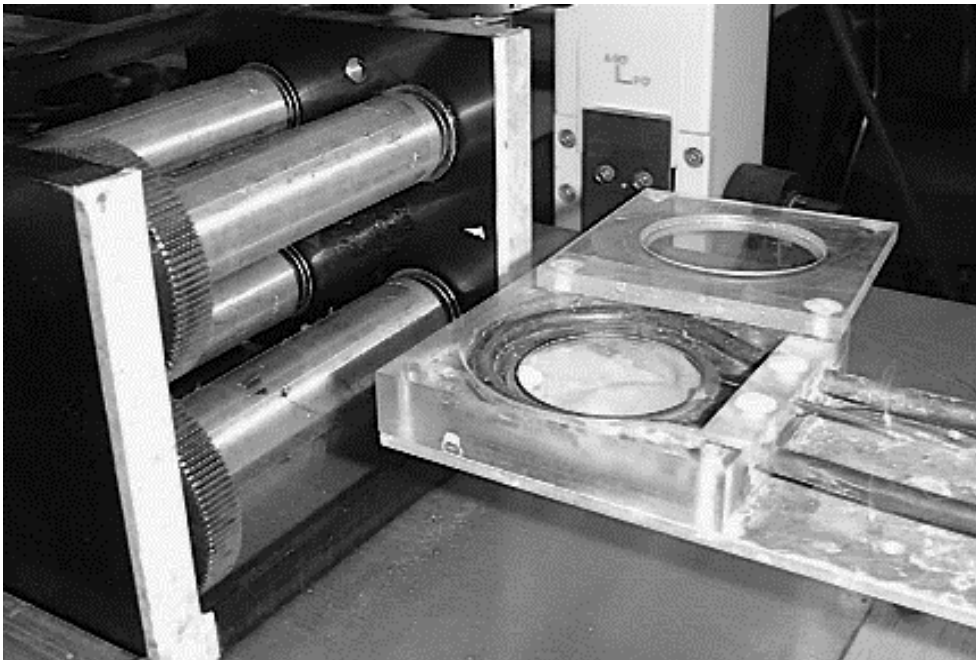
### II.1 Dispositif expérimental

La plus grande partie de nos croissances a été obtenue en géométrie circulaire, à tension constante. La cellule électrolytique utilisée (figure II.1) est assez simple: la tension est appliquée entre une anode circulaire en cuivre (diamètre 4 cm et épaisseur 0.5 mm) et une cathode centrale, constituée d'un fil de cuivre (diamètre 0.05 mm). Une couche fine de solution (typiquement  $500\mu\text{m}$ ), limitée par l'anode, est déposée sur un support en verre. Au milieu de la cellule, dans la solution, on pose une lame couvre objet qui permet de réduire localement l'épaisseur de la solution mais aussi de récupérer les dépôts après la croissance. Cette cellule ressemble à celle utilisée dans les références [Gri86] et [Saw86], avec la différence que notre cellule a été laissée ouverte afin de minimiser l'effet destructif du dégagement de  $\text{H}_2$ . Celui-ci, comme nous allons le voir par la suite, constitue le principal facteur limitant de nos croissances.

Le dispositif expérimental a été doté d'une régulation de température. Celle-ci consiste en un tube de cuivre circulaire entourant la cellule, à l'intérieur duquel circule de l'alcool à température régulée. Le tube est en contact avec le support métallique sur lequel repose le substrat en verre. L'ensemble est enfermé dans une enceinte transparente en Plexiglas, isolant

le système de l'extérieur. Toutes nos croissances ont été réalisées à une température d'environ 20°C.

Pour générer un champ magnétique pendant la croissance nous avons utilisé deux dispositifs: un système appelé "cylindres magiques" et un électroaimant. Le système des "cylindres magiques" est constitué de 4 aimants permanents, aimantés perpendiculairement à leur axe, disposés de façon à obtenir au centre, dans un volume d'environ  $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ , un champ magnétique uniforme. Ce système est représenté sur la figure II.1 dans la partie gauche de l'image. En tournant les cylindres l'amplitude du champ magnétique peut être variée de -0.2 T à 0.2 T. L'électroaimant que nous avons utilisé est à pièces polaires distantes de 4 cm et peut générer un champ magnétique maximal de 1.6 T. Une version plus petite de la cellule, avec une anode de diamètre 2.8 cm et sans la régulation de température, a été réalisée pour les croissances dans l'électroaimant. L'électroaimant permet d'obtenir des champs magnétiques très homogènes et plus forts que les "cylindres magiques". Cependant nous avons utilisé plus systématiquement les "cylindres magiques" car ce système est plus facile à manipuler et permet des observations sous microscope optique pendant la croissance. Les croissances que nous avons effectuées dans l'électroaimant nous ont permis surtout de nous assurer que les effets observés sous champ magnétique ne sont pas générés par les éventuels faibles gradients de champ liés au système des "cylindres magiques".



*Figure II.1 Le dispositif expérimental: à droite la cellule électrolytique de croissance et à gauche les "cylindres magiques". La taille de l'enceinte en Plexiglas est d'environ 7 cm.*

Toutes nos croissances ont été réalisées à partir d'un électrolyte aqueux. Les solutions ont été obtenues par dissolution de sels de sulfate appropriés ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Co}(\text{SO}_4)$ ,...) dans de l'eau distillée. Le PH initial était de 7. Le vieillissement des solutions d'un jour à l'autre étant assez important et favorisant le dégagement de  $\text{H}_2$ , nous avons utilisé à chaque fois des solutions fraîchement préparées.

Pour l'observation des arborescences pendant la croissance nous avons utilisé une camera vidéo CCD, un magnétoscope et un ordinateur Macintosh qui nous ont permis d'enregistrer des images et des films de la croissance. Pour des observations à une échelle plus petite nous avons transporté la cellule sous un microscope optique. Deux objectifs, à grossissement 5.6 et 20, ayant une grande distance frontale, nous ont permis de réaliser des images pendant la croissance avec ou sans champ magnétique.

Nous voulons souligner que les observations pendant la croissance sont très importantes non seulement pour appréhender qualitativement les évolutions de la dynamique de croissance mais aussi en raison de la dégradation des arborescences après la croissance, qui rend difficiles les observations une fois la croissance arrêtée. Les arborescences obtenues dans notre cellule flottent dans la solution et leur récupération peut conduire à la destruction des branches. Une méthode est de les laisser sécher dans la solution et ensuite de les récupérer. Ce n'est pas une méthode parfaite car pendant le processus de séchage une fine couche de sel se dépose sur l'arbre et en même temps l'agrégat se dégrade en raison de l'oxydation. Nous avons essayé de résoudre le problème d'oxydation, par exemple en faisant circuler de l'argon dans la cellule ou en mettant un polymère dans la solution pour figer et protéger l'arbre etc., mais sans résultats probants. Nous avons donc utilisé pour toutes les mesures faites après la croissance, des arbres que nous avons récupéré après leur séchage dans la solution.

La géométrie à électrodes parallèles étant la seule géométrie permettant d'obtenir des croissances stationnaires en moyenne, nous avons considéré intéressant de réaliser aussi une variante de la cellule présentée plus haut en géométrie parallèle. Cependant nous l'avons très peu utilisée par la suite pour deux raisons principales. La première est le fait que la nucléation des arborescences est plus difficile et pas toujours uniforme sur une électrode plane et donc les effets d'interactions entre branches sont plus difficiles à mettre en évidence. La deuxième raison est qu'en utilisant la géométrie parallèle on perd le caractère isotrope de la croissance, caractère important pour l'étude des effets d'un champ magnétique sur la croissance.

Sauf précision contraire, tous les résultats que nous allons présenter par la suite sont obtenus en géométrie circulaire.

## II.2 Morphologies obtenues

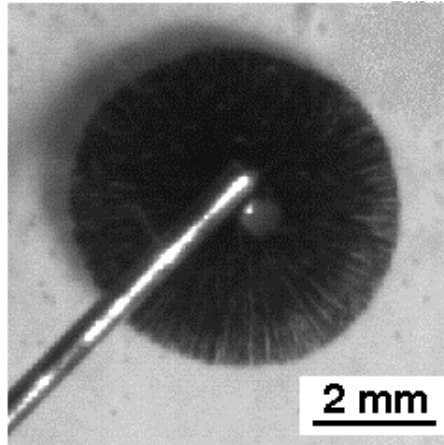
Afin d'obtenir des arborescences magnétiques nous avons effectué des expériences d'électrodéposition en utilisant différents sels métalliques porteurs de moment magnétique:  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Le problème principal que nous avons rencontré lors de nos essais a été de nature électrochimique: dans certaines conditions, un dégagement de  $\text{H}_2$  se produit sur la cathode et/ou sur les branches du dépôt, détruisant sa structure fine.

Dans le cas du nickel et du manganèse nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à obtenir des dépôts arborescents. En fonction de la concentration initiale et de la tension utilisées nous avons observé soit un dégagement de  $\text{H}_2$  important sur la cathode soit une couche d'oxyde qui isole la cathode et empêche la croissance. Pour s'affranchir de ces problèmes il faudra sûrement utiliser des solutions plus complexes avec un PH différent de 7, ou travailler avec un électrolyte non aqueux, sous boîte à gants; mais les expériences sont alors plus complexes et difficiles à réaliser.

Heureusement, nous avons réussi à obtenir des croissances arborescentes dans le cas du fer et du cobalt. Les conditions de croissance sont tout de même assez restrictives et ne nous ont pas permis d'avoir une grande variété de morphologies comme celle obtenue dans la littérature pour le zinc ou le cuivre. Nous allons présenter maintenant les morphologies que nous avons réussi à obtenir, d'abord pour le fer et ensuite pour le cobalt .

Dans le cas du fer l'intervalle des paramètres externes permettant d'obtenir des arborescences est: concentrations entre  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l et tensions entre 3 et 7V. Pour des concentrations entre  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mole/l on obtient une morphologie dense, isotrope, avec une enveloppe circulaire très stable (Figure II.2).





*Figure II.2 . Arbre de fer ( $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, 5 V) sans champ magnétique appliqué présentant une morphologie dense de type ‘dense branching morphology’ (DBM). Le barreau qui apparaît sur l’image n’est pas dans le plan de l’arborescence. C’est un tube de guidage de la cathode, qui elle est beaucoup plus fine.*

Les branches semblent denses et peu ramifiées. Cette morphologie est connue dans la littérature sous le nom de ‘dense branching morphology’ (DBM) [Gri86], [Saw86], [Ben86]. Les images obtenues par microscopie optique pendant la croissance montrent une morphologie très dense et difficile à observer dans sa structure fine en début de croissance (Figure II.3a). La morphologie devient moins dense et plus dendritique en fin de croissance (Figure II.3b,c). Ce changement dans la morphologie est probablement dû à une évolution graduelle du champ électrique et de la concentration pendant la croissance, ce qui implique aussi une évolution de la vitesse de croissance des branches [Saw89], [Fle91a]. On observe un angle bien défini entre les branches principales et les branches latérales des dendrites (Figure II.3c) mais cette orientation relative des branches à un caractère local. Il n’existe pas de corrélation d’orientation des branches à longue distance (Figure II.3b). Elles croissent dans toutes les directions conduisant, à la morphologie radiale et isotrope avec son enveloppe circulaire stable, observée au niveau macroscopique.

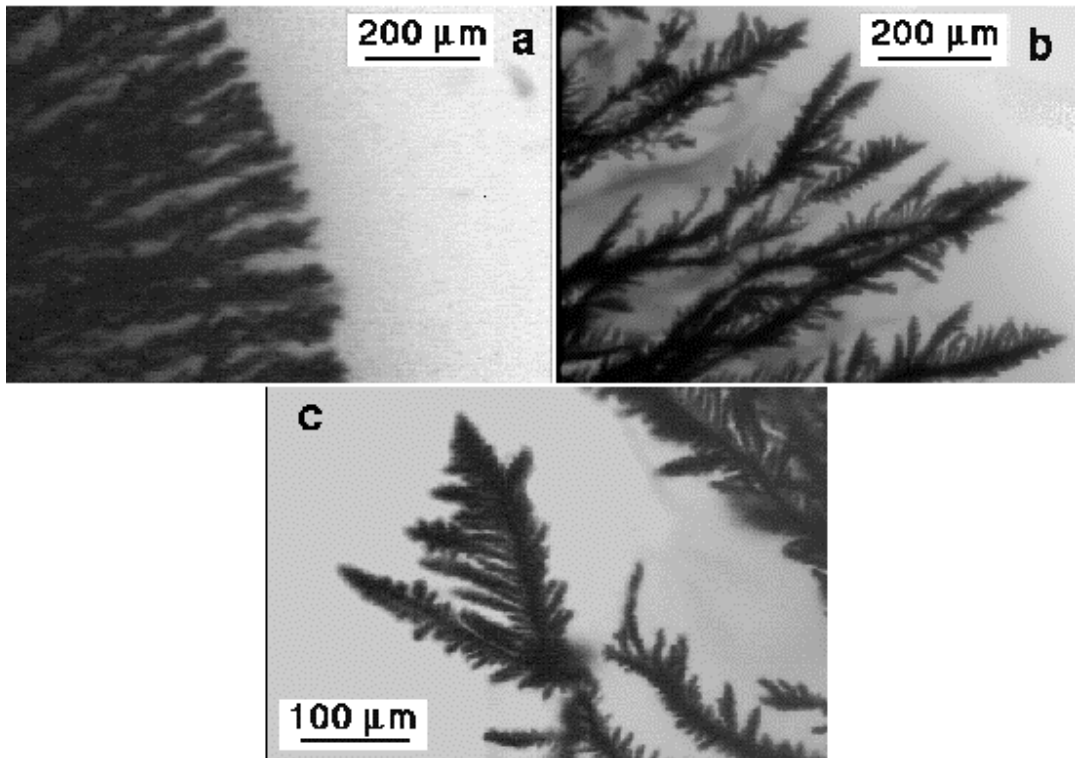


Figure II.3 Observations en microscopie optique pendant la croissance d'un arbre de fer: (a). début de la croissance. (b,) (c). fin de la croissance.

Pour des concentrations entre  $10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l la croissance commence toujours dense radiale mais très vite elle change en une morphologie 'ramifiée', avec des branches épaisses et peu nombreuses (Figure II.4).

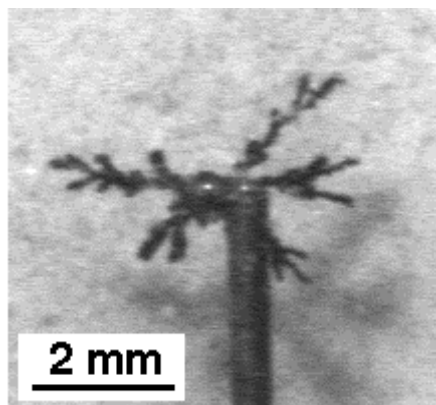


Figure II.4 Arbre de fer ( $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, 5 V) sans champ magnétique appliqué présentant une morphologie 'ramifiée'

Dans le cas du fer nous avons donc réussi à obtenir deux types de morphologies, une dense radiale et l'autre 'ramifiée' avec un passage de l'une à l'autre lorsque la concentration initiale change, qui n'est pas très bien défini. Nous allons voir que dans le cas du cobalt nous obtenons également les deux types de morphologies et cette fois-ci nous avons cherché à mieux définir la limite entre ces deux morphologies.

Dans le cas du cobalt nous avons obtenu des arborescences dans un intervalle plus étroit de concentrations, entre  $10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l et de tensions entre 3 et 8V. En tension constante la croissance commence dense radiale mais, comme dans le cas du fer (concentration entre  $10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l), elle devient très vite 'ramifiée' avec très peu de branches (Figure II.5b).

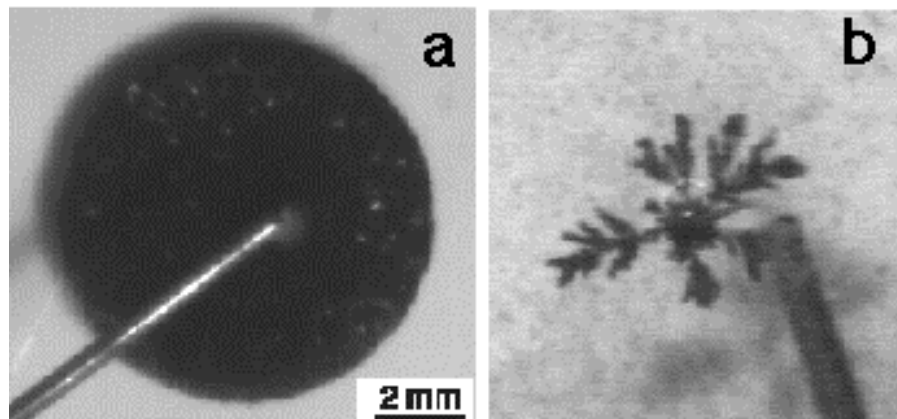


Figure II.5 (a.) Arbre de cobalt ( $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, 5 V, limitation du courant à 3mA) présentant une morphologie dense de type DBM (b). Arbre de cobalt ( $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, 5 V) présentant une morphologie 'ramifiée'

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, en géométrie parallèle si on impose un courant constant, mise à part une courte période au début, la croissance peut être considérée stationnaire. En géométrie circulaire, la croissance n'est pas stationnaire même en imposant un courant constant. Nous avons quand même effectué quelques croissances à courant constant et nous avons trouvé que si le courant est plus petit qu'une valeur d'environ 3 mA, une morphologie de type DBM est obtenue (Figure II.5a). Si le courant est plus grand que cette valeur de 3 mA la morphologie 'ramifiée' est générée. Cependant, la frontière entre les deux types de morphologie n'est pas si bien définie car il existe d'autres paramètres qui jouent sur la croissance que nous ne contrôlons pas bien, comme par exemple l'épaisseur de la couche de solution [Tri91][Tam91]. Il est possible également que la morphologie 'ramifiée'

puisse provenir d'une morphologie DBM perturbée par le dégagement de H<sub>2</sub> qui devient plus important lors de l'augmentation du courant.

Pour caractériser les arborescences, nous avons réalisé des mesures par diffraction de rayons X sur poudre à partir des dépôts obtenus dans les conditions présentées plus haut en utilisant comme rayonnement incident la radiation K<sub>α</sub> du Cu de longueur d'onde  $\lambda=1.54184$  Å. Pour les arborescences de fer le spectre de diffraction de RX montre un pic de diffraction à 44.8° correspondant à la réflexion de Bragg [110] de la structure cubique centrée du Fe  $\alpha$ . Pour les arborescences de cobalt on observe les deux pics de diffraction à 44.6° et 47.3° correspondant aux deux réflexions de Bragg les plus intenses de la structure hexagonale compacte du cobalt (Figure II.6). Dans aucun des deux spectres nous n'observons de raies correspondant aux oxydes. Ceci ne veut pas dire que les oxydes ne soient pas présents, mais que peut-être leur proportion dans les dépôt est petite et que donc les pics correspondants se trouvent noyés dans le bruit de fond des spectres de diffraction.

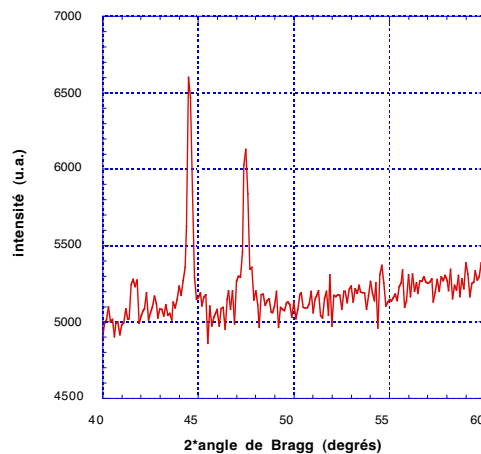


Figure II.6 Spectres RX des arborescences de cobalt.

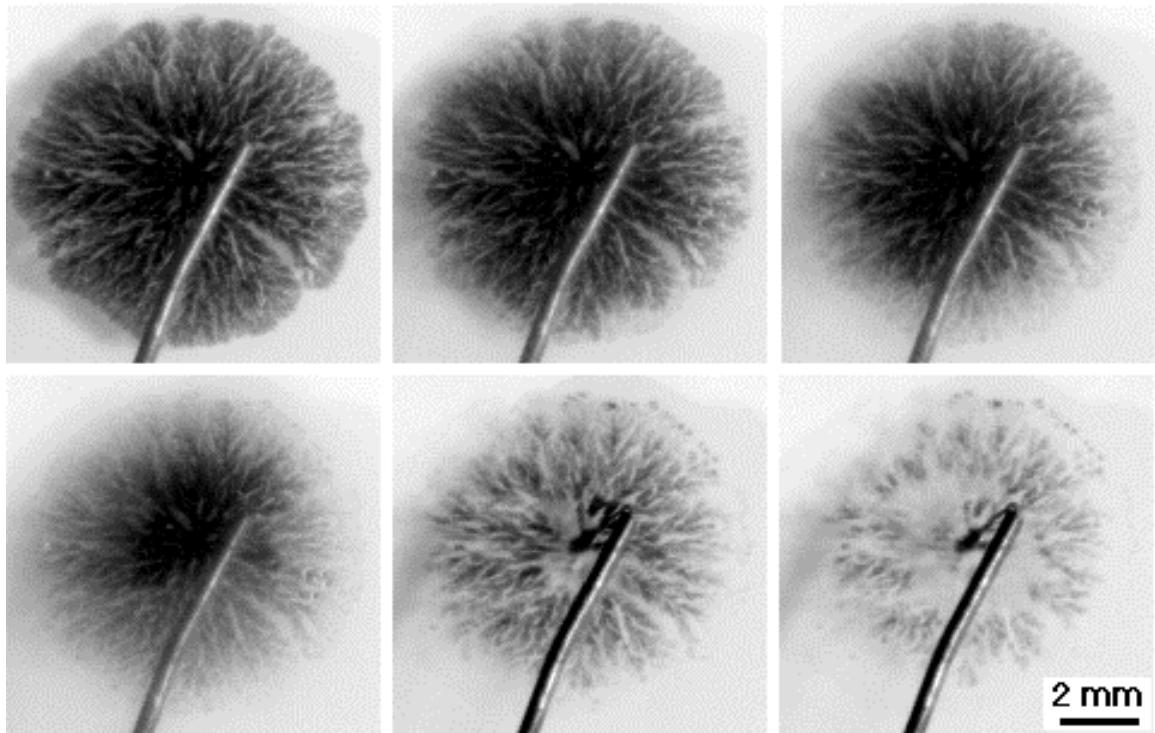
## II.3 Expériences complémentaires

Dans les expériences d'électrodéposition que nous avons réalisées, la formation du dépôt a lieu à l'électrode centrale qui joue le rôle de la cathode, tandis que l'électrode extérieure, l'anode, se dissout au cours de la croissance pour que la neutralité de charge soit respectée dans la solution. Si on inverse le sens de la tension électrique appliquée, le dépôt du métal aura lieu à l'électrode extérieure, qui sera maintenant la nouvelle cathode, et l'arborescence déposée auparavant jouera maintenant le rôle de l'anode. Elle doit alors se

dissoudre au cours de la croissance. Compte tenu de la forme extrêmement irrégulière des arborescences, cette dissolution ne se produira sûrement pas selon un mécanisme inverse de la croissance: la croissance et la dissolution sont des processus irréversibles. Cet aspect irréversible du processus croissance-dissolution est intéressant en tant que tel et plusieurs questions peuvent se poser. Que devient l'effet de pointe qui gouverne la croissance arborescente lorsqu'on inverse le champ électrique? Les branches vont-elles se dissoudre par érosion progressive de la pointe ou par diminution locale du diamètre comme dans la technique de fabrication des pointes STM par électrochimie?

Afin de répondre à ces questions et donc de préciser mieux les mécanismes de dissolution, nous avons effectué des expériences d'électrodéposition en inversant le sens de la tension électrique pendant la croissance, dans un premier temps dans le cas du zinc, plus facile à faire croître et ensuite dans le cas du fer (concentrations entre  $3 \cdot 10^{-2}$  mole/l et  $10^{-1}$  mole/l). Dans les deux cas, nous observons que la dissolution a lieu par 'vagues' successives d'affinement de l'arbre. Nous présentons dans la figure II.7 quelques images extraites d'un film réalisé pendant la dissolution d'un arbre de zinc (concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l et tension appliquée de 4V). La première 'vague' se déplace des pointes de l'arbre vers le centre, suivie d'une deuxième, se déplaçant en sens inverse, du centre de l'arbre vers les pointes, et ainsi de suite. Au cours de ce processus d'affinement, de plus en plus de branches se retrouvent déconnectées de l'électrode et leur dissolution est arrêtée.

L'observation de ces 'vagues' amène à penser que les sites préférentiels pour l'arrachage des atomes ne sont pas à la pointe des branches. Le processus démarre à la pointe mais se poursuit le long des branches. Il ne consiste pas non plus en un arrachage aléatoire puisqu'on voit un front cohérent de dissolution se propager. Ceci soulève d'autres questions. L'affinement se produit-il dans la largeur ou dans l'épaisseur des branches? Dans le phénomène des 'vagues' alternatives la notion de site favorable intervient certainement, mais aussi celui de flux d'ions migrant vers l'extérieur des golfes de l'arborescence, donc à travers un milieu complexe.



*Figure II.7 Images successives réalisées pendant la dissolution d'une arborescence de zinc (concentration  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l et tension appliquée 4V) lors d'une expérience effectuée en renversant le sens de la tension électrique pendant la croissance.*

Cette expérience soulève finalement plus de questions qu'elle n'en résout, d'autant plus qu'elle est restée très préliminaire. Cependant ce sujet à l'air très intéressant, ne serait-ce que pour établir les mécanismes de base de ces phénomènes. Au vu des effets de champ magnétique sur la croissance que nous présentons dans le chapitre suivant, la question de la dissolution sous champ magnétique nous semble aussi très intéressante.

Nous avons également abordé quelques expériences de croissance en champ électrique alternatif. A basse fréquence, cette expérience rejoint en quelque sorte les phénomènes de dissolution, mais la motivation est d'avantage de sonder les temps caractéristiques et de jouer sur les tailles existant dans le système.

Lors de nos expériences, nous avons appliqué des tensions en 'dents de scie', ce qui veut dire que pendant une demi période la tension varie linéairement entre sa valeur minimale et celle maximale. Nous avons effectué ce type d'expérience dans le cas du fer, pour des solutions de concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l et en appliquant des tensions de  $5V \pm 3V$  à des fréquences variables. Les croissances ont été observées sous microscope optique. Pour les basses fréquences (de l'ordre de 1Hz), la croissance de l'agrégat suit les oscillations de la

tension appliquée, avec des ralentissements et accélérations quand la tension diminue ou augmente. Pour des fréquences plus élevées (de l'ordre de 50Hz), la croissance de l'arbre semble très régulière, sans pouvoir distinguer de différences évidentes dans la croissance ou dans la morphologie de l'arbre obtenu, par rapport à celles observées en appliquant une tension constante. Ces expériences demandent un grand travail d'exploration, pour étudier la croissance des arborescences en fonction des deux paramètres, la fréquence et l'amplitude de la tension, et analyser leurs effets sur morphologie, en sachant que ces effets ne se manifestent pas forcément visuellement, même à l'échelle de la microscopie optique. Là encore, c'est une étude en soi pour trouver les bonnes gammes où ce paramètre fréquence serait pertinent.

# Chapitre III

## Effets d'un champ magnétique sur la croissance

Une fois les arborescences de fer et de cobalt obtenues dans des conditions bien reproductibles, nous nous sommes intéressés à l'influence d'un champ magnétique sur leur croissance. Le champ magnétique est un paramètre supplémentaire susceptible de générer des morphologies nouvelles, du fait de caractère magnétique de l'agrégat en cours de croissance. Nous montrons dans ce chapitre que des changements de morphologie surprenants peuvent ainsi apparaître. Le champ magnétique a été appliqué d'abord perpendiculaire et ensuite parallèle au plan de croissance. Nous avons cherché à interpréter nos observations au moyen des modèles de type DLA. Nous présentons à la fin de ce chapitre quelques essais de simulations numériques effectuées dans cette approche.

### III.1 Champ perpendiculaire au plan de croissance

Dans le cas des métaux non magnétiques, l'influence principale du champ magnétique se manifeste au niveau du transport des ions dans la solution, ceci à travers la force de Lorentz  $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$  qui agit sur toute particule chargée se déplaçant dans un champ magnétique. Lorsque le champ est appliqué perpendiculairement au plan de l'arbre, la force est orthoradiale en supposant la vitesse moyenne des ions radiale (Figure III.1). Plusieurs études antérieures ont porté sur la compréhension des morphologies des arborescences de zinc [Mog94], [Mog95], [Mog96], argent [Mog91] et cuivre [Coe99], obtenues sous l'action d'un champ magnétique perpendiculaire au plan de croissance. Nous présentons dans la Figure III.2 une arborescence de zinc ( $10^{-2}$  mole/l, 5V) obtenue dans notre cellule en appliquant un champ magnétique perpendiculaire de 0.2T. Elle présente une morphologie spirale tout à fait caractéristique pour les croissances en champ perpendiculaire. Cette morphologie spirale s'explique par un effet magneto- hydrodynamique de mouvement d'ensemble de convection de la solution, dû à la force de Lorentz agissant sur les ions [Fah83]. Au niveau microscopique l'écoulement de la solution résulte d'un transfert de moment cinétique des ions



chargés, accélérés par le champ magnétique à travers la force de Lorentz, vers les ions voisins et les molécules du solvant.

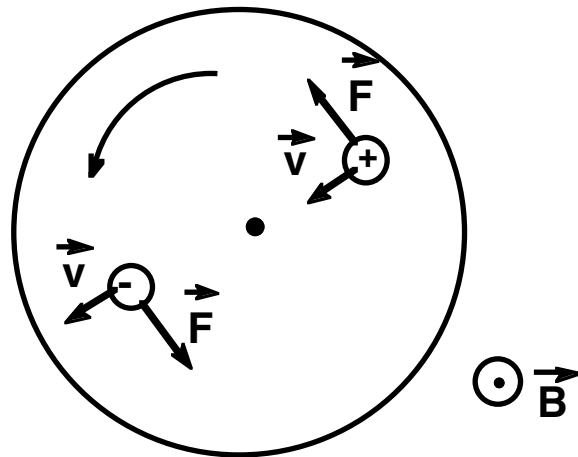


Figure III.1 Schéma illustrant le sens de la force de Lorentz sur les ions en solution quand le champ magnétique appliqué est perpendiculaire au plan

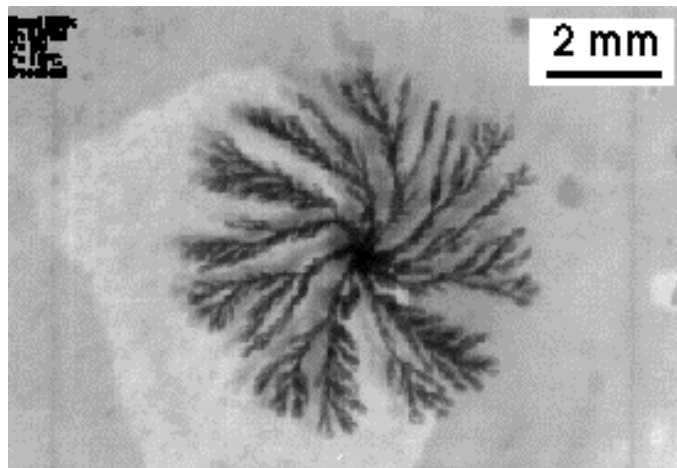


Figure III.2 Arborescence de zinc (concentration  $10^{-2}$  mole/l, tension 5V) obtenue dans un champ de 0.2T perpendiculaire au plan de croissance

Le même type d'effet sur la morphologie pourrait être alors obtenu en faisant tourner la solution mécaniquement. Ainsi, López-Tomás et al. [Lop92] ont réalisé des expériences d'électrodéposition à l'interface entre deux fluides immiscibles: une solution aqueuse de  $\text{ZnSO}_4$  et une couche de butyle acétate. La cellule est constituée d'une boîte de Pétri de diamètre 8 cm, dans laquelle on place les électrodes: une cathode en carbone de diamètre 0.5 mm et une anode en zinc de diamètre 8 cm. La boîte contenant les électrodes, la solution et la

couche de butyle acétate, est ensuite placée sur une plaque qu'on peut faire tourner autour de son axe. Ainsi, la solution subit également un mouvement de rotation. Les morphologies obtenues lors de ces expériences ressemblent à celles spirales, obtenues en appliquant un champ magnétique vertical.

Dans le cas des métaux magnétiques, des interactions de nature magnétique peuvent s'ajouter à l'influence de la force de Lorentz. Nous présentons dans ce sous chapitre les morphologies que nous avons obtenues en appliquant un champ magnétique perpendiculaire au plan de croissance, d'abord pour le cobalt et ensuite pour le fer.

Dans le cas du cobalt la morphologie typique obtenue en champ perpendiculaire, pour des concentrations entre  $10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, tension appliquée constante, est présentée dans la figure III.3a. On constate que la structure ne spirale pas et que les branches sont épaisses et ramifiées. Pendant la croissance il peut arriver que des branches entières soient arrachées à l'arbre et envoyées au bord de la cellule, près de l'anode. Quand il ne reste que quelques branches isolées, celles-ci sont courbées, rappelant la morphologie spirale. En suivant la croissance sous microscope optique nous avons constaté que les branches fines qui se forment s'écrasent les unes contre les autres pour former les branches épaisses et ramifiées qu'on observe au niveau macroscopique. Sous microscope optique on voit également un mouvement très violent de convection en avant des branches.

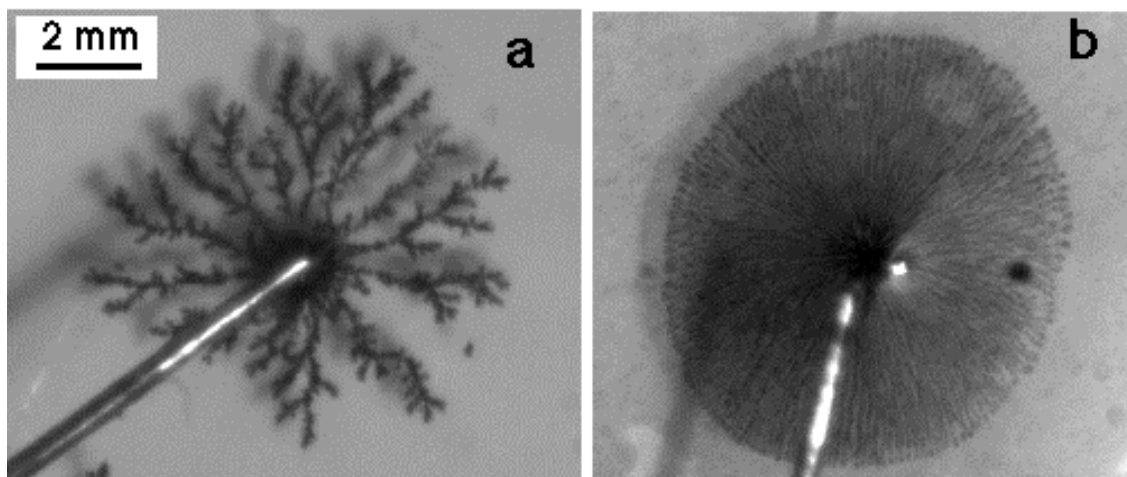


Figure III.3 Croissances dans un champ vertical de 0.2T: a. Croissance de cobalt (concentration  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, tension 5V) b. Croissance de fer (concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, tension 5V)

Dans le cas du fer, et pour des concentrations entre  $10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, nous observons une morphologie analogue à celle obtenue dans le cas du cobalt, avec des branches épaisses et ramifiées. Pour des concentrations, plus faibles, entre  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mole/l la morphologie non spirale est également obtenue mais avec des branches filiformes, peu ramifiées et plus nombreuses. Celle-ci est présentée dans la figure III.3b. Nous observons pour cette morphologie également une destruction des branches au niveau microscopique.

Ces observations nous montrent que les croissances arborescentes de fer et de cobalt en champ vertical sont différentes de celles de zinc, d'argent ou de cuivre. La principale différence observée dans le cas du fer et du cobalt est que la morphologie macroscopique obtenue ne spirale pas. En mettant des gouttes d'huile dans la solution nous avons constaté que le mouvement de convection de la solution induit par la force de Lorentz est toujours présent pour les croissances de fer et de cobalt. Ceci montre que le phénomène hydrodynamique qui conduit à la morphologie spirale pour le zinc, l'argent et le cuivre, est toujours présent dans le cas du fer et du cobalt. L'inhibition de la spirale dans le cas de ces derniers doit être associée à leur caractère magnétique. Par la suite, nous avons essayé de comprendre comment et à travers quels mécanismes le champ magnétique pourrait influencer la croissance. Les raisonnements et estimations présentées ici sont valables aussi pour les croissances de fer et de cobalt effectuées en appliquant le champ magnétique dans le plan.

Des mesures d'aimantation effectuées sur les arbres de fer et de cobalt (présentées plus en détails dans le chapitre V) ont montré que ceux-ci sont ferromagnétiques à  $20^\circ\text{C}$ . Les cycles d'hystérésis mesurés en champ perpendiculaire pour le fer et pour le cobalt montrent que pour un champ magnétique appliqué  $\vec{B}$  de 0.2T l'aimantation n'est pas complètement saturée. Néanmoins les cycles se ferment à des champs inférieurs suggérant que autour de 0.2T, les processus d'aimantation sont des rotations réversibles, contrecarrées par l'anisotropie de forme des branches. Les arbres en cours de croissance dans le champ magnétique acquièrent une aimantation macroscopique, aimantation qui à son tour va créer un champ magnétique  $\vec{B}_d$  d'origine dipolaire au voisinage de l'agrégat. Ce champ dipolaire n'est pas uniforme et il crée au voisinage de l'agrégat un gradient de champ magnétique. A ce gradient est associée une force  $\vec{F} = -\vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{B}_d)$  qui agira sur tout moment magnétique  $\vec{m}$ , éventuellement induit par la somme des deux champs, appliqué  $\vec{B}$ , et dipolaire  $\vec{B}_d$ .

Une estimation du moment d'un ion de fer ou de cobalt dans la solution, loin de l'arbre, est donnée par  $m = m_0 L(x)$ ,  $m_0$  étant le moment de l'ion à 0K et  $L(x)$ , la fonction de Langevin, donnée par:

$$L(x) = \coth(x) - 1/x \quad (36)$$

où  $x$  est le rapport entre l'énergie magnétique dans le champ  $\vec{B}$ ,  $E_m = -\vec{m}_0 \cdot \vec{B}$  et l'énergie d'agitation thermique,  $E_t = k_B T$ .

Le moment magnétique d'un ion de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) de configuration spectroscopique  $^5D_4$  et de facteur de Landé  $g_J = 3/2$ , est de  $6\mu_B$ . L'ion de cobalt  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ), de configuration spectroscopique  $^4F_{9/2}$  et de facteur de Landé  $g_J = 4/3$ , a un moment magnétique égal à celui du fer, c'est-à-dire de  $6\mu_B$ . Sous un champ de 0.2T et pour une température de 300K on trouve que le moment magnétique  $m$  de l'ion est de l'ordre de  $10^{-6}m_0$  et donc quasi nul. Il en résulte qu'en solution, loin de l'arbre, l'effet sur les ions du champ magnétique uniforme (qui ne peut se manifester que sous forme de couple magnétique) est négligeable.

Ceci peut être différent quand les ions arrivent au voisinage de l'arbre puisqu'ils vont se trouver maintenant dans le champ dipolaire  $\vec{B}_d$  créé par l'agrégat en cours de croissance. La valeur de ce champ dipolaire ne peut pas dépasser  $\mu_0 \vec{M}$ , où  $\vec{M}$  est l'aimantation à saturation de l'arbre. A 300K,  $\mu_0 M$  vaut pour le fer environ 2.16T et pour le cobalt environ 1.76T. Les longueurs associées aux gradients de champ dipolaire sont du même ordre de grandeur, voire plus petites que la zone de charge d'espace. Dans cette couche très étroite où les gradients dipolaires pourraient être pertinents, les effets de champ électrique et les effets hydrodynamiques sont importants et complexes, conduisant à un 'effet de pointe'. Les effets dipolaires conduiraient également à un 'effet de pointe' et donc tous ces effets se mélangent. Nous pensons donc que même au voisinage de l'agrégat les ions ne sont pas influencés de manière pertinente par l'application d'un champ magnétique.

Une fois plusieurs atomes ensemble dans un grain, leurs moments magnétiques vont être couplés par interactions d'échange et, par effet cumulatif, le grain va avoir un moment magnétique donné par la somme des moments de chaque atome. En dessous d'une taille critique, le grain présente un comportement de type superparamagnétique, avec un moment qui fluctue, comportement que nous allons discuter plus en détail dans le chapitre V. Si la taille de ce grain dépasse la taille critique, il devient ferromagnétique. A ces grains sont associées des forces magnétiques dipolaires qui peuvent devenir importantes. Ces forces peuvent agir à diverses échelles des arborescences, les déformant graduellement au fur et à mesure de leur croissance.

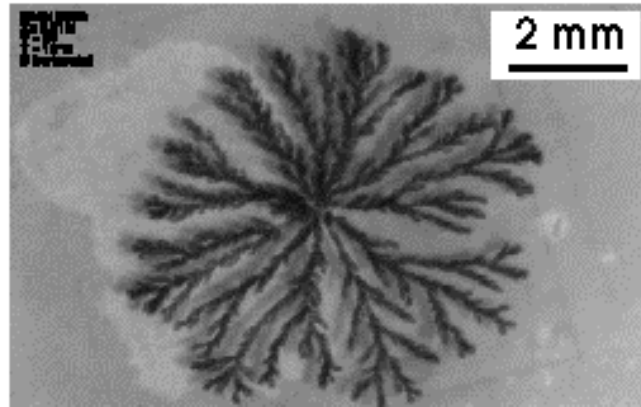
En conclusion, nous pouvons affirmer que l'action du champ magnétique appliqué et même du champ dipolaire créé par l'agrégat en cours de croissance, ne se font pas sentir au niveau des ions dans la solution mais au niveau des grains ou des branches déjà formées.

En revenant maintenant aux croissances en champ magnétique vertical, il est fort possible que la morphologie spirale soit inhibée par les interactions dipolaires entre les branches de l'agrégat aimanté dans le champ appliqué. Une estimation précise des interactions dipolaires est difficile car il faudrait tenir compte de la forme complexe de l'agrégat qui évolue en cours de croissance. L'interprétation que l'on a de l'absence de spirale dans le cas du fer et du cobalt, nous amène à penser que si l'arborescence n'était pas aimantée, elle spiralerait. Cette hypothèse pourrait être confirmée en faisant des croissances de fer et de cobalt en tournant mécaniquement la solution. On devrait alors observer la même morphologie spirale que pour le zinc et le cuivre.

Nous observons que les morphologies obtenues sous champ vertical dans le cas du fer, pour des concentrations faibles, sont plus denses que celles obtenues pour des concentrations élevées (on rappelle que la notion de 'dense' concerne le nombre des branches). Dans le cas du cobalt, les croissances sont possibles seulement pour des concentrations élevées et la morphologie obtenue sous champ est similaire à celle observée dans le cas du fer pour les mêmes concentrations.

## **III.2 Champ parallèle au plan de croissance**

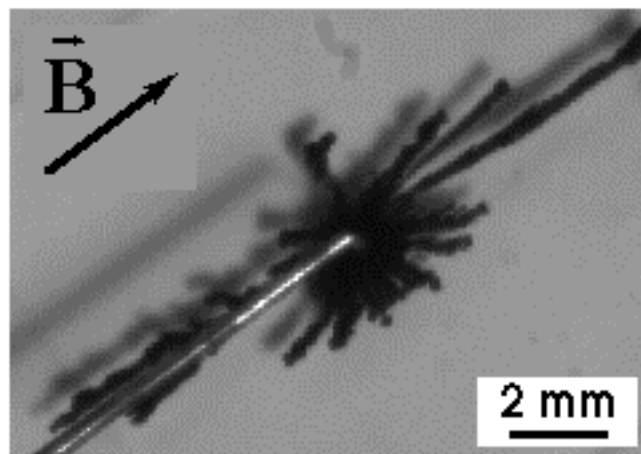
Si on applique maintenant un champ magnétique contenu dans le plan de croissance, la force de Lorentz est cette fois perpendiculaire au plan. Nous avons effectué des croissances de zinc en appliquant un champ magnétique de 0.2T parallèle au plan de la cellule. La morphologie obtenue, pour une concentration de  $10^{-2}$  mole/l, est présentée dans la figure III.4 et nous n'observons aucun changement par rapport à la croissance en champ nul.



*Figure III.4 Arborescence de zinc (concentration  $10^{-2}$  mole/l, tension 5V) obtenue dans un champ de 0.2T parallèle au plan de croissance*

Dans la référence [Coe99] les auteurs observent certains changements de morphologie pour des croissances arborescentes de cuivre réalisées sous champ magnétique de 1T parallèle au plan de croissance. Nous n'avons pas effectué des croissances de zinc dans des champs aussi forts.

Sur la figure III.5 nous présentons une croissance de cobalt (concentration de  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l), obtenue dans un champ magnétique de 0.2T appliqué dans le plan de la cellule.



*Figure III.5 Arborescence de cobalt (concentration  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, tension 5V) obtenue dans un champ magnétique de 0.2T parallèle au plan de croissance*

La morphologie est filiforme et allongée dans la direction du champ appliqué. Systématiquement nous observons deux branches principales dans la direction du champ, les autres branches étant plus petites et avec une forte tendance à s'aligner avec le champ au cours de la croissance. Les branches poussant dans la direction du champ sont très denses et

les observations en microscopie optique n'ont pas apporté de détails plus fins sur la morphologie.

Dans le cas du fer pour des concentrations entre  $10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, les croissances sous champ magnétique plan conduisent à une morphologie allongée dans la direction du champ, similaire à celle obtenue pour le cobalt (figure III.6). Il existe toujours, comme pour le cobalt, deux branches épaisses dans la direction du champ appliqué.

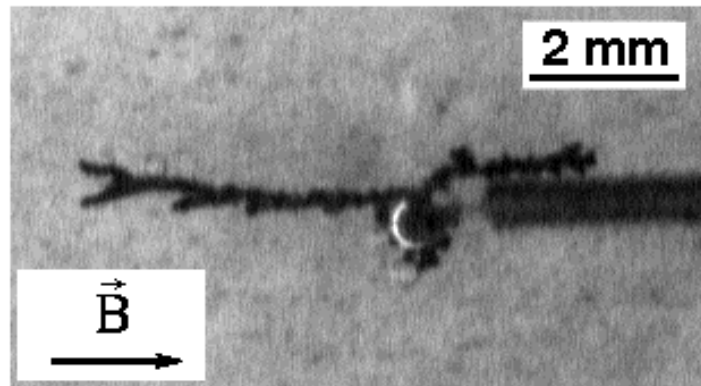


Figure III.6 Arborescence de fer (concentration  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, tension 5V) obtenue dans un champ magnétique de 0.2T parallèle au plan de croissance

Pour des concentrations entre  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mole/l le résultat obtenu est spectaculaire [Bod99]: l'enveloppe de l'arbre n'est plus circulaire comme en champ nul, mais elle devient rectangulaire, à bords droits, sous l'action du champ magnétique (figure III.7).

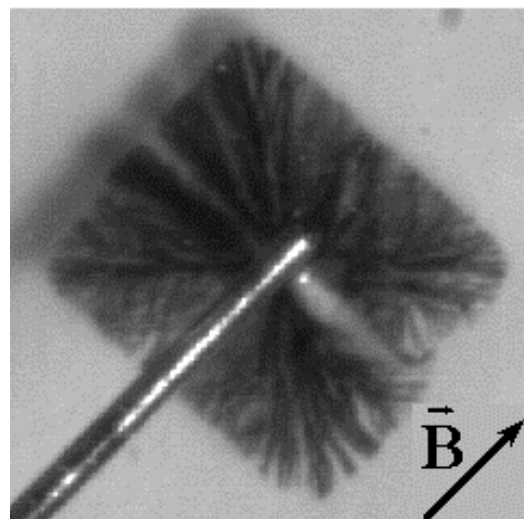
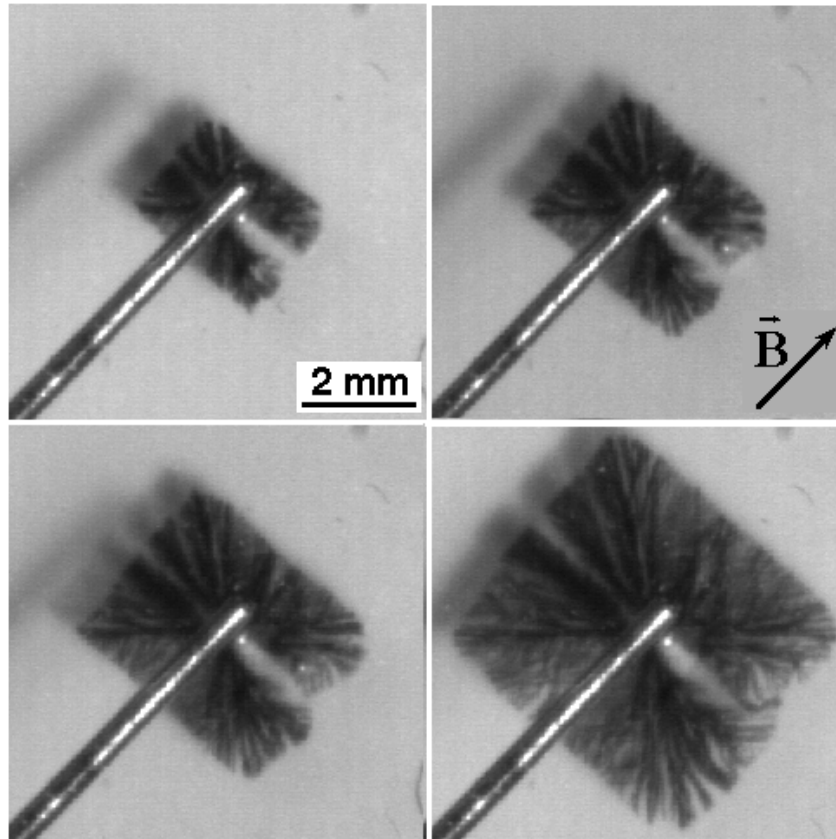


Figure III.7 Arborescence de fer (concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, tension 5V) obtenue dans un champ magnétique de 0.2T parallèle au plan de croissance

Les branches construisent des fronts plans dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique appliqué et semblent pousser tout droit suivant les diagonales. Souvent, on observe une région, dans la direction perpendiculaire au champ, où la croissance est absente. La forme rectangulaire est présente dès le début de la croissance et augmente en taille d'une façon homothétique (figure III.8).



*Figure III.8 Arborescence de fer (concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, tension 5V) obtenue dans un champ magnétique de 0.2T parallèle au plan de la cellule, à différents moments de la croissance*

En réalisant des croissances pour différentes amplitudes du champ magnétique nous observons que la forme de l'agrégat change progressivement d'une forme circulaire en champ nul, en une forme rectangulaire avec des coins arrondis en champ faible, pour devenir parfaitement rectangulaire sous un champ 0.2T (figure III.9). Le rapport d'aspect du rectangle ne dépend pas de la valeur du champ, mais d'une expérience à l'autre il peut varier légèrement. Sur le plan hydrodynamique aucun écoulement macroscopique du liquide n'est visible.



Sur la figure III.10 nous présentons le changement de morphologie obtenu lors d'une croissance commencée en champ nul et au cours de laquelle on a appliqué un champ magnétique de 0.2T. Au début la croissance présente la symétrie circulaire attendue en champ nul mais dès qu'on applique le champ la morphologie rectangulaire est générée. Ceci indique clairement que la morphologie rectangulaire ne dépend pas des conditions initiales de croissance.

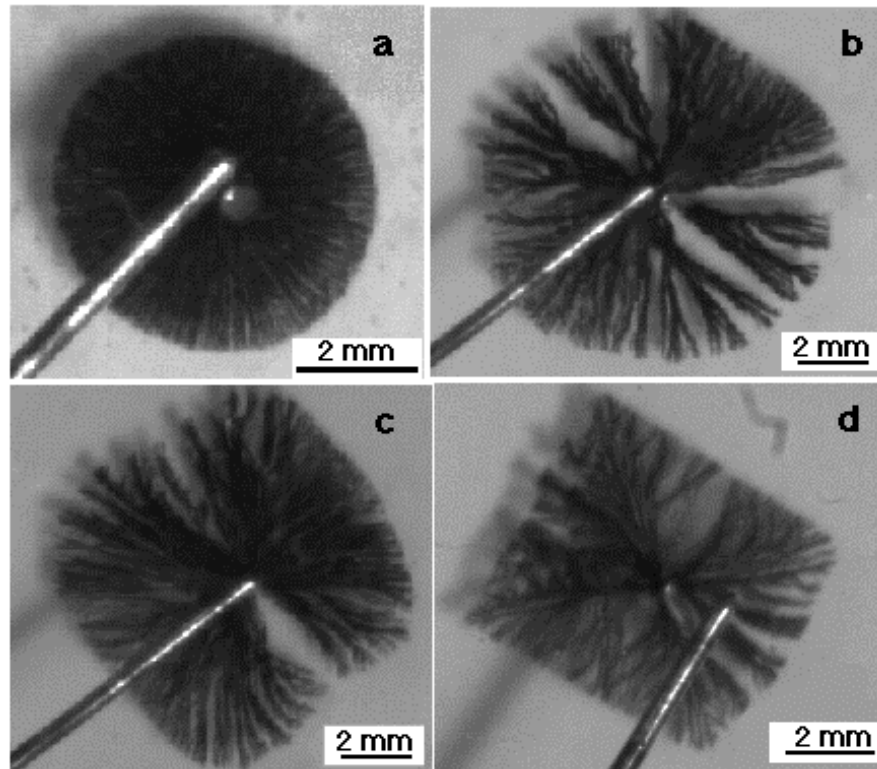
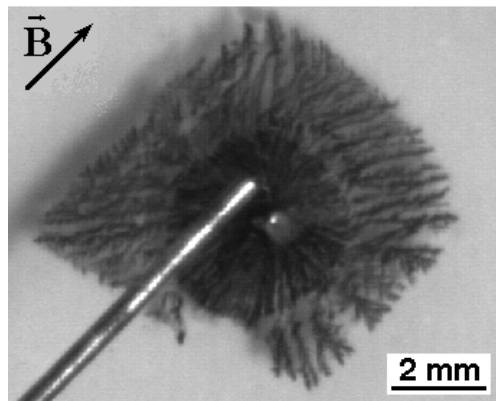


Figure III.9 Croissances arborescentes de fer (concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, tension 5V) en fonction de l'amplitude du champ, le champ étant 0T (a), 0.04T (b), 0.14T (c), 0.2T (d).



*Figure III.10 Arborescences de fer (concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, tension 5V) obtenue en commençant la croissance en champ nul et en appliquant un champ de 0.2T dans le plan à un moment intermédiaire de la croissance*

Les observations en microscopie optique pendant la croissance ont apporté des informations très intéressantes pour la compréhension des effets de champ observés. Dans une image locale en microscopie optique nous observons que les branches croissent seulement suivant deux directions bien définies (figure III.11). La croissance est plus dense au début, comme en champ nul, mais les branches semblent plus 'aiguille' ou dendritiques pour les croissances sous champ, même au début de la croissance. Nous observons des différences entre les croissances dans la direction du champ et dans la direction perpendiculaire au champ. Les diagonales du rectangle délimitent quatre zones: deux zones qui avancent dans la direction du champ et les deux autres progressant perpendiculairement au champ. Dans les zones avançant parallèlement au champ magnétique (figure III.11a), les branches sont plus épaisses en faisant un angle de l'ordre de  $30^\circ$  avec le champ, présentant en moyenne une tendance à aller dans la direction du champ. Dans les zones avançant perpendiculairement au champ (figure III.11b,c) les branches sont plus fines et poussent toujours à un angle bien défini, mais cette fois-ci par rapport à la direction perpendiculaire au champ. La valeur de cet angle n'est pas toujours la même, elle dépend de l'amplitude du champ magnétique appliqué, de l'endroit où on fait l'observation et surtout du moment de l'observation par rapport au début de la croissance. Nous observons des valeurs de l'angle entre  $30^\circ$  et  $45^\circ$ , malheureusement sans pouvoir donner une loi de dépendance par exemple en fonction du champ ou de la durée de la croissance.

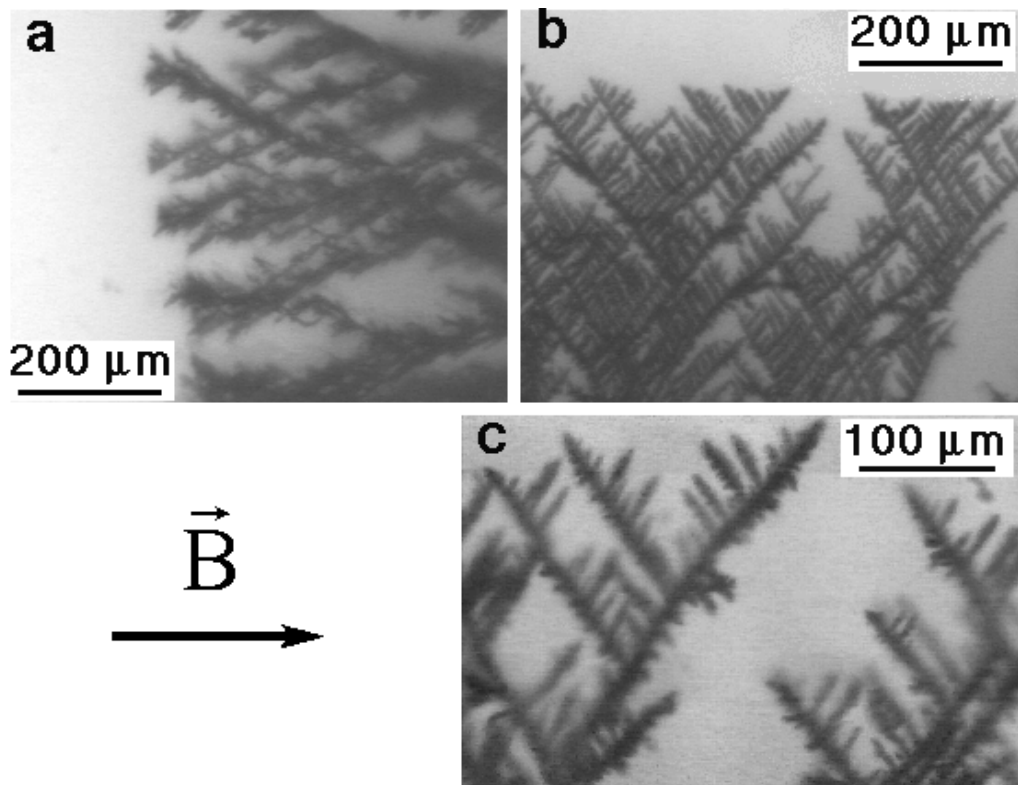


Figure III.11 Observations en microscopie optique pendant la croissance d'un arbre de fer (concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, tension 5V) sous champ plan de 0.2T a. dans la direction du champ et b, c dans la direction perpendiculaire au champ

En résumé, un champ magnétique contenu dans le plan de croissance a un effet sur la croissance, autant du fer que du cobalt. Dans le cas du cobalt, la morphologie observée, allongée dans la direction du champ, semble assez naturelle. On comprend en effet intuitivement que si la forme est un degré de liberté, pousser en forme d'aiguille allongée dans la direction du champ, minimise l'énergie magnétique dipolaire. Ceci se manifeste par exemple dans le cas d'un ferrofluide [Ros98]. A l'échelle macroscopique la surface libre du ferrofluide, soumise à un champ magnétique normal, se hérissé des pics. A l'échelle microscopique, les grains de ferrofluide forment des chaînes dans la direction du champ. Dans le cas du fer, une forme rectangulaire est obtenue aux faibles concentrations. Elle est tout à fait inattendue. Une forme allongée suivant le champ est obtenue aux concentrations élevées, comme dans le cas du cobalt. Ce résultat semble indiquer que les effets de champ magnétique plan sur la croissance dépendent de la concentration initiale de la solution, plus que du type d'ion utilisé. Afin de tester cette hypothèse nous avons cherché à réaliser des croissances de cobalt à faibles concentrations. Malheureusement les croissances de cobalt à des concentrations inférieures à  $10^{-1}$  mole/l n'ont pas été possibles. Nous avons alors réalisé quand même des croissances de fer et de cobalt à la concentration  $2 \cdot 10^{-1}$  mole/l sous champ

magnétique. Nous présentons sur la figure III.12 les arborescences obtenues. Elles se ressemblent, toutes les deux étant composées seulement de quelques branches épaisses et peu ramifiées. Ce type de morphologie est intermédiaire entre la morphologie rectangulaire et la morphologie type ‘aiguille’ allongée dans la direction du champ.

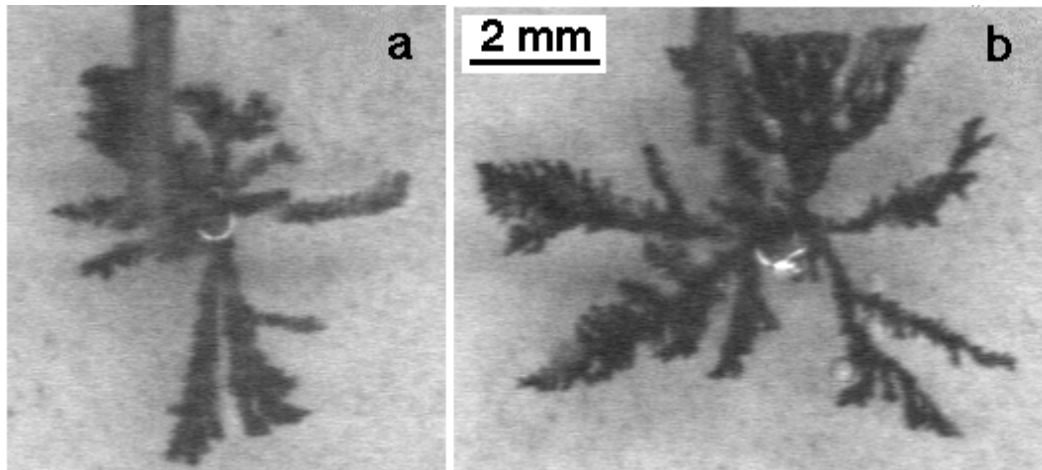


Figure III.12 Croissances arborescentes (concentration  $2 \cdot 10^{-1}$  mole/l, tension 5V) obtenues dans un champ magnétique de 0.2T parallèle au plan de croissance. a. le cobalt b. le fer

Des croissances de fer et de cobalt dans des champ magnétiques plus grands, jusqu'à 1.6T, ont été réalisées en utilisant l'électroaimant présenté dans le chapitre II, celui-ci permettant l'obtention des champs magnétiques très homogènes et plus forts que les 'cylindres magiques'. Les morphologies que nous avons observées en réalisant des croissances dans l'électroaimant sont analogues à celles obtenues dans les 'cylindres magiques'. Ainsi, ces expériences nous ont confirmé que les effets de champ magnétique que nous observons ne sont pas dus à des inhomogénéités de champ liées au dispositif expérimental.

Le sous chapitre suivant est dédié à la compréhension de la forme rectangulaire.

### III.3 Interprétation du rectangle

Dans un premier temps, on peut invoquer les forces de Lorentz sur les ions en mouvement pour essayer d'expliquer la forme rectangulaire. Le champ appliqué est dans le plan de croissance et en conséquence, les forces de Lorentz associées aux mouvements de

diffusion des ions dans le plan, de migration des ions sous l'action du champ électrique ainsi que d'électroconvection en avant des branches, sont perpendiculaires au plan et ne sont pas susceptibles d'engendrer des changements de morphologie. Une force de Lorentz contenue dans le plan peut être associée aux mouvements de gravitoconvection qui peuvent exister dans des cellules électrolytiques épaisses, et qui eux, ont une composante perpendiculaire à la cellule. Les forces de ce type, dans le voisinage de l'agrégat, seraient dans la même direction pour deux cotés opposés du rectangle (voir figure III.13) et en particulier incompatibles avec la croissance homothétique observée (figure III.8). Elles conduiraient en quelque sorte à une dissymétrie dans la morphologie résultante. Dans nos expériences nous observons toujours que les cotés opposés du rectangle poussent à la même vitesse. Nous pouvons donc conclure après cette analyse, que ce ne sont pas les forces de Lorentz associées aux mouvements des ions dans la solution qui génèrent la forme rectangulaire.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le sous chapitre précédent, la différence principale entre le fer et le zinc, est que contrairement au zinc, le fer est un métal magnétique. Nous avons vu également que l'agrégat de fer poussant sous champ magnétique est ferromagnétique à la température ambiante et va donc générer un champ dipolaire non uniforme dans son voisinage. Quand le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan de la cellule, l'aimantation de l'agrégat sera essentiellement parallèle au plan pour toute valeur du champ appliqué, en raison de sa morphologie quasi bidimensionnelle. Ceci conduit à un champ dipolaire créé par l'agrégat lui-même, contenu également dans ce plan. Comme pour le champ appliqué, les forces de Lorentz associées à ce champ sont sans effet sur les mouvements des ions.

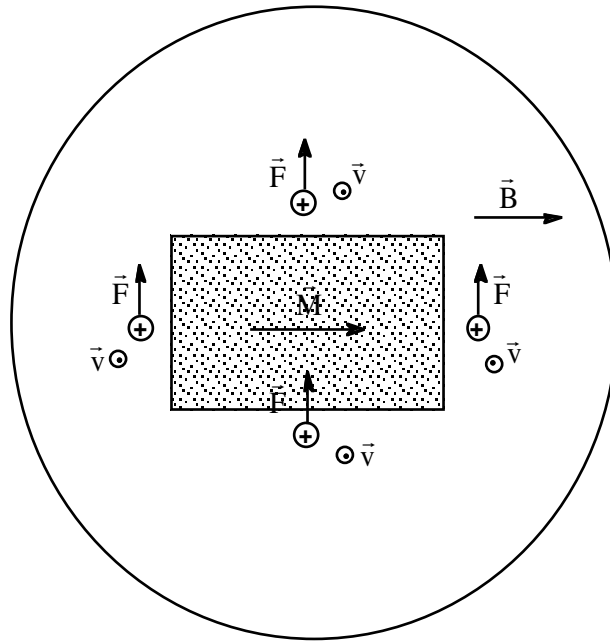


Figure III.13 Schéma représentant les forces de Lorentz associées aux mouvements de gravitoconvection des ions dans la cellule. Nous avons schématisé l'arbre par un rectangle aimanté dans la direction du champ appliqué. En considérant un mouvement ascendant des cations en voisinage de l'arbre, les forces de Lorentz associées à ce mouvement sont dans le même sens pour chaque côté du rectangle. Cela conduirait à une dissymétrie dans la morphologie résultante.

Les observations en microscopie optique, décrites également dans le sous chapitre précédent (figure III.11), ont montré que, dans chaque quadrant du rectangle défini par ses diagonales, les branches de l'agrégat poussent seulement suivant deux directions, orientées de façon symétrique par rapport à la direction du champ magnétique appliqué ou sa perpendiculaire. Si les branches poussent à la même vitesse, et seulement suivant deux directions, le front de croissance est une droite perpendiculaire à la bissectrice de l'angle fait par les deux directions. Ceci peut être démontré d'une façon très simple. Considérons deux directions symétriques  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  par rapport à un axe, OY, faisant respectivement un angle  $\theta$  et  $-\theta$  avec OY. Une branche qui progresse à une vitesse constante dans la direction OY en suivant les deux directions symétriques  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$ , au bout du temps  $t$  aura une longueur  $l$ . Tout chemin  $\gamma$ , de longueur  $l$ , dont la somme des composantes selon  $\vec{u}$  est  $\alpha$  et selon  $\vec{v}$  est  $\beta$ , a une projection suivant OY de  $(\alpha + \beta)\cos\theta = l\cos\theta$ . De cette façon, tous les chemins  $\gamma$  de même longueur, ont leur extrémité sur une même droite perpendiculaire à OY, à la distance  $l\cos\theta$  de O.

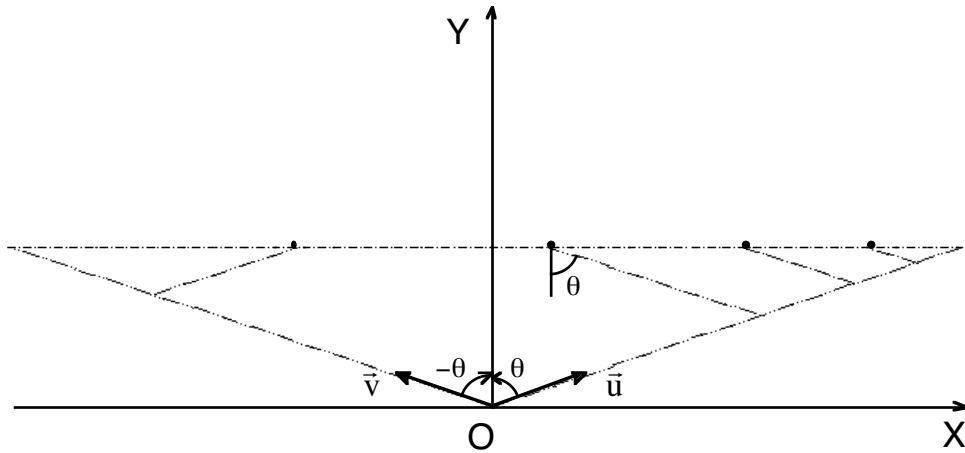


Figure III.14 Schéma utilisé pour démontrer que des branches poussant à la même vitesse suivant seulement deux directions bien définies (ici  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$ ) donnent un front plan de croissance.

En revenant à notre problème, les différents chemins choisis sont les branches de l'agrégat qui poussent suivant seulement deux directions et une longueur totale de chemin correspond à une durée de croissance, puisqu'on admet une vitesse de croissance uniforme. Conformément à la démonstration précédente, des branches poussant à la même vitesse suivant seulement deux directions donnent un front plan de croissance. On observe que ces directions sont définies d'une part par rapport au champ appliqué, et d'autre part par rapport à sa perpendiculaire. Ceci conduit à quatre fronts plans perpendiculaires deux à deux et donc à une forme globale rectangulaire. Dans les quadrants correspondants à la direction du champ appliqué, on observe une morphologie un peu différente de celle observée dans les quadrants correspondant à la direction perpendiculaire au champ (figure III.11). Cette différence de morphologie peut être associée à une différence de vitesse de croissance, et conduit à une forme rectangulaire plutôt que carrée. Cette forme rectangulaire plutôt que carrée peut également provenir d'un angle entre les branches différent suivant les quadrants.

Une fois le mécanisme de formation de la forme rectangulaire compris, il reste à comprendre pourquoi, sous l'action d'un champ magnétique, les branches poussent dans chaque quadrant suivant seulement deux directions symétriques par rapport au champ ou sa perpendiculaire. Les observations en microscopie optique, réalisées pour les croissances de fer en champ nul (figure II.3c), montrent l'existence d'un angle bien défini entre deux branches, mais sans qu'il existe de corrélation de l'orientation des branches à longue distance. Des observations en microscopie électronique en transmission (TEM) réalisées pour les agrégats de fer obtenus avec ou sans champ, ont révélé des dendrites de fer  $\alpha$  d'environ  $2 \mu\text{m}$ , entièrement monocristallines (l'étude de TEM sera présentée de façon détaillée dans le

chapitre IV). Les branches latérales de ces dendrites sont parallèles entre elles et font un angle bien défini avec la branche principale, cet angle étant donné par des directions cristallographiques du fer  $\alpha$ . Ceci suggère que l'angle entre les branches de l'agrégat est d'origine cristalline. Cet angle existe localement lors des croissances en champ nul mais, pour les croissances sous champ, l'interaction des branches aimantées entre elles et avec le champ appliqué peut maintenir à longue distance les orientations par rapport à la direction absolue du champ appliqué. Ceci conduit à la formation d'un polycristal texturé avec des angles entre les branches proches de ceux définis par la structure cristalline. Un calcul rigoureux pour minimiser l'énergie dipolaire des branches de l'agrégat en cours de croissance dans un champ magnétique est complexe et très difficile à réaliser analytiquement. Cependant, des calculs numériques de l'énergie de deux chaînes de dipôles formant un angle de  $60^\circ$  entre elles, ont montré qu'une situation symétrique par rapport au champ peut être de plus basse énergie qu'une situation où une des chaînes est alignée avec le champ.

En conclusion, les croissances de fer et de cobalt que nous avons réalisées mettent en évidence un fort effet de champ sur la morphologie des agrégats. En champ vertical, les morphologies que nous avons obtenues pour le fer et pour le cobalt, à la différence de celles obtenues pour le zinc et l'argent, ne spiralent pas. Nous observons une différence entre les effets de champ magnétique sur les croissances à concentration faible et les croissances à concentration élevée. En champ horizontal, et pour des concentrations élevées, la morphologie observée pour le fer et pour le cobalt est allongée dans la direction du champ tandis que pour des concentrations faibles, pour le fer, la morphologie observée est rectangulaire, à bords droits. Nous comprenons ces effets comme résultant des interactions dipolaires entre les branches de l'agrégat aimantées par le champ appliqué et des branches avec le champ.

### **III.4 Modélisations numériques de type DLA**

Pour mieux comprendre l'origine des morphologies que nous avons obtenues sous champ magnétique, nous avons effectué des simulations numériques à partir d'un modèle DLA dans lequel nous avons cherché à faire intervenir l'effet du champ magnétique appliqué et du champ dipolaire de l'agrégat aimanté sur la croissance. Le modèle standard DLA a été présenté dans le chapitre I.

Depuis l'apparition du modèle DLA en 1981, de nombreuses variantes, plus ou moins proches de l'original, ont été proposées afin de prendre en compte des paramètres supplémentaires, jouant un rôle important dans divers systèmes réels. Nous allons présenter



dans ce sous chapitre quelques unes des principales modifications apportées au modèle DLA dans la littérature, puis les modifications que nous avons effectuées afin d'introduire l'effet d'un champ magnétique sur la croissance.

Le modèle DLA étant un modèle assez simple, les seuls moyens de modifier l'algorithme sont de modifier la marche aléatoire de la particule ou les règles de collage à l'agrégat. Le 'DLA avec réduction de bruit', le 'DLA avec tension de surface', le 'DLA avec diffusion sur la surface' ainsi que le 'DLA magnétique' sont des variantes du modèle jouant sur le collage de la particule. Le 'DLA avec écoulement radial et tangentiel' modifie les probabilités de saut au cours de la diffusion de la particule.

La modification introduite dans la variante 'DLA avec réduction de bruit' consiste à incrémenter un compteur associé à chaque site de l'interface quand une nouvelle particule arrive sur le site considéré. Quand le compteur atteint une valeur prédéfinie  $m$ , la particule se colle irréversiblement. Les structures fractales typiques des agrégats DLA deviennent dans ce modèle dendritiques, pour typiquement une valeur du compteur  $m$  égale à 5. Pour des valeurs du compteur supérieures à 5, les branches de l'agrégat sont de type 'aiguille', orientées suivant la symétrie du réseau sur laquelle se fait la croissance [Ker86], [Vic89]. Ce changement de morphologie est le résultat de la compétition entre l'anisotropie du réseau qui impose des directions de croissance préférentielles et les fluctuations dues à la marche aléatoire des particules.

Le 'DLA avec tension de surface' [Vic84], [Kad85], [Lia86], [Fer90] introduit par rapport au modèle DLA original des probabilités de collage dépendant de la courbure de l'interface, afin de prendre en compte la tension de surface, toujours présente dans les croissances réelles. Indépendamment de la façon choisie pour calculer les probabilités de collage et la courbure locale de l'interface, tous les auteurs ont trouvé qu'en augmentant 'la tension de surface' on passe d'une morphologie type 'fractal' à une morphologie moins irrégulière ressemblant aux morphologies obtenues dans les expériences de digitation visqueuse. Une explication possible est que le bruit dû à la marche aléatoire des particules est réduit par la présence de ce paramètre 'tension de surface'.

Dans le 'DLA avec diffusion sur la surface' [Gar91], une particule arrivée au voisinage de l'agrégat, au lieu de s'agréger tout de suite comme dans le DLA original, est autorisée à diffuser un certain temps  $t_s$  sur le périmètre de l'agrégat. Après le temps  $t_s$ , la particule s'agrége dans une des positions visitées pendant ce temps, celle ayant la plus grande énergie

d'attachement. En fonction de la valeur de  $t_s$ , un changement de l'agrégat fractal vers un monocristal est induit.

Le 'DLA magnétique' (MDLA) [Aus95] introduit une autre variable, le spin de la particule. La croissance est modifiée en imposant que la probabilité d'occupation d'un site dépend des spins des sites voisins par l'intermédiaire d'un couplage d'échange et d'un couplage avec le champ appliqué. Ainsi l'occupation du site dépend de l'état magnétique des sites voisins déjà occupés. Les agrégats obtenus peuvent présenter, en fonction des valeurs des couplages, des morphologies fractales, compactes ou lacunaires. Un exemple de cluster MDLA avec un couplage antiferromagnétique est présenté sur la figure III.15. Il n'existe pas à notre connaissance de modèle DLA prenant en compte les effets dipolaires.

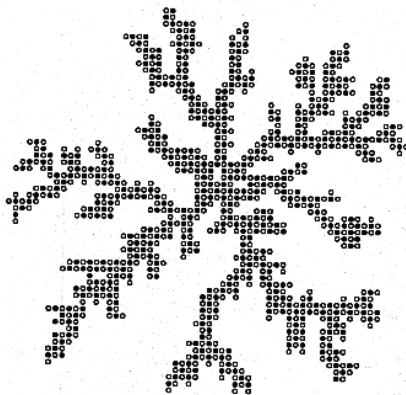


Figure III.15 Exemple d'un cluster MDLA avec 1000 spins (d'après la référence [Aus95]). Les cercles pleins représentent les spins 'up' et les cercles vides représentent les spins 'down'.

Pour examiner la croissance d'agrégats en présence d'une force externe, plusieurs auteurs [Mea83], [Nag90], [Lop92], [Hua96], [Miz97] ont apporté des modifications au niveau des probabilités intervenant lors de la marche aléatoire de la particule. Dans le DLA original, une particule peut visiter avec la même probabilité tous les sites voisins tandis que dans les différentes versions proposées, la probabilité d'aller dans une des directions (coïncidant avec celle de la force externe) est augmentée en détriment des autres. Dans la variante du DLA cherchant à décrire l'électrodéposition, deux types de force ont été introduites: la force de dérive électrique des particules chargées sous l'action d'un champ électrique et la force de Lorentz induite au niveau des ions par un champ magnétique appliqué pendant la croissance. Dans une géométrie circulaire, la force de dérive électrique est représentée par une dérive radiale et la force de Lorentz associée à un champ magnétique perpendiculaire au plan de mouvement, par une dérive tangentielle. On peut alors écrire,

conformément à [Nag90], que la probabilité pour qu'une particule arrive sur le site  $(i,j)$  d'un réseau carré est égale à:

$$p(i,j) = \left(\frac{1-p_x-p_y}{4}\right)p(i+1,j) + \left(p_x + \frac{1-p_x-p_y}{4}\right)p(i-1,j) \\ + \left(\frac{1-p_x-p_y}{4}\right)p(i,j+1) + \left(p_y + \frac{1-p_x-p_y}{4}\right)p(i,j-1)$$

avec

$$p_x = \frac{u_x a / D}{1 + u_x a / D + u_y a / D} \quad \text{et} \quad p_y = \frac{u_y a / D}{1 + u_x a / D + u_y a / D}.$$

$D$  est le coefficient de diffusion de la particule,  $u_x$  et  $u_y$  sont les projections sur  $x$  et  $y$  de la vitesse de la particule et  $a$  est le pas du réseau. En jouant sur les paramètres  $p_x$  et  $p_y$ , des morphologies spirales analogues à celles obtenues par électrodéposition en champ magnétique vertical, peuvent être générées.

En suivant l'esprit des modifications présentées plus haut nous avons essayé d'imaginer une variante du modèle DLA adaptée à notre problème. Dans un premier temps nous avons essayé d'introduire l'effet du champ dipolaire créé par l'agrégat aimanté en cours de croissance. Comme nous l'avons montré dans le sous chapitre III.1, le moment des ions dans la solution est négligeable à la température ambiante, et donc c'est seulement au niveau des grains déjà formés que le champ dipolaire ainsi que le champ appliqué peuvent agir. Ces micro grains auront une tendance à déformer localement la structure afin de minimiser l'énergie dipolaire de l'agrégat. Nous supposons dans un premier temps que cette déformation locale peut se traduire par une tendance à former des chaînes parallèles au champ, supposition faite par analogie avec les ferrofluides où les particules ont une tendance à former des chaînes dans la direction du champ magnétique appliqué [Ros98]. En conséquence, nous avons considéré un modèle DLA avec des probabilités de collage modifiées pour prendre en compte les effets dipolaires, en supposant cette fois que l'agrégat est formé par des micro grains ayant un moment magnétique non négligeable.

Dans une première version, simple, nous avons amplifié la tendance à former des chaînes: dès que le marcheur se colle à l'agrégat nous considérons qu'il représente un micro grain. On laisse à ce grain la possibilité de migrer sur un site voisin, à condition que ce site soit libre, qu'il soit lui même voisin de l'agrégat et que cela favorise des "chaînes" dans la direction du champ. Par exemple, sur la figure III.16, la particule représentée par une croix

arrive au voisinage de l'agrégat, représentée par un cercle noir: elle a la possibilité de migrer vers les sites 1 ou 2, si ceux-ci sont libres, en favorisant la formation des chaînes dans la direction du champ appliqué plutôt que dans la direction perpendiculaire.

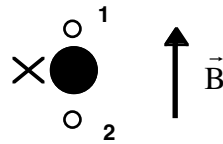


Figure III.16 Exemple d'une possibilité de migration de la particule dans la première version de la simulation numérique

De plus, on introduit un paramètre de contrôle, qui consiste à réaliser cette tendance à former des chaînes avec une certaine probabilité sensée représenter l'amplitude du champ. Sur la figure III.17 nous avons présenté les résultats de cette simulation pour trois valeurs de ce paramètre: 0, 0.5, 1.

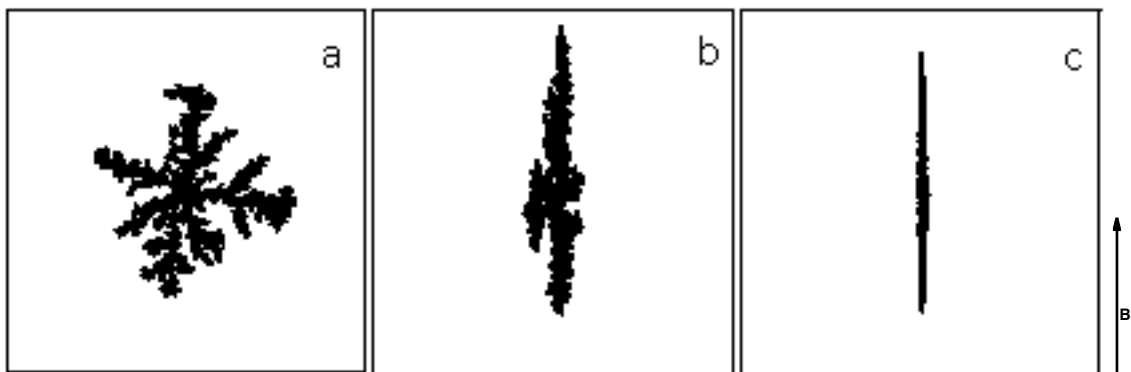
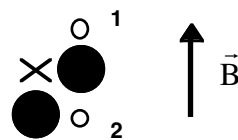


Figure III.17 Simulations fonctions d'un paramètre représentant l'amplitude du champ magnétique. Le paramètre de contrôle est: 0 (a), 0.5 (b), 1 (c). Les agrégats contiennent 15000 particules.

L'arborescence obtenue "en champ nul", fig. III.17a, est l'arbre classique DLA. Sa morphologie est différente de celle des agrégats de fer et de cobalt que nous avons obtenu par électrodéposition en champ nul. Il est clair que pour générer les effets de champ observés, il aurait été souhaitable de partir d'une morphologie similaire en champ nul. Dans ce premier modèle les effets du champ sont forts et on obtient assez rapidement une morphologie allongée dans la direction du champ. Pour la valeur maximale du paramètre de contrôle ("champ") de ce modèle simple l'agrégat n'a plus de branches: il a la forme d'une aiguille

allongée dans la direction du champ (fig. III.17c). A la valeur moitié, des branches latérales commencent à apparaître mais l’allongement dans la direction du champ est prépondérante (fig. III.17b).

Nous avons affiné ce modèle en considérant de manière plus détaillée le voisinage immédiat du marcheur près de l’agrégat. Une fois la particule arrivée au voisinage de l’agrégat nous testons son environnement, afin de savoir lesquels parmi ses sites voisins sont libres. En fonction de leur localisation par rapport aux sites déjà occupés, on autorise ou non certaines migrations favorisant les chaînes. Sur la figure III.18 nous montrons un exemple où les deux versions du modèle peuvent conduire à des résultats différents. Dans le cas du premier modèle, la particule peut aller indifféremment sur le site 1 ou 2 (voir également figure III.16). Dans la deuxième version du modèle, le site 2 n’est pas autorisé, même s’il est libre, car la particule devrait effectuer ‘un saut’ pour y arriver. Ainsi, seul le site 1 est autorisé, s’il est libre, sinon la particule s’agrège comme dans le DLA classique.



*Figure III.18 Exemple d’une possibilité de migration de la particule dans la deuxième version de la simulation numérique*

Sur la figure III.19 nous présentons les résultats de cette simulation pour les valeurs 0.5 et 1 du paramètre de contrôle. Nous constatons que la morphologie fine des arborescences est peu modifiée par rapport au champ nul (nombre de branches, épaisseur des branches, ramifications,...). Néanmoins, l’effet du champ est sensible sur la morphologie globale: à mesure que nous augmentons le paramètre de contrôle représentant le champ, les arborescences s’allongent dans la direction du champ (branches plus longues dans la direction du champ que dans la direction perpendiculaire au champ). Ces morphologies ne sont pas sans rappeler celles que nous obtenons expérimentalement avec le cobalt, mis à part l’épaisseur des branches. Par contre, il n’y a aucune ressemblance avec la morphologie rectangulaire obtenue expérimentalement pour le fer à concentrations faibles.

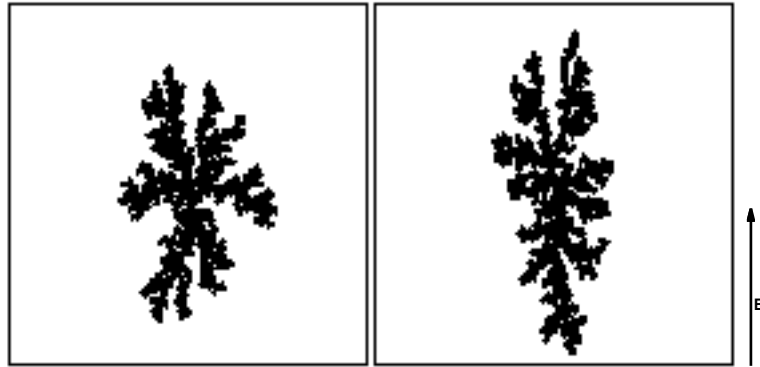


Figure III.19 Simulations sous champ: à gauche le paramètre de contrôle est 0.5 et à droite, 1. Les agrégats contiennent 15000 particules.

L'étape suivante a été d'améliorer les morphologies simulées en 'champ nul', afin de les rendre d'avantage analogues aux morphologies "radiales denses" de fer et de cobalt obtenues expérimentalement. Pour ceci nous avons considéré une variante du modèle DLA analogue à celle présentée dans la référence [Nag90]. En introduisant une force de dérive radiale, équivalente à la force de dérive électrique, des morphologies plus denses peuvent être générées. Nous en présentons un exemple sur la figure III.20.

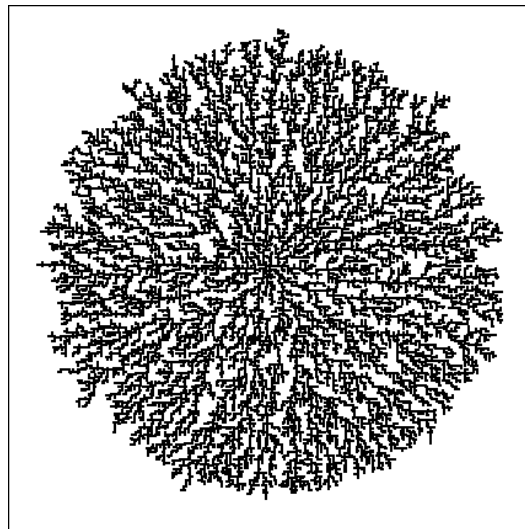


Figure III.20 Simulation 'DLA + force de dérive radiale'. Le paramètre 'force radiale' est maximal et vaut 0.25, l'agrégat est constitué de 20000 particules.

La dernière étape a été de prendre en compte les deux modifications présentées précédemment dans le même modèle, pour traduire les effets du champ dipolaire sur la croissance d'un agrégat dense. Nous présentons sur la figure III.21 deux résultats de simulation où le paramètre 'champ' est égal à 1 et le paramètre 'force radiale' à 0.04 et 0.1.

Nous observons toujours une tendance des branches à s'allonger dans la direction du champ magnétique, mais dans la direction perpendiculaire au champ les branches ont plutôt une tendance de se mettre à  $45^\circ$  par rapport à cette direction. Ceci rappelle la croissance suivant la direction perpendiculaire au champ dans le cas de la morphologie rectangulaire (Figure III.11b,c) où les branches poussent d'une manière assez ressemblante, symétriquement à cette direction. La croissance suivant la direction du champ, en revanche, ne ressemble pas à celle observée expérimentalement.

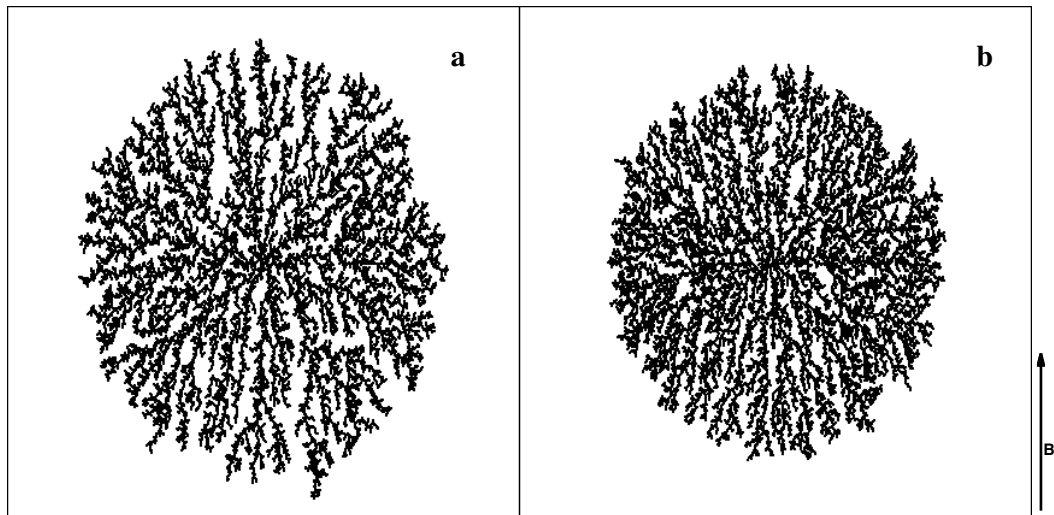
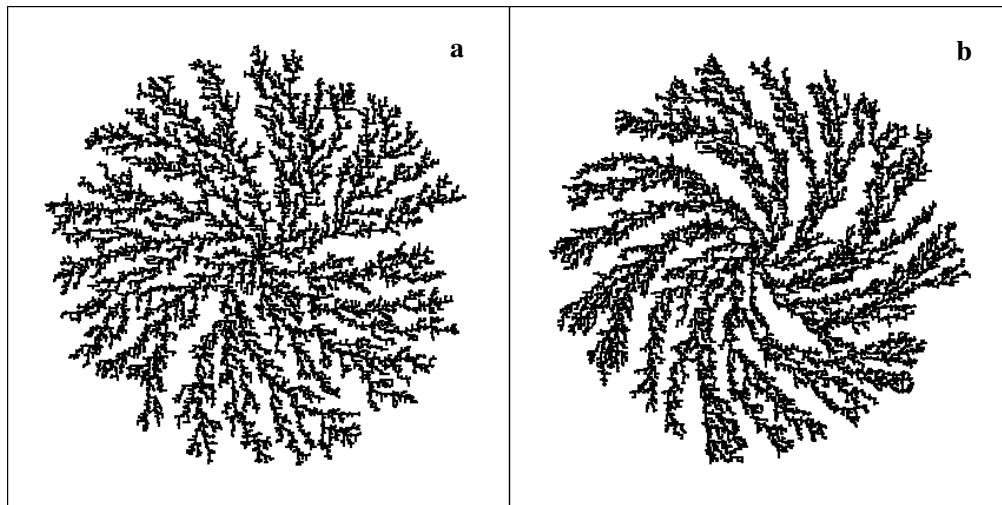


Figure III.21 Simulations 'DLA + force de dérive radiale + champ'. Le paramètre champ est égal à 1 et le paramètre 'force radiale' à: (a) 0.04 et (b) 0.1. Les agrégats contiennent 20000 particules.

Les résultats sont encourageants même si le modèle que nous avons utilisé est assez approximatif. L'étape ultérieure sera de prendre en compte les effets dipolaires d'une manière plus réaliste, en tenant compte du champ dipolaire effectivement créé localement par l'agrégat en cours de croissance, plutôt qu'une simple tendance à former des chaînes. De la même manière, il faudra tenir compte du fait que la croissance est dendritique au niveau microscopique et que c'est seulement à partir d'une certaine échelle que les effets dipolaires vont être sentis.

En ce qui concerne les croissances en champ vertical, nous nous sommes amusés à introduire dans les simulations 'DLA+ force radiale', une force tangentielle représentant la force de Lorentz associée aux mouvements des ions dans la solution. Nous présentons sur la figure III.22 deux résultats d'une telle simulation, pour deux valeurs de la 'force de Lorentz'. Les arbres obtenus montrent bien une morphologie type spirale, analogue à celles obtenues dans les expériences d'électrodéposition en champ vertical, pour des métaux non

magnétiques. Nous n'avons pas réussi à simuler les morphologies que nous avons obtenu expérimentalement en champ vertical pour le fer et le cobalt.



*Figure III.22 Simulations 'DLA + force de dérive radiale + force de Lorentz'. (a). Les deux paramètres sont 0.04 (b). Le paramètre 'force radiale' est 0.1 et le paramètre 'force de Lorentz' est 0.2. Les agrégats sont constitués de 20000 particules.*

Il existe de nombreuses autres modifications que l'on peut envisager d'introduire dans un modèle type DLA, mais finalement les 'degrés de liberté' du modèle sont limités puisque, comme nous l'avons déjà indiqué, on ne peut jouer que sur la marche aléatoire de la particule et sur les probabilités de collage sur l'agrégat.



# Chapitre IV

## Caractérisation microscopique et submicronique des arborescences

A ce stade, la microscopie optique nous a permis d'avoir un certain nombre d'informations sur les arborescences de fer et de cobalt que nous avons fait croître, avec ou sans champ magnétique. Nous avons vu ainsi que les morphologies très denses au niveau macroscopique sont constituées à petite échelle de branches qui semblent être dendritiques. Mais sont elles vraiment dendritiques? C'est-à-dire sont elles des monocristaux avec la branche principale et les branches secondaires poussant suivant des directions cristallographiques bien définies comme le sont les dendrites observées en solidification? Concernant les morphologies ramifiées, sont elles vraiment constituées uniquement des branches assez massives observées macroscopiquement?... Afin d'obtenir des réponses à ces questions et à d'autres encore qui se sont posées au niveau de l'étude des effets de champ sur la croissance, nous avons fait appel aux Microscopies Electroniques à Balayage et à Transmission. Nous présentons dans ce chapitre les résultats que nous avons obtenus en utilisant ces deux techniques pour la caractérisation des arborescences, ainsi que les informations sur la croissance qu'elles ont apporté sur la gamme ainsi étendue des échelles. Nous terminerons ce chapitre en présentant une expérience test de micro imagerie aux RX que nous avons réalisée à la source de rayonnement synchrotron de l'ESRF et qui ouvre des perspectives d'études ultérieures extrêmement intéressantes.

### IV.1 Microscopie Electronique à Balayage

Un microscope électronique soumet l'échantillon à un flux d'électrons, produits par un canon thermo électronique. Des bobines de champ magnétique placées le long du faisceau d'électrons jouent le rôle de lentilles comme dans un microscope optique. Dans le cas de la microscopie électronique à balayage (MEB et SEM en anglais) la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau convergent d'électrons et l'image de chaque point ainsi balayé est formée dans un tube cathodique à partir des électrons réémis par la matière. La taille de la sonde électronique est entre 50 et 250 Å et on peut obtenir des grossissements entre 50 et

100000. Les signaux résultants du bombardement de l'échantillon par le faisceau d'électrons incident sont: des électrons secondaires, des électrons retrodiffusés, des électrons Auger et des rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Suivant le système de détection choisi l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons retrodiffusés et le contraste de l'image sera alors associé à sa nature chimique. Les deux modes de fonctionnement du MEB, électrons secondaires et électrons retrodiffusés sont complémentaires et en général sont combinés pour une meilleure caractérisation de l'échantillon. La résolution maximale est de 50 nm en mode électrons secondaires. A ces imageries il est possible d'associer une Microanalyse X par dispersion d'énergie, qui permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon, à partir des raies d'émission X caractéristiques des atomes. Une analyse quantitative est plus délicate car l'intensité d'une raie dépend de plusieurs paramètres, en plus de la concentration de l'élément dans l'échantillon. Ces paramètres sont principalement: l'absorption (les RX sont très absorbés par la matière) et la fluorescence (les RX peuvent exciter des atomes d'un autre élément de l'échantillon avec des énergies de transition proches). Dans le cas du MEB que nous avons utilisé, la fenêtre du détecteur des RX est absorbante pour les éléments légers et il est impossible de faire une analyse quantitative des éléments plus légers que le Na. La résolution spatiale pour la microanalyse X est d'environ  $1\mu\text{m}^3$ . En ce qui concerne l'échantillon, a priori il est possible d'analyser tous les matériaux conducteurs: sur les échantillons peu conducteurs ou isolants on dépose une fine couche d'or conductrice d'environ 20 nm, destinée à évacuer les charges électriques excédentaires. Les matériaux qui sont fragiles sous bombardement électronique doivent faire l'objet de précautions particulières. Pour plus des détails sur la microscopie électronique à balayage se reporter aux références [Roc94], [Gru76].

Nous avons utilisé pour notre étude un microscope Jeol 840, équipé d'un système de microanalyse X par dispersion d'énergie. Les échantillons pour les observations ont été préparés de la façon suivante: nous avons récupéré les arborescences, après leur séchage dans la solution, sur une lame couvre objet placée sous la cathode avant le début de la croissance. Nous avons ensuite déposé par évaporation sous vide une couche fine d'or afin d'éviter les accumulations des charges sur les arborescences. A cause de la dégradation de l'arbre pendant le séchage les observations en MEB ont été délicates, en particulier pour les arbres denses. Pour les arbres moins denses nous avons réussi quand même à réaliser des observations. Nous présentons sur la figure IV.1 quelques images en électrons secondaires d'un arbre de fer obtenu sous champ magnétique plan (concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, tension 5 V).

Nous observons comme en microscopie optique des branches qui ont poussé suivant deux directions préférentielles, la croissance étant plus dense au début qu'à la fin. Ces images n'apportent pas plus d'informations que la microscopie optique car expérimentalement nous n'avons pas réussi aller à des échelles plus petites que celles observées sur la figure IV.1d (en raison probablement de fortes variations d'épaisseur des arborescences et des forts gradients de champ magnétique qu'elles induisent empêchant une focalisation correcte du faisceau électronique). De plus le processus de séchage conduit à une dégradation de l'arbre et il est possible que les branches de très petite taille soient détruites. Pour améliorer la qualité des observations, nous avons cherché à améliorer la qualité des échantillons, mais sans trop de résultats.

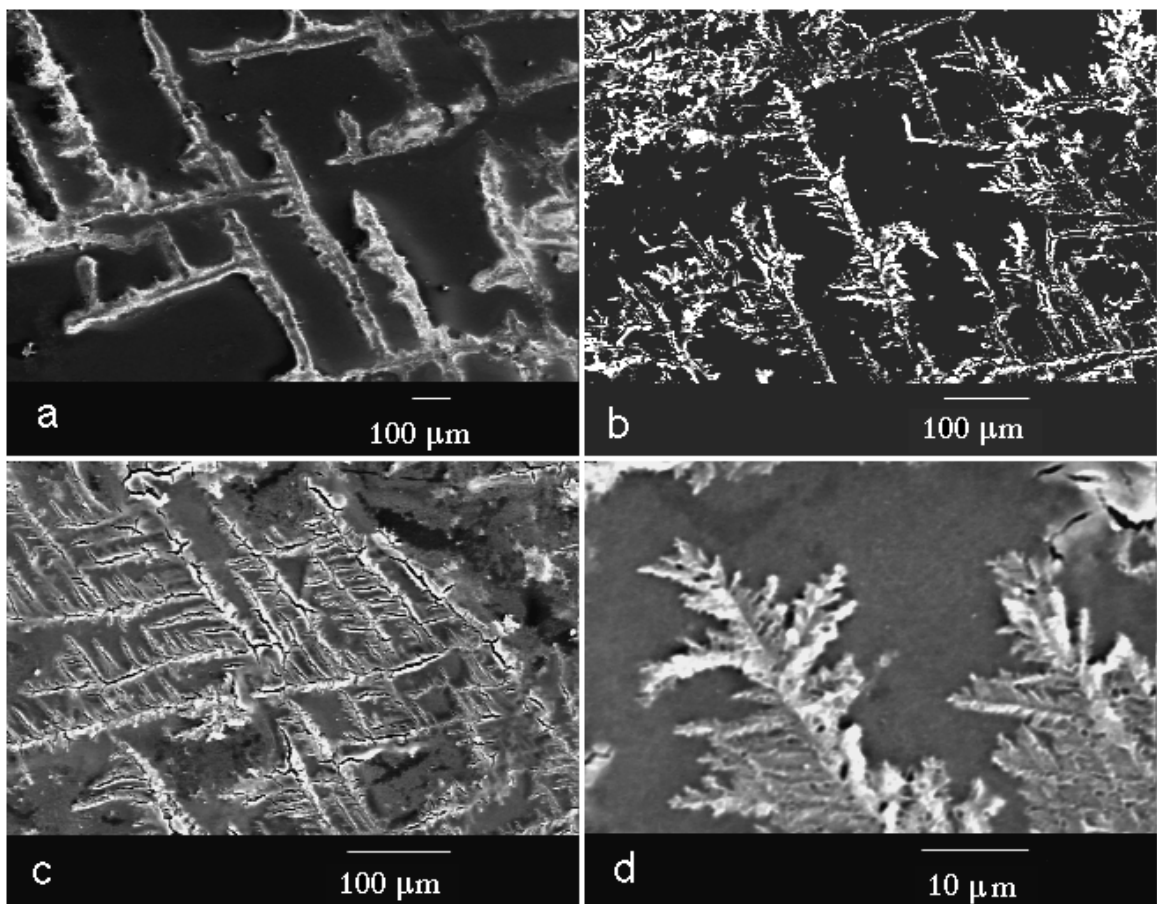


Figure IV.1 Images MEB d'un arbre de fer (concentration  $6 \cdot 10^{-2}$  mole/l, tension 5 V) obtenu sous champ magnétique plan (mode électrons secondaires): a, d. fin de croissance b, c. début de croissance, dans une région où le front de croissance avance perpendiculairement au champ.

A la suite de ces premiers résultats peu satisfaisants nous avons tenté des observations en microscopie électronique à transmission. Les résultats obtenus dans ce cas ayant apporté

plus de réponses aux questions qu'on se posait, nous nous sommes concentrés sur cette dernière technique (ici les arborescences sélectionnées par une méthode différente sont nettement plus petites et ne conduisent pas aux mêmes limitations d'observation qu'en MEB).

## **IV.2 Microscopie Electronique à Transmission**

### **IV.2a Principes de la microscopie électronique à transmission**

Dans le cas de la microscopie électronique en transmission (TEM et MET en français) l'image de l'échantillon est formée sur un écran fluorescent, à partir des électrons qui ont traversé l'échantillon. Le contraste obtenu dans l'image vient du fait que le faisceau d'électrons incident interagit avec l'échantillon ce qui se traduit par une absorption du faisceau par l'échantillon. Ceci conduit à une contrainte en ce qui concerne l'échantillon: celui-ci doit être mince, entre 0.5nm et 10nm.

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.

Pour notre étude nous avons utilisé un microscope électronique CM300 Philips 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 11mm, ce qui conduit à une résolution du microscope de 1.8  $\text{\AA}$ . Le porte-échantillon que nous avons utilisé est un double tilt.

On peut travailler en deux modes: mode image (Figure IV.2a) et mode diffraction (Figure IV.2b). Dans le premier cas, 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. Dans le deuxième cas, on observe l'image de diffraction en mettant, dans le plan focal de l'objectif, un diaphragme de contraste. Les résultats fournis par les deux modes sont complémentaires et sont combinés pour l'étude des matériaux cristallins.

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 (figure IV.3). 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.

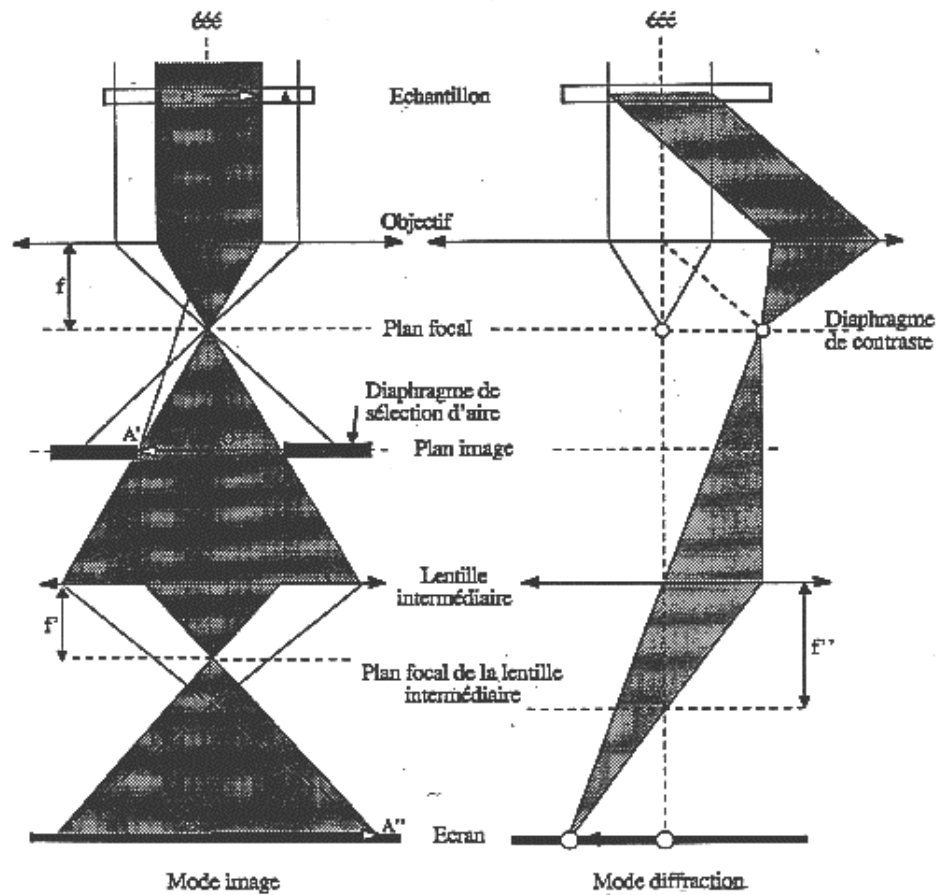


Figure IV.2 Schéma représentant le trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission: a. mode image et b. mode diffraction

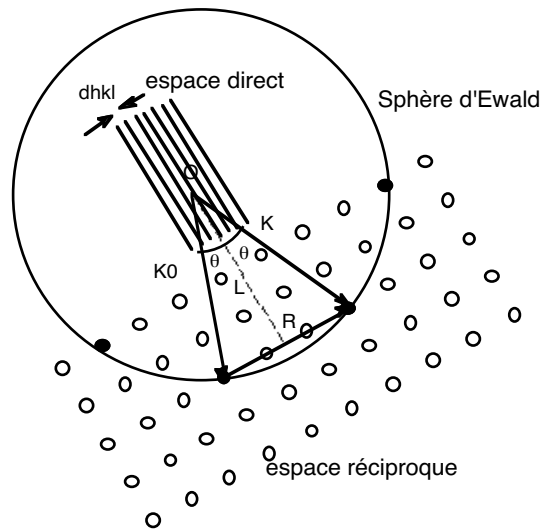


Figure IV.3 Schéma représentant la coupe du réseau réciproque par la sphère d'Ewald. Il n'y a diffraction que lorsque la sphère coupe un noeud du réseau réciproque.

Lorsque des plans  $hkl$  sont en position de Bragg  $\theta$ , une partie des électrons incidents est transmise sans être déviée alors qu'une autre partie est diffractée à un angle  $2\theta$  du faisceau incident (Figure IV.4). 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.

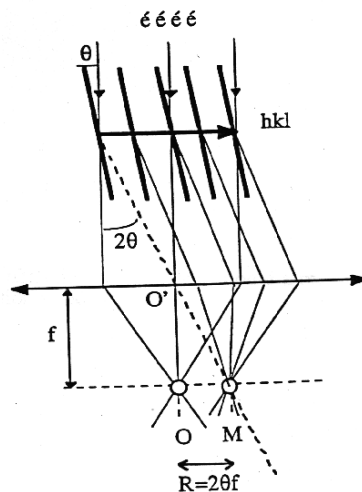


Figure IV.4 Représentation schématique de la formation du cliché de diffraction. Un point  $M$  dans le plan focal est donné par l'intersection du faisceau d'électrons diffracté non dévié par l'objectif, passant par le centre optique, et le plan focal image.

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  $\lambda$  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  $\theta$  et la condition de Bragg devient, dans l'approximation des petits angles:

$$2\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}}. \quad (37)$$

Il y a diffraction seulement quand la sphère d'Ewald coupe un noeud du réseau réciproque et, conformément à la figure IV.3, 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:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R}. \quad (38)$$

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  $\bar{h}_i \bar{k}_i \bar{l}_j$  et  $h_i k_i l_i$  respectivement. On les classe par valeurs croissantes. Soient  $\{D_1, D_2, D_3, \dots\}$  les valeurs ainsi obtenues. Comme la constante  $L\lambda$  du microscope est connue, on peut alors déterminer à partir des valeurs  $\{D_1, D_2, D_3, \dots\}$  une série de distances interréticulaires  $\{d_1, d_2, d_3, \dots\}$  telle que:

$$d_i = \frac{2L\lambda}{D_i} \quad (39)$$

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.

Il faut donc tenir compte de cette possibilité d'apparition de raies interdites lors de l'indexation des clichés.

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

## **IV.2b Résultats et interprétations**

Pour la préparation des échantillons pour les observations, nous n'avons pas pu utiliser la méthode classique, car nos échantillons ne sont pas 'habituels' et surtout n'ont pas une épaisseur uniforme. La méthode que nous avons utilisée est voisine de la méthode de flottaison. Le support-échantillon utilisé est une grille en or, sur laquelle a été déposée une membrane de carbone amorphe et pleine de trous. Avec les grilles ainsi préparées nous sommes allés à la 'pêche' des branches de nos arbres qui flottent dans la solution. En utilisant cette méthode nous détruisons le plus souvent les grandes branches, qui de toute façon ne conviennent pas pour les observations en raison de leur épaisseur trop grande, mais nous préservons intactes les petites branches ayant une faible épaisseur. De plus, nous évitons la dégradation des arbres pendant le séchage dans la solution. Pour les échantillon de cobalt, nous avons été obligés de coller les branches sur la grille (on trempe les grilles dans une colle spéciale avant de récupérer les branches) pour éviter que des parties de l'échantillon ne partent dans les champs magnétiques des lentilles et polluent le microscope. La méthode que nous avons utilisée peut sembler un peu primitive mais nous allons voir qu'elle nous a permis d'obtenir des résultats très intéressants.

Compte tenu de la taille du domaine analysé et de l'épaisseur critique pour la transmission des électrons, les observations en TEM sont assez ponctuelles. Il est donc apparu nécessaire de réaliser une certaine statistique, c'est-à-dire plusieurs observations à divers endroits du même échantillon et sur plusieurs échantillons, afin d'être surs que les résultats obtenus sont représentatifs.

Avant de commencer la description de nos observations, nous voulons présenter le seul cas, à notre connaissance, d'observations en microscopie électronique en transmission réalisées sur des arborescences pseudo bidimensionnelles obtenues par électrodéposition. Il s'agit de celles de Grier et al [Gri86] qui ont essayé de faire le lien entre la morphologie au niveau microscopique et celle observée au niveau macroscopique pour des arborescences de zinc. Nous présentons sur la figure IV.5 le résultat de leurs observations. Ils ont trouvé que les agrégats présentant une morphologie type DLA au niveau macroscopique, sont polycristallins au niveau microscopique et donnent en diffraction en aire sélectionnée des anneaux de Debye et Scherrer. A l'opposé, les agrégats ayant une morphologie macroscopique dendritique présentent au niveau microscopique un ordre cristallin à longue distance, qui se traduit par des



plans de Bragg sur le cliché de diffraction. (Pour un rappel concernant les morphologies macroscopiques type DLA ou dendritique se reporter à la figure I.12 du chapitre I).

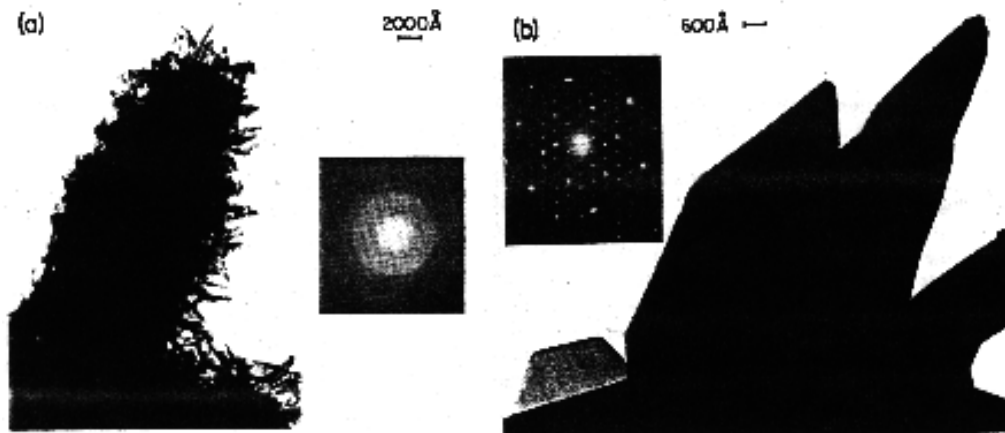


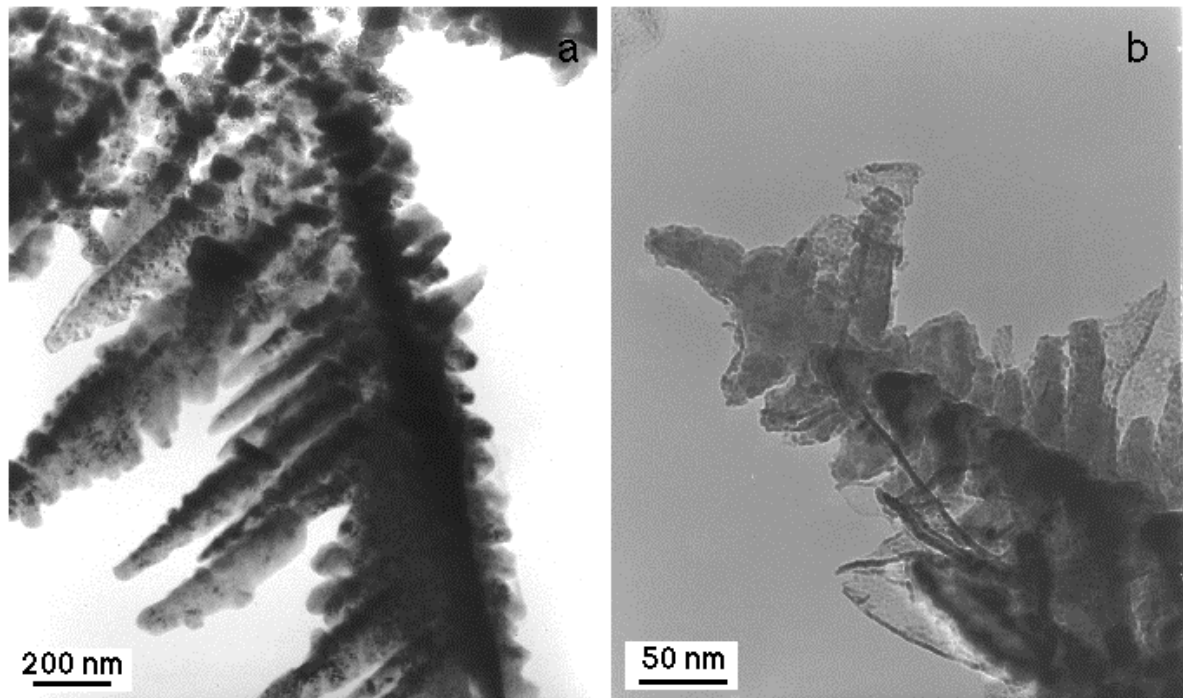
Figure IV.5 Images réalisées en microscopie électronique à transmission pour des arbres de Zn ayant a. une morphologie macroscopique type DLA et b. une morphologie macroscopique dendritique. Les inserts représentent les clichés de diffraction respectifs. Les images sont extraites de la référence [Gri86].

Nous allons maintenant présenter nos résultats, en considérant d'abord le cas du fer puis celui du cobalt.

#### **Arbres de fer. Croissance sans champ magnétique appliqué.**

Dans le cas du fer, nous avons obtenu deux types de morphologies macroscopiques: une morphologie dense, isotrope avec de nombreuses branches (Figure II.2), pour des concentrations entre  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mole/l et une morphologie que nous avons appelé ramifiée (Figure II.4), avec des branches plus épaisses et moins nombreuses, pour des concentrations entre  $10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l. Les observations en microscopie optique pendant la croissance, ont montré que la morphologie dense est constituée de branches dendritiques, désorientées les unes par rapport aux autres (Figure II.3), mais n'ont pas apporté d'indications dans le cas de la morphologie ramifiée. Les observations en TEM, montrent le caractère dendritique de ces morphologies, à une échelle submicronique. Sur la figure IV.6 nous présentons deux exemples de branches dendritiques observées pour des échantillons provenant de deux arbres de fer, obtenus en croissance sans champ magnétique appliqué, l'un ayant une morphologie macroscopique dense (figure IV.6a), l'autre une ramifiée (figure IV.6b). Pour les arbres ramifiés nous avons eu plus de difficultés à trouver des petites branches avec des faibles

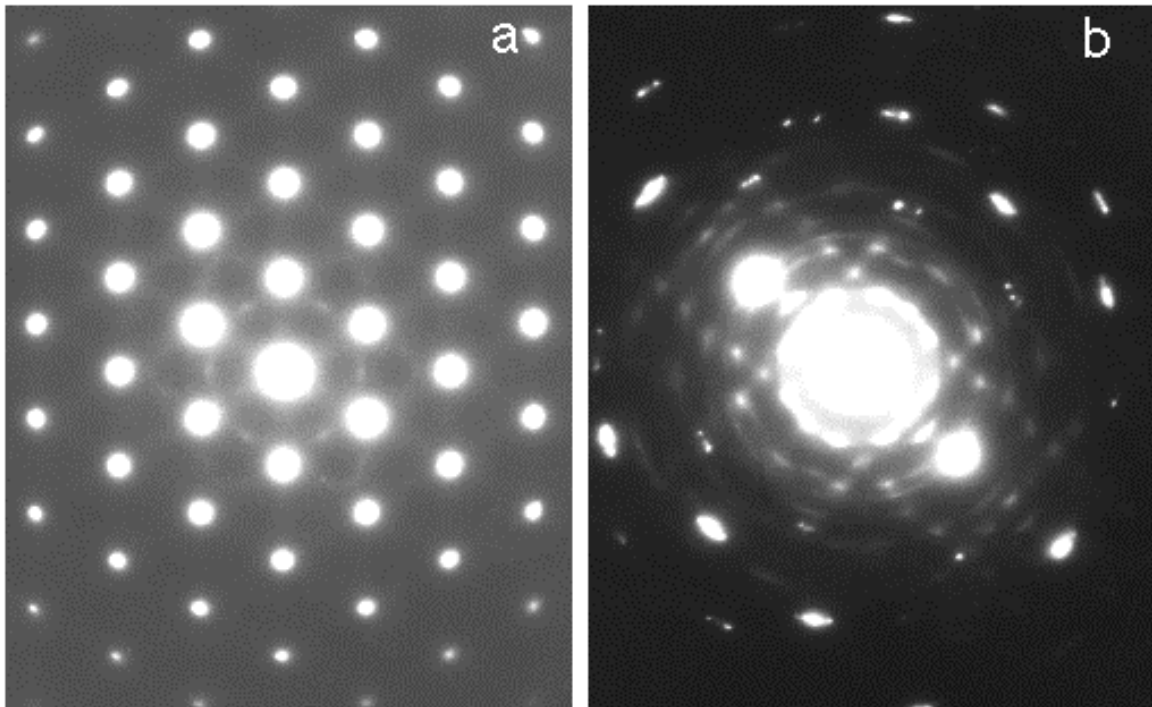
épaisseurs, observables en TEM. Il semblerait que les branches soient plus épaisses dans le cas de la morphologie ramifiée et/ou qu'il existe beaucoup moins de petites branches.



*Figure IV.6 Observations en microscopie électronique à transmission de deux arbres de fer obtenus sans champ magnétique ayant a. une morphologie macroscopique dense et b. une morphologie macroscopique ramifiée.*

La diffraction électronique en aire sélectionnée, effectuée sur les dendrites observées montre que à cette échelle, elles sont entièrement monocristallines. Cette observation est assez surprenante car nous n'imaginions pas que les branches observées en microscopie optique soient des branches dendritiques dans le vrai sens du terme. De plus, dans la littérature, la morphologie macroscopique dense était attribuée à un processus de 'tip-splitting' au niveau microscopique [Ben86]. Nous avons continué notre étude avec l'indexation des clichés de diffraction que nous avons pris, dans le but de déterminer la structure cristalline des dendrites, l'orientation de la branche principale et des branches secondaires par rapport à la structure cristallographique et la présence éventuelle de plusieurs phases.

Nous n'observons pas de différences entre la structure cristalline des dendrites provenant de la morphologie dense et celles provenant de la morphologie ramifiée. Nous présentons sur la figure IV.7 deux clichés de diffraction avec deux axes de zone différents. Ces clichés sont représentatifs de ceux que nous avons observés le plus souvent.



*Figure IV.7 Clichés de diffraction typiques pour les arbres de fer obtenus sans champ, avec des axes de zone différents*

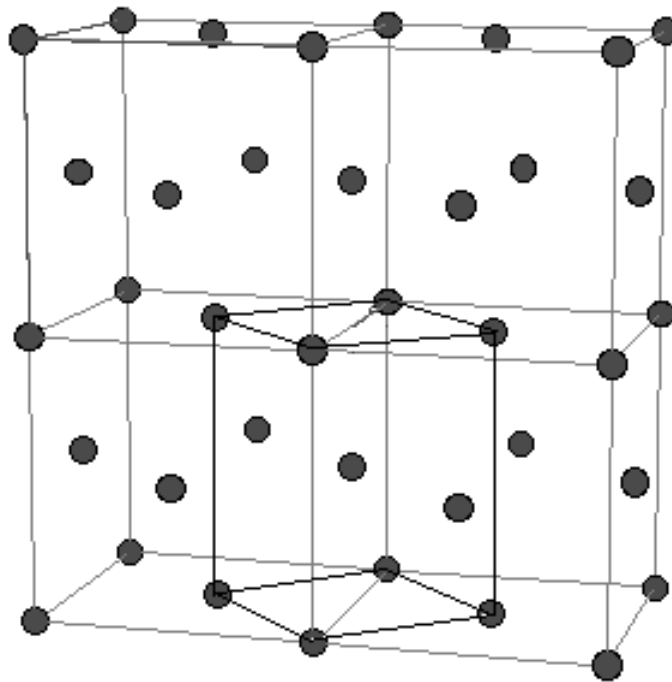
Sur tous les clichés de diffraction nous observons des taches de Bragg saturées en intensité qui correspondent à une matrice de fer  $\alpha$  (structure cubique centrée, CI, groupe d'espace  $Im3m$ ) monocristalline. Certaines taches de diffraction sont déformées traduisant des distorsions locales de la matrice de fer  $\alpha$ .

Sur certains clichés de diffraction, comme celui présenté sur la figure IV.7a, on observe une intensité diffusée qui ne passe pas exactement par les taches attribuées à la structure cubique centrée de la phase  $\alpha$  du fer. Sur d'autres clichés, comme celui présenté sur la figure IV.7b, on observe à côté des taches saturées de la matrice Fe  $\alpha$  monocristalline, des taches arrangées d'une façon périodique indiquant la présence d'une surstructure. Ces taches supplémentaires n'appartiennent pas à la structure CI du fer  $\alpha$ . Leur position et leur orientation par rapport aux taches de la matrice Fe  $\alpha$  nous ont conduit à interpréter ces taches de surstructure, ainsi que l'intensité diffusée observée sur les autres clichés, en terme de nucléation de microdomaines ordonnés dont la taille, submicronique, peut aller de quelques mailles à plusieurs dizaines de mailles. L'intensité diffusée observée sur le cliché IV.7a se présente sous la forme de plaquettes diffuses. L'orientation et la taille des microdomaines correspondants dans l'espace direct peuvent être déduites à partir des dimensions et de

l'orientation de ces plaquettes. On peut observer différentes tailles et périodicités de ces microdomaines, se manifestant par des plaquettes diffuses pour les plus petits (figure IV.7a), jusqu'à des taches de surstructure pour les plus grands (figure IV.7b). Ces nucléations sont très minoritaires, compte tenu de la faiblesse de l'intensité des plaquettes diffuses ou des taches de surstructure par rapport aux taches de Bragg saturées de la matrice  $\alpha$ .

Pour interpréter ces nucléations nous avons envisagé deux hypothèses:

1. Un anneau, toujours modulé en intensité, s'observe sur un grand nombre de clichés de diffraction. Il peut être attribué à la raie [311] de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a = 8.396 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fd}3\text{m}$ ), raie la plus forte de cet oxyde. Les plaquettes diffuses les plus intenses observées sur le cliché IV.7a correspondent à cet anneau. Cependant, nous n'avons pas pu sur cette base identifier les taches de surstructure observées sur le cliché IV.7b et nous avons abandonné cette hypothèse.
2. Nous avons retenu l'idée que ces microdomaines pourraient être constitués de la phase  $\gamma$  du fer (cubique faces centrées, CFC, groupe d'espace  $\text{Fm}3\text{m}$ ). Une structure CI dans l'espace directe est CFC dans l'espace réciproque et inversement. La transformation d'une structure CFC en une structure CI se fait conformément à la figure IV.8.



*Figure IV.8 Schéma représentant les relations entre une structure cubique faces centrées et une structure cubique centrée.*

Les paramètres de maille,  $\vec{a}_i^*$ , de la structure CI, s'écrivent en fonction des paramètres de maille,  $\vec{a}_i^\odot$ , de la structure CFC:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1^* &= 1/2(\vec{a}_1^\odot + \vec{a}_2^\odot) \\ \vec{a}_2^* &= 1/2(-\vec{a}_1^\odot + \vec{a}_2^\odot) \\ \vec{a}_3^* &= \vec{a}_3^\odot\end{aligned}\tag{40}$$

Les paramètres de maille des deux phases du fer, CI et CFC, n'étant pas les mêmes, le passage d'une phase à l'autre sera accompagné par des distorsions locales des deux réseaux ( $a_{\text{CFC}} = 3.59\text{\AA}$  et  $a_{\text{CI}} = 2.91\text{\AA}$ ).

Sur cette base nous pouvons identifier la plupart des taches de surstructure à ceci près que sur le cliché IV.7b nous avons du envisager l'existence de satellites autour des taches correspondant à la structure CFC du fer. Ces satellites sont arrangés sous forme de croix. Il convient de noter que les directions de ces satellites (les directions des branches des croix) correspondent aux directions  $\langle 110 \rangle$  du fer CFC ou  $\langle 100 \rangle$  du fer CI (figure IV.9), ce qui est en bon accord avec les relations structurales existantes entre les deux types de réseau.

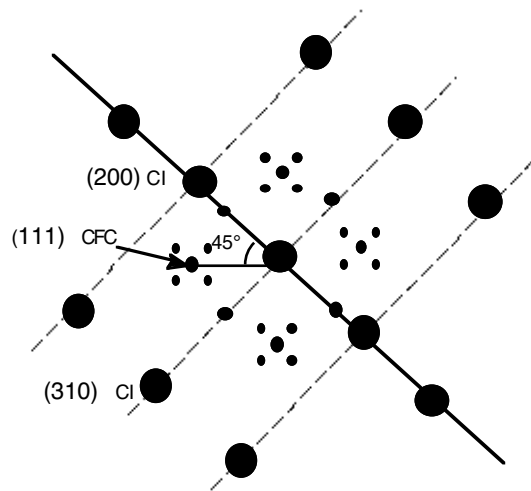


Figure IV.9 Schéma représentant l'indexation du cliché de diffraction présenté sur la figure IV.7b

Ces satellites définissent une périodicité spatiale supplémentaire d'extension plus grande que la maille CFC. Ils ne sont pas sans rappeler les domaines en antiphase observés dans CuAu et Cu<sub>3</sub>Au [Sat61], [Sat62] à la différence que nous avons ici un seul type d'atome.

Cependant, l'environnement de cet atome est différent selon qu'il est dans la phase CI ou CFC et le passage de l'une à l'autre s'accompagne de distorsions locales. Il peut en résulter des relations de phase dans les facteurs de structure susceptibles de générer les satellites observés. On les interpréterait alors comme résultant d'une alternance ordonnée de phases CFC et CI au sein de la matrice CI majoritaire.

Sur certains clichés de diffraction type de Bragg, nous observons également deux anneaux de diffraction. Nous pouvons supposer qu'ils proviennent soit d'un oxyde, car nous n'avons pris aucune précaution pour la protection de nos arbres contre l'oxydation, soit d'un sulfate de fer qui peut se déposer sur l'arbre une fois la croissance terminée. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons fait appel à la microanalyse X. Nous avons trouvé dans nos arbres bien sûr du fer mais aussi de l'oxygène et du soufre. Une analyse quantitative n'a pas été possible pour toutes les raisons déjà mentionnées, en particulier le fait que la fenêtre du détecteur utilisée est absorbante pour l'oxygène. Ainsi l'indexation des anneaux n'a pas été très facile, compte tenu du nombre important de types d'oxyde existants ainsi que tous les degrés d'hydratation possibles du sulfate de fer (le degré d'hydratation peut changer pendant l'expérience car l'échantillon se trouve sous vide et il s'échauffe sous le flux incident d'électrons). En réalisant des expériences de diffraction sur la poudre des oxydes et sur le sulfate de fer  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , nous avons finalement identifié les anneaux comme correspondant, le premier à l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et le deuxième au sulfate de fer. Compte tenu de l'intensité de ces anneaux qui est très faible, ces deux phases sont très minoritaires et finement divisées à la surface des dendrites.

Sur un nombre élevé d'images de branches dendritiques observées en TEM, nous avons mesuré l'angle entre la branche principale et les branches latérales des dendrites. Systématiquement, nous avons trouvé un angle autour de  $60^\circ$ , ce qui suggère, en supposant la dendrite à plat sur la grille, que les directions de croissance des dendrites sont des directions de type  $\langle 110 \rangle$  avec un axe  $[111]$  perpendiculaire au plan de la dendrite. Effectivement, sur certains clichés de diffraction type de Bragg, nous observons des plans contenant des axes de type  $\langle 110 \rangle$ , avec un axe de zone de type  $\langle 111 \rangle$ . Cependant, une croissance suivant d'autres axes ne peut être complètement exclue, car pouvant conduire à des images et des clichés analogues. Les angles de  $60^\circ$  dans ce cas, viendraient d'une projection d'angles plus grands, liée au fait que la dendrite peut ne pas être à plat sur la grille. Enfin, nous pouvons également imaginer que les dendrites ne sont pas 2D, mais 3D, avec des branches latérales tout autour de la branche principale.

Nous pouvons résumer nos observations par TEM des arborescences de fer, obtenues en croissance sans champ magnétique appliqué, de la façon suivante: les branches de ces arbres sont des dendrites entièrement monocristallines sur les échelles excédant le micromètre avec des ramifications en branches latérales jusqu'aux échelles de la dizaine de nanomètre. Elles cristallisent dans la structure CI de la phase  $\alpha$  du fer. Au sein de cette matrice majoritaire de fer  $\alpha$  existent des nucléations de domaines submicroniques cristallisant dans la structure CFC de la phase  $\gamma$  du fer. Ces domaines se manifestent par des taches de diffraction soit diffuses soit bien définies, suggérant une taille de quelques mailles élémentaires à plusieurs. Une modulation spatiale de période plus grande que la maille CFC est observée quand les taches de Bragg sont bien définies. Ces nucléations de la phase  $\gamma$  du fer ne sont pas sans rappeler les phénomènes oscillatoires souvent observés par ailleurs dans les expériences d'électrodéposition en couche mince. Sous certaines conditions, la croissance montre un comportement rythmique, c'est-à-dire des fluctuations de la vitesse de croissance malgré un courant constant imposé au bornes de la cellule. Ces oscillations se reflètent également dans la mesure du voltage de la cellule et se révèlent être en phase avec les oscillations de la vitesse de croissance. La figure IV.10, extraite de la référence [Arg93], montre une comparaison de la tension au bornes de la cellule enregistrée pendant la croissance avec l'évolution de la vitesse de croissance. Ces oscillations de la vitesse de croissance sont visibles dans l'image IV.10c où sont superposés 30 profils de croissance successifs pris à des instants régulièrement espacés ( $\Delta t = 0.5$  s) pour une croissance dendritique de Zn. Ce type d'oscillations a été observé par plusieurs auteurs [Sut89], [Wan92], [Kop93], chacun proposant une explication possible du phénomène. Ces explications sont parfois contradictoires. Kuhn et al. [Kuh94], [Arg93] ont fait une étude approfondie de ces phénomènes et de leur dépendance par rapport à divers paramètres comme la concentration, la densité de courant, le PH de la solution, la taille de la cellule etc. Une description détaillée des mécanismes à l'origine de ces phénomènes oscillatoires ainsi qu'une revue des explications proposées par d'autres auteurs peuvent être trouvées dans la référence [Kuh94]. En ce qui nous concerne nous ne pouvons malheureusement que spéculer sur des possibles variations de vitesse de croissance dans le temps susceptibles de générer les nucléations de la phase  $\gamma$  dans la phase  $\alpha$  du fer. La taille de ces microdomaines conduirait à des périodes d'oscillations de la vitesse de croissance de l'ordre de  $10 \mu s$  (en estimant la vitesse de croissance moyenne à  $100 \mu m/s$  et la taille des nucléations à détecter à  $1$  nm), difficile à détecter expérimentalement. Comme on l'a souligné à la fin du chapitre II, des expériences de croissance en tension alternative pourraient peut-être permettre de sonder, de manière résonante, ces phénomènes oscillatoires.

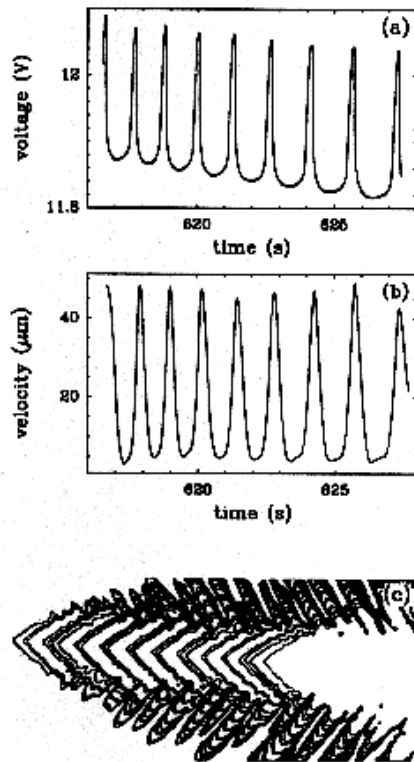


Figure IV.10 Comparaison de l'enregistrement du voltage (a), avec l'évolution de la vitesse de la pointe d'une dendrite (b). (c). une image représentant la superposition des 30 profils de croissance successifs sélectionnés à des instants régulièrement espacés (0.5s). L'expérience a été effectuée pour une solution de  $ZnSO_4$  de concentration 0.1 mole/l avec une densité de courant de  $30 \text{ mA/cm}^2$  [Arg93].

Nous concluons ici notre étude par TEM des arborescences obtenues par croissance sans champ magnétique appliqué en constatant que nous n'avons pas vu de différences au niveau submicronique entre la morphologie dense et celle ramifiée. Il semblerait ainsi que, dans la gamme de concentrations où nous avons travaillé, la différence entre les deux types de morphologies macroscopiques n'a pas une origine proprement submicronique.

#### **Arbres de fer. Croissance sous champ magnétique appliqué.**

Nous avons réalisé la même étude, observations et diffraction électronique, pour les arbres obtenus sous champ magnétique appliqué parallèle et perpendiculaire au plan de croissance.



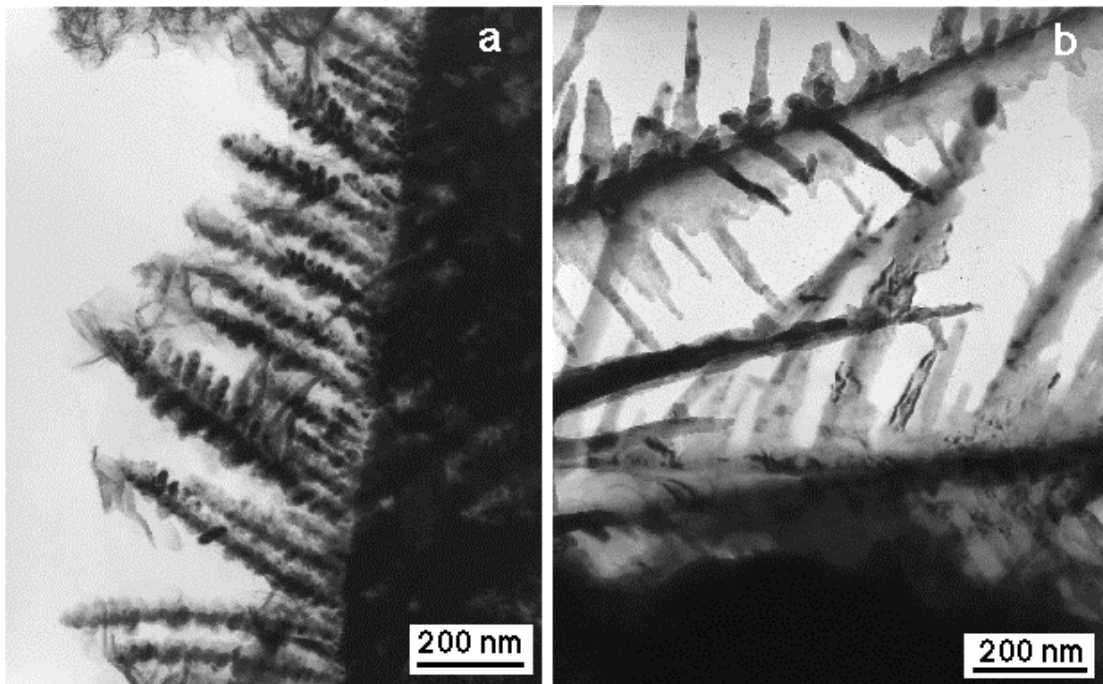
## **Champ plan.**

En champ magnétique appliqué parallèle au plan de croissance, nous avons observé deux types de changement de la morphologie macroscopique: un allongement dans la direction du champ pour les arbres ramifiés et une transformation de cercle à rectangle pour les arbres denses. Nous avons tenté, dans le chapitre III, d'expliquer ces changements de morphologie macroscopique, en particulier l'origine de la forme rectangulaire, en invoquant les interactions dipolaires entre les branches aimantées par le champ appliqué et des branches avec le champ appliqué. Une des questions qui restait alors sans réponse concernait l'échelle à laquelle agit le champ magnétique dipolaire. Induit-il des changements dans la cristallographie des dendrites ou des déformations corrigeant l'orientation des branches par rapport à la direction du champ appliqué? Ces corrections d'orientation se réalisent-elles dès que ces branches apparaissent ou lorsqu'elles atteignent une certaine taille? Afin de répondre à ces questions nous avons préparé des grilles avec des branches provenant des arbres obtenus en croissance sous champ magnétique plan et nous les avons examinées en TEM.

Nous avons multiplié nos observations des arbres denses car nous étions fortement intéressés par l'origine de la morphologie rectangle induite dans ces arbres. Un échantillon d'arbre ramifié, dont la morphologie allongée dans la direction du champ nous semblait intuitivement 'naturelle', a été également considéré. Si une tendance à former des branches de type 'aiguille' est perceptible dans le cas de l'arbre ramifié, aucun changement de morphologie, aux échelles que nous considérons, n'est évident dans le cas de l'arbre dense par rapport aux dendrites analogues d'arbres obtenus en croissance sans champ magnétique appliqué (figure IV.11). Aucune signature caractéristique d'effets de champ n'a pu être révélée dans les diagrammes de diffraction électronique: nous retrouvons des formes de taches de Bragg et des taches de surstructures similaires à celles observées pour les arbres obtenus en croissance sans champ magnétique appliqué (voir les figures IV.7a et IV.7b). Nous devons préciser encore une fois que les observations que nous effectuons sont locales mais que nous avons toujours fait des observations sur plusieurs échantillons et en différents endroits de chaque échantillon. Nous rappelons également que compte tenu de notre méthode de 'pêche' aléatoire de dendrites submicroniques, nous perdons dans nos observations TEM l'information relative à la direction du champ magnétique appliqué pendant la croissance.

Il semblerait en conséquence que le champ dipolaire agisse à une échelle différente de celle que nous observons en TEM, soit à l'échelle de la germination des branches, soit sur des branches déjà formées. Afin de trancher entre ces deux possibilités, des études expérimentales supplémentaires sont nécessaires à des échelles intermédiaires entre le TEM et l'échelle

‘microscopie optique’ où l’effet du champ magnétique sur la croissance est explicite, sous forme de sélection d’orientation de branches. En ce sens nous envisageons des expériences de micro imagerie mais surtout de micro diffraction de RX, en utilisant une source de rayonnement synchrotron, qui permettrait éventuellement de révéler les déformations et défauts de structure cristalline associés à la correction d’orientation des branches, par rapport au champ magnétique appliqué pendant la croissance, induite par le champ magnétique dipolaire. Des expériences permettant de garder la référence à la direction du champ magnétique appliqué pendant la croissance, serait également très utiles.

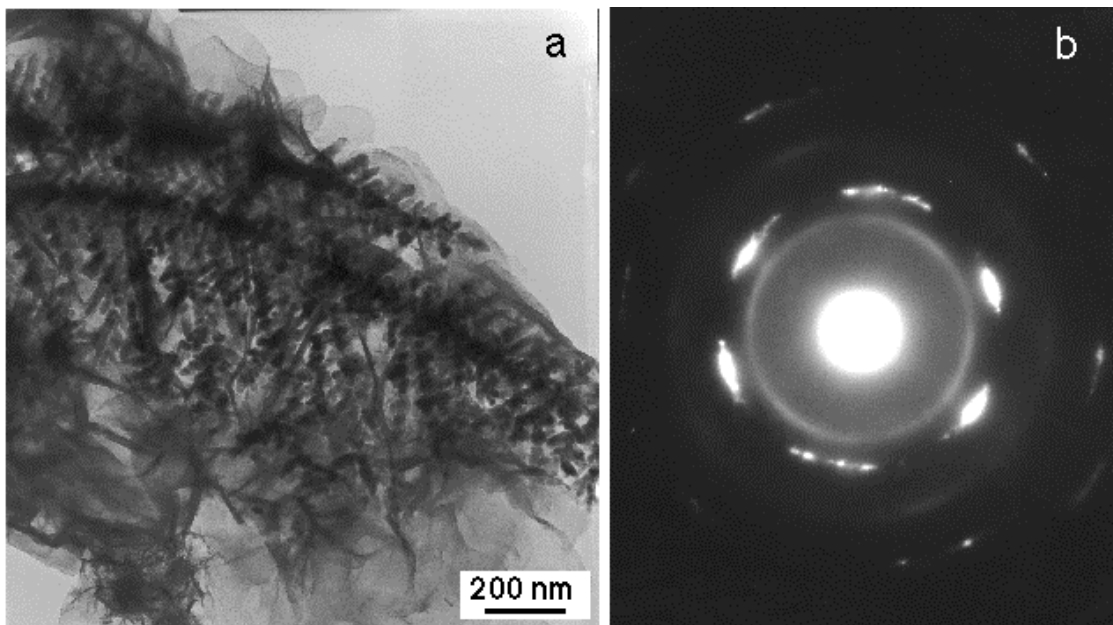


*Figure IV.11 Dendrites provenant d’un arbre de fer dense (a) et d’un arbre de fer ramifié (b) obtenus en croissance sous champ magnétique appliqué dans le plan, observées en TEM.*

### **Champ perpendiculaire.**

Nous avons vu que, contrairement aux arborescences non magnétiques, les arbres de fer et de cobalt n’adoptent pas une morphologie spirale sous l’action d’un champ magnétique perpendiculaire au plan de croissance (figure III.3a). Au niveau des observations en microscopie optique nous n’observons pas non plus de courbure des branches qui pourrait suggérer l’existence d’un tel effet à des échelles plus petites. Il importait alors d’examiner si à toutes les échelles, toute tendance spirale de la morphologie est inhibée. Nous avons pour ce faire préparé des grilles avec des branches provenant d’arbres obtenus en croissance sous champ magnétique perpendiculaire et nous les avons examinées en TEM. Nous présentons sur

la figure IV.12a un exemple de branche dendritique provenant d'un arbre dense obtenu en croissance sous un champ magnétique de 0.2T appliqué perpendiculaire au plan de croissance. Nous observons une courbure prononcée de la branche, qui fait immédiatement penser aux branches des morphologies spirales observées dans le cas des agrégats non magnétiques. La diffraction électronique vient compléter les observations directes. Sur la figure IV.12b nous présentons un diagramme de diffraction d'une telle branche. Elle est monocristalline et les taches correspondent aux raies de type  $\langle 110 \rangle$  du fer  $\alpha$ , l'axe de zone étant l'axe [111]. On observe un étalement des taches de diffraction en forme d'arc de cercle indiquant qu'il existe des déformations dans le cristal. A ces formes de taches peut être associée une torsion progressive de l'axe de la dendrite mais aussi une torsion de la structure autour de cet axe.



*Figure IV.12 (a). Branche dendritique submicronique provenant d'un arbre de fer dense obtenu en croissance sous champ magnétique appliqué perpendiculaire au plan de croissance, observée en TEM (b). Diagramme de diffraction associé*

Il est ainsi clair, de par la courbure prononcée des branches et la forme des taches de diffraction en arc de cercle, que, à l'échelle du TEM, les branches des arborescences présentent une morphologie spirale. Cette morphologie spirale n'est pas observée au niveau macroscopique ni au niveau de la microscopie optique. Ces observations en TEM apportent des informations intéressantes en ce qui concerne la formation de la morphologie spirale, valables aussi dans le cas des arbres non magnétiques. Il semblerait en effet que l'origine de la morphologie spirale est au niveau atomique. Ceci n'est pas absurde si on pense que la force

de Lorentz agit au niveau des ions dans la solution. Il aurait été intéressant de réaliser des observations en TEM sur des arbres de Zn obtenus en champ vertical et présentant une morphologie spirale à l'échelle macroscopique, pour pouvoir observer comment la géométrie spirale se manifeste à l'échelle submicronique et comparer avec les observations que nous avons effectué sur le fer. Malheureusement le temps ne nous a pas permis d'aborder cette étude, mais nous comptons la réaliser par la suite. A notre connaissance de telles observations n'ont jamais été effectuées.

Au chapitre III nous avons émis comme possible explication pour l'absence de la morphologie spirale aux échelles macroscopique et de microscopie optique, que se sont les interactions dipolaires entre les branches aimantées par le champ magnétique appliqué qui conduisent à l'inhibition de la morphologie spirale. Il apparaît alors à ce stade une remarque intéressante:

- en champ magnétique parallèle au plan de croissance le champ magnétique agit sur la croissance via les interactions dipolaires. Il nous est alors apparu que le champ dipolaire se fait très probablement sentir à une échelle intermédiaire entre l'échelle TEM et l'échelle 'microscopie optique'.

- en champ magnétique perpendiculaire au plan de croissance le champ magnétique agit sur la croissance en premier lieu via la force Lorentz, générant une morphologie de type spirale. Les interactions dipolaires entre les branches interviennent alors, ici également à une échelle entre celle du TEM et celle de la microscopie optique, conduisant cette fois à la disparition de la morphologie spirale au niveau macroscopique.

Une certaine cohérence existe ainsi entre les explications que nous avons considérées pour la compréhension des différents effets de champ magnétique appliqué pendant la croissance. Nous comptons par la suite approfondir ces approches intuitives en essayant de modéliser les effets des interactions dipolaires dans les deux cas. La première étape que nous entrevoyons sera de considérer les branches comme étant des aiguilles, espacées régulièrement dans une géométrie rectangulaire avec comme paramètres libres l'espacement entre branches et leur orientation d'ensemble. Nous espérons en particulier découvrir si une longueur caractéristique d'effets dipolaires se manifeste quand on applique un champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à un tel peigne. Cette approche sera comparée à des expériences en cellule rectangulaire.

### **Arbres de cobalt. Croissance sans champ magnétique appliqué.**

Les arborescences de cobalt que nous avons obtenues, concentration entre  $10^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l, tension constante, présentent une morphologie ramifiée, analogue à celle des arborescences de fer obtenues dans le même intervalle de concentrations. Pour obtenir une morphologie dense nous avons dû faire des expériences à courant constant, sans pouvoir définir une frontière claire entre les deux types de morphologie. Les résultats que nous allons présenter correspondent à la morphologie ramifiée, la morphologie dense restant encore à étudier.

Nous présentons sur la figure IV.13a une dendrite submicronique provenant d'un arbre de cobalt obtenu en croissance sans champ magnétique appliqué et sur la figure IV.13b son diagramme de diffraction. Comme dans le cas du fer, les arborescences de cobalt à l'échelle du TEM sont dendritiques et monocristallines. Les taches présentes sur le cliché de diffraction correspondent à la phase hexagonale compacte du cobalt (HCP). L'axe de zone est l'axe [001] et les axes dans le plan sont des axes de type  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 010 \rangle$ . Nous avons toujours observé dans le cas du cobalt le même plan sur les diagrammes de diffraction, l'axe de zone étant toujours l'axe  $\bar{c}$  de la structure hexagonale compacte du cobalt. On peut noter que le plan de diffraction observé est légèrement déformé, ce qui est souvent rencontré dans le cas du cobalt. Ceci montre l'existence de défauts dans les séquences d'empilement dans le monocristal, associés à l'existence de l'autre forme structurale du cobalt, la phase cubique faces centrées (CFC). Les structures CFC et HCP sont constituées d'un empilement compact de couches atomiques ayant le même réseau triangulaire. Deux plans successifs sont décalés. La structure HCP consiste en un empilement périodique de type ABAB alors que la structure CFC consiste en un empilement de type ABCABC.

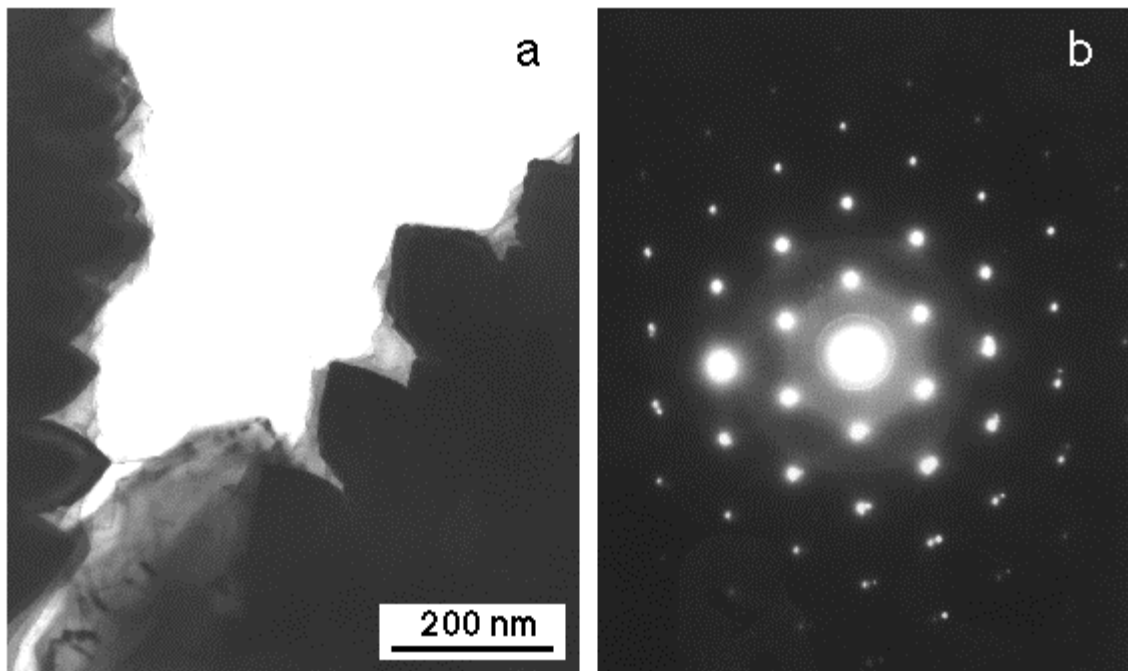


Figure IV.13 (a). Exemple de branche dendritique provenant d'un arbre de cobalt (concentration 0.5 mole/l, tension 5V) obtenu en croissance sans champ magnétique, observée en TEM (b). Diagramme de diffraction associé.

Sur tous les clichés de diffraction nous observons également deux anneaux de diffraction continus. De la même façon que dans le cas du fer, nous les avons identifiés comme correspondant un, à l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et l'autre, au sulfate de cobalt.

### **Arbres de cobalt. Croissance sous champ magnétique appliqué.**

#### **Champ plan.**

En appliquant un champ magnétique parallèle au plan de croissance nous obtenons dans le cas du cobalt une morphologie macroscopique allongée dans la direction du champ (figure III.4). A l'échelle du TEM, nous observons toujours des branches dendritique monocristallines, sans signature caractéristique évidente d'effets du champ magnétique appliqué pendant la croissance par rapport à celles observées pour les arbres sans champ. Ceci suggère que dans le cas du cobalt aussi, les effets dipolaires se font sentir à une échelle plus grande que celle du TEM.

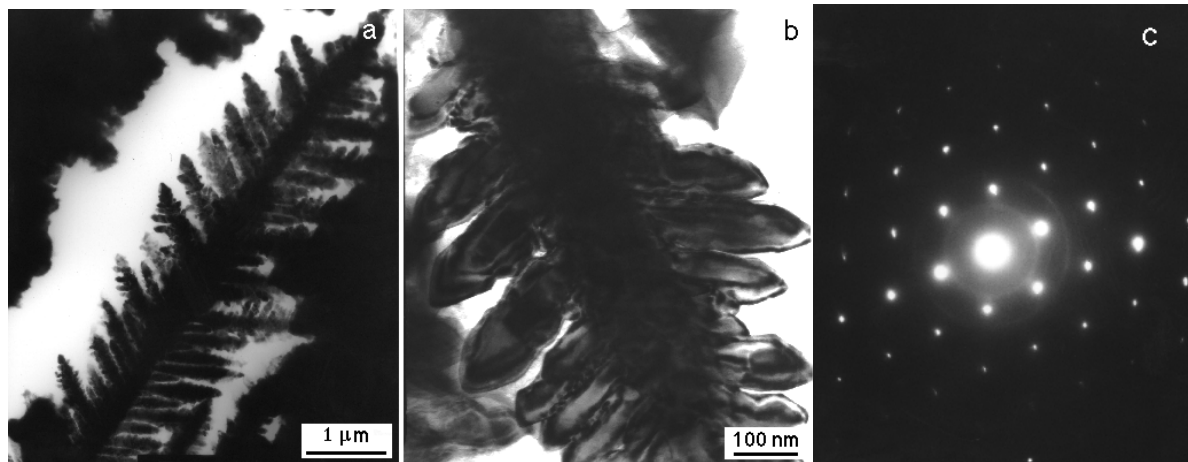


Figure IV.14 (a),(b). Branches dendritiques provenant d'un arbre de cobalt (concentration 0.5 mole/l, tension 5V) obtenu en croissance sous champ magnétique plan, observées en TEM. (c). Diagramme de diffraction associé.

Nous présentons sur la figure IV.14a,b deux images de dendrites à des échelles différentes et provenant d'un même arbre de cobalt obtenu sous un champ magnétique de 0.2T appliqué parallèlement au plan de croissance. En ce qui concerne les diagrammes de diffraction, nous observons tout le temps quasiment le même plan de diffraction (figure IV.14c), plus ou moins déformé, avec l'axe  $\bar{c}$  comme axe de zone. Nous rappelons encore que pour les observations en TEM nous sommes obligés d'aller chercher des branches ayant une épaisseur plus petite que 50 nm et que par conséquent nous ne pouvons pas observer tout l'échantillon. Mais en faisant une certaine statistique des observations et en supposant que la croissance commence par les petites branches qui deviennent ensuite grosses, nous pouvons penser que nos observations sont assez représentatives de l'ensemble d'un échantillon.

### **Champ perpendiculaire.**

En ce qui concerne le cas du champ vertical, comme dans le cas du fer, la morphologie macroscopique observée ne spirale pas (figure III.3a). Les observations ont été plus difficiles que dans le cas du fer: apparemment les branches sont plus épaisses et nous avons eu du mal à trouver des branches ayant une épaisseur telle que les observations en TEM soient possibles. Nous présentons sur la figure IV.15a un exemple de branche provenant d'un arbre obtenu en croissance sous un champ magnétique de 0.2T appliqué perpendiculairement au plan de croissance. Elle ne ressemble pas aux dendrites que nous avons trouvées jusqu'à présent et nous n'observons pas non plus de courbure de la branche principale. Le diagramme de diffraction associé est présenté sur la figure IV.15b.

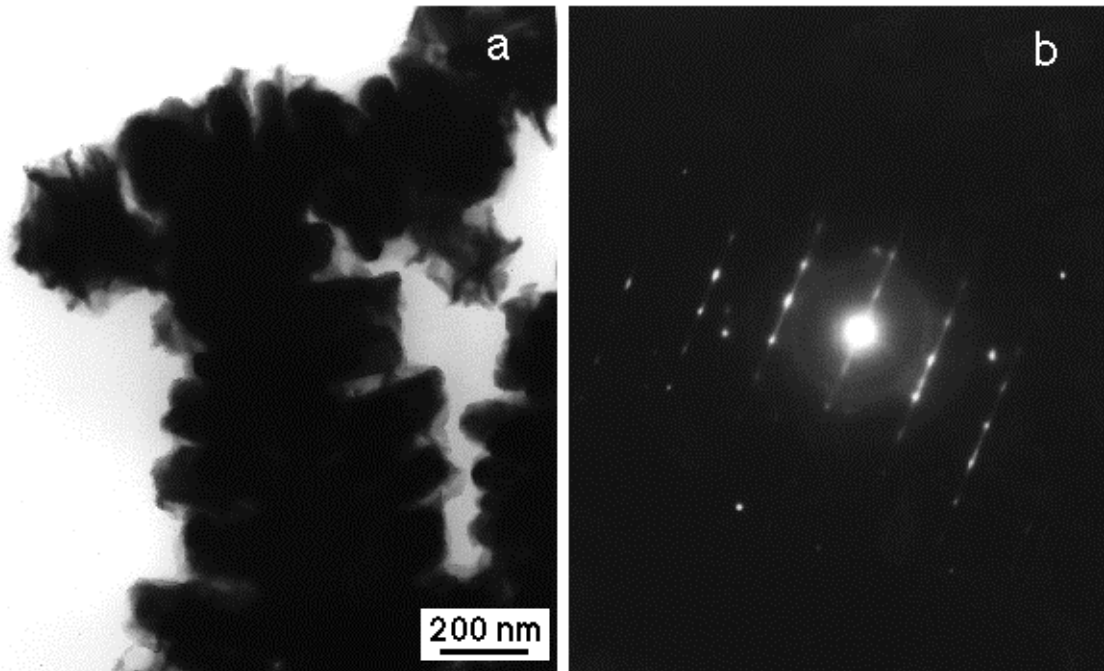


Figure IV.15 (a). Exemple de branche dendritique provenant d'un arbre de cobalt (concentration 0.5 mole/l, tension 5V) obtenu en croissance sous champ magnétique vertical, observée en TEM (b). Diagramme de diffraction associé.

Les taches correspondent à la phase hexagonale compacte du cobalt avec cette fois-ci l'axe  $\bar{c}$  contenu dans le plan. L'autre axe contenu dans le plan est l'axe  $\bar{a}$ , perpendiculaire à l'axe  $\bar{c}$ . Nous observons également des traînées diffuses parallèles à l'axe  $\bar{c}$ , ce qui suggère la présence de défauts dans la séquence d'empilement des plans de la phase CFC dans la phase HCP. Ces défauts d'empilement sont des inclusions de séquences ABC de longueur variable dans une matrice correspondant à une séquence d'empilement de type AB. Ceci se traduit sur les diagrammes de diffraction, par des traînées diffuses parallèles à l'axe  $\bar{c}$ .

En résumé, l'effet du champ perpendiculaire est de changer l'axe cristallographique de croissance des dendrites. Alors que sans champ ou en champ plan elles poussaient dans un plan perpendiculaire à l'axe  $\bar{c}$ , en champ vertical elles poussent suivant l'axe  $\bar{c}$ . Dans tous les cas nous observons des défauts d'empilement. Quand l'axe  $\bar{c}$  est perpendiculaire au plan de croissance ces défauts se manifestent par une déformation de la maille cristalline. Quand l'axe  $\bar{c}$  est dans le plan on voit par contre, que ces défauts d'empilement sont des 'microdomaines' de la phase CFC dans la phase HC s'étendant sur quelques mailles.



## Conclusion.

Finalement le TEM met en évidence une forte analogie entre le fer et le cobalt en ce qui concerne la croissance des arborescences.

Dans le cas des croissances sans champ magnétique appliqué on observe des dendrites monocristallines poussant probablement dans un plan perpendiculaire à l'axe [111] de la structure CI dans le cas du fer et perpendiculaire à l'axe [001] (l'axe  $\bar{c}$ ) de la structure HC dans le cas du cobalt. Dans les deux cas, on observe une nucléation des microdomaines dans la matrice principale, phase CFC dans la matrice CI pour le fer et phase CFC dans la matrice HC pour le cobalt. Dans le cas des croissances sous champ parallèle au plan de croissance, pour le fer comme pour le cobalt, on n'observe aucun effet du champ alors que, à l'échelle macroscopique, ce champ via les interactions dipolaires produit des effets évidents.

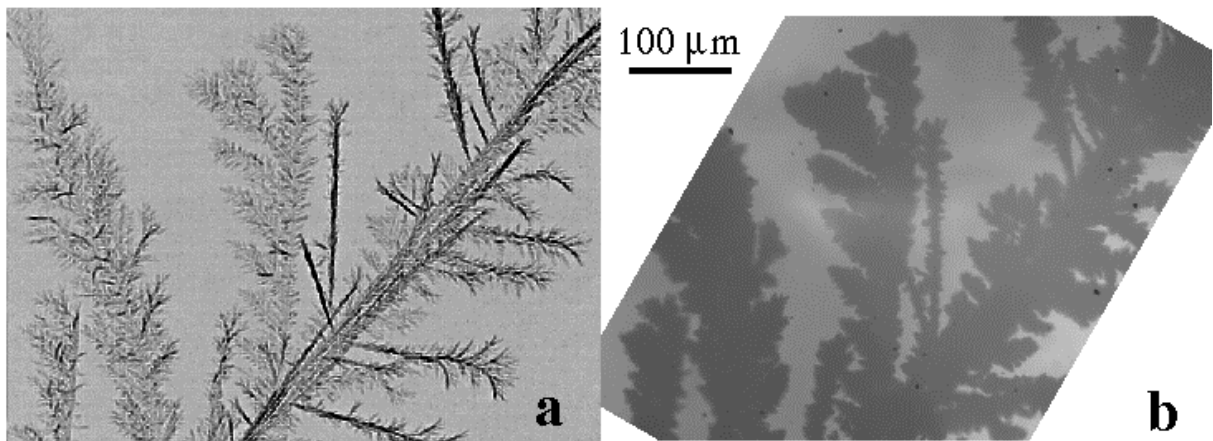
Dans le cas du champ perpendiculaire, à l'échelle macroscopique, on n'observe pas la spirale traditionnelle qu'on suppose inhibée par les interactions dipolaires. Par contre, à l'échelle du TEM, on observe un effet au niveau de la structure cristallographique qui se manifeste dans le cas du fer par une distorsion de la maille cubique et dans le cas du cobalt par un basculement de l'axe  $\bar{c}$  dans le plan de croissance. Il serait intéressant de montrer en quoi les distorsions dans la structure CI induites par les mouvement de rotation autour de l'axe [111] sont équivalentes à un réarrangement des atomes dans le plan perpendiculaire à l'axe  $\bar{c}$  dans la structure HC, conduisant à des distorsions qui apparaissent comme un basculement de l'axe  $\bar{c}$  dans le plan.

Au delà de l'analogie fer- cobalt, les observations en TEM, associées à la microscopie optique, mettent en évidence le grand nombre d'échelles présentes dans les arborescences de fer et de cobalt qui vont du nanomètre au millimètre. Le TEM associe l'imagerie à la diffraction, par contre aux échelles plus grandes, il nous manque jusqu'à présent l'équivalent de la diffraction associée aux images de microscopie optique. La diffraction des RX semble la technique adaptée.

## IV.3 Micro imagerie et micro diffraction aux RX

Une des possibilités pour caractériser les arborescences à l'échelle du micron est la micro imagerie et la micro diffraction aux RX, en utilisant une source de radiation synchrotron. Ce type d'expériences permettrait l'étude in situ des agrégats obtenus avec ou sans champ magnétique, avec une résolution de l'ordre du  $\mu\text{m}$ .

Nous avons effectué une expérience test pour vérifier la faisabilité d'une telle étude. Nous avons dû adapter la cellule de croissance car les RX arrivent horizontalement. Ainsi pour pouvoir réaliser des observations in situ la cellule doit être placée verticalement. A cette fin nous avons dû fermer la cellule: elle consiste maintenant en deux plaques de verre circulaires de 4 cm diamètre. Une tension constante est appliquée entre une cathode centrale et une anode circulaire, situées entre les deux plaques de verre. C'est l'épaisseur des électrodes, ici 100  $\mu\text{m}$ , qui fixe l'épaisseur de la cellule. Pour remplir la cellule avec l'électrolyte et pour amener le contact électrique à la cathode nous avons fait des trous dans une des plaques de verre. Dans une telle cellule les conditions de croissance ne sont plus les mêmes qu'en cellule ouverte et, en particulier, la croissance est plus difficile à cause des bulles d'hydrogène. Il est évident que pour l'étude que nous voulons réaliser il faudrait retrouver des conditions de croissance analogues à celles d'avant, de manière à pouvoir obtenir les mêmes effets de champ. Dans un premier temps, nous avons réalisé des croissance de fer et de cobalt dans une cellule rectangulaire, sans trop se poser de questions sur les morphologies obtenues. Nous présentons sur la figure IV.16a une image obtenue pour un arbre de cobalt (concentration 0.5 mole/l, tension 2V), lors de cette expérience test. Sur la figure IV.16b nous présentons une image du même endroit de l'arbre obtenue cette fois-ci en microscopie optique. La différence entre les deux images est remarquable, l'image obtenue en imagerie aux RX présente beaucoup plus de détails montrant que des branches que l'on croyait massives au vu de l'image en microscopie optique ne le sont peut-être pas. Une image comme celle de la figure IV.16a ouvre une possibilité intéressante pour des analyses quantitatives. De plus, la résolution temporelle d'environ une image par seconde qui peut être atteinte dans ce genre d'expérience, pourrait permettre des études dynamique in situ car la vitesse de croissance des arborescences se situe dans un intervalle entre 10 et 100  $\mu\text{m/s}$ , tout à fait adaptée à cette résolution temporelle.



*Figure IV.16 Image du même endroit d'un arbre de cobalt (concentration 0.5 mole/l, tension 2V, cellule rectangulaire) observée par: (a). micro imagerie aux RX (b). microscopie optique*

Les expériences de micro diffraction pourraient compléter les observations en TEM et devraient permettre de déterminer l'échelle à laquelle les branches sont encore monocristallines et si éventuellement cette échelle dépend de l'application du champ magnétique. Les expériences de micro imagerie, grâce à une meilleure résolution résultant du fait que les images sont obtenues par transmission, pourraient permettre une étude plus quantitative des morphologies. Les observations dynamiques offrent la possibilité d'étudier l'évolution de la croissance dans le temps, avec les éventuels liens entre la vitesse de croissance et la morphologie des branches.

# Chapitre V

## Propriétés magnétiques des arborescences

Un deuxième objectif de ce travail a concerné l'étude des propriétés magnétiques des arborescences de fer et de cobalt obtenues. Il était en effet normal de penser que la morphologie irrégulière des agrégats pourrait induire des propriétés magnétiques intéressantes, différentes de celles d'un agrégat massif. Nous présentons dans la première partie de ce chapitre la méthode expérimentale que nous avons utilisée puis nous décrivons les résultats que nous avons obtenus, d'abord pour les arborescences de fer et ensuite pour celles de cobalt. Nous terminerons ce chapitre par une analyse quantitative de l'ensemble des expériences effectuées.

### V.1 Méthode expérimentale

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur le magnétomètre à SQUID du laboratoire, ce type de magnétomètre étant choisi pour sa grande sensibilité, bien adaptée à la mesure des signaux faibles tels que attendus pour des arborescences pseudo-bidimensionnelles.

#### V.1a Principe du magnétomètre à SQUID

Le magnétomètre à SQUID est un détecteur de flux magnétique très sensible. Le dispositif de mesure est constitué de deux parties principales, schématisées sur la figure V.1:

- le transformateur de flux qui va détecter le signal à mesurer.
- l'amplificateur à SQUID qui va fournir le signal de mesure, à l'aide d'une électronique intégrée.

Le transformateur de flux utilisé est un gradiomètre du premier ordre. Il est constitué d'un bobinage supraconducteur, composé de quatre spires montées en série opposition, de self inductance  $2L_1$ . Au cours d'une extraction, c'est-à-dire quand on déplace l'échantillon le long de l'axe du bobinage, on crée une variation de flux  $\Delta\phi$  proportionnelle à l'aimantation  $M$  de l'échantillon.  $\Delta\phi$  induit à son tour une tension aux bornes du bobinage. Le circuit est refermé par une self inductance  $L_2$ . Un courant  $i = \Delta\phi / (2L_1 + L_2)$  peut alors circuler dans le circuit.

Le SQUID est couplé à l'inductance  $L_2$  par une mutuelle  $M_1$ . Le flux transmis au SQUID va être alors  $\Delta\phi_a = M_1 i = C\Delta\phi$ , avec  $C = M_1 / (2L_1 + L_2)$ .

L'amplificateur à SQUID comprend un SQUID rf et une électronique de contrôle. Le SQUID rf est un anneau supraconducteur en niobium, fermé par une jonction Josephson. Il est couplé par l'intermédiaire d'une mutuelle à un circuit oscillant, alimenté à sa fréquence de résonance (19 MHz). Un changement de l'inductance dans l'anneau supraconducteur mène à un changement de l'inductance mutuelle et le circuit oscillant n'est plus à sa résonance. Une variation de tension est alors mesurée sur les bornes de ce circuit. Elle est directement proportionnelle à la variation du flux dans le bobinage de mesure c'est-à-dire à l'aimantation  $M$  de l'échantillon. On indiquera sans entrer dans les détails techniques qu'en pratique on injecte un contre- courant de façon à compenser la variation de flux associée à l'échantillon, que le flux total à l'intérieur de l'anneau est la somme du flux à mesurer, du flux provenant du circuit oscillant et d'un self- flux associé aux courants d'écrantage supraconducteurs de l'anneau, que l'anneau est en régime de comportement hystérétique et le flux oscillant d'amplitude telle que des légères variations de flux total fassent entrer ou sortir de l'anneau un quantum de flux, que la tension aux bornes du circuit oscillant est une fonction périodique du flux à mesurer de période le quantum de flux et qu'enfin une tension oscillante, de forme rectangle supplémentaire est appliquée aux bornes du circuit oscillant, induisant une petite modulation de flux, afin de faciliter les mesures par une méthode de détection synchrone. On mesure finalement en sortie une tension proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

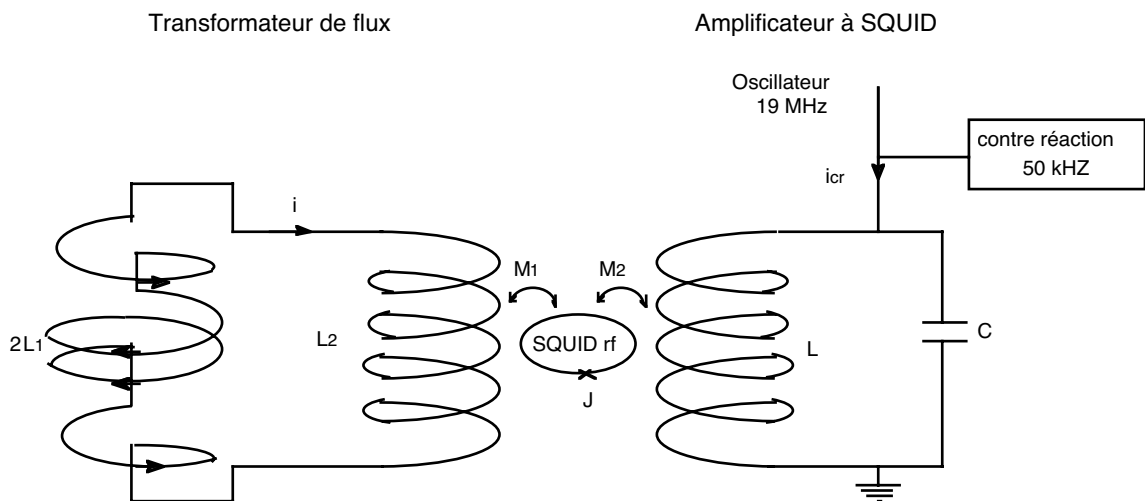


Figure V.1 Schéma de principe du fonctionnement du magnétomètre à SQUID rf.

Nous présentons sur la figure V.2 la tension de sortie enregistrée au cours d'une extraction dans des conditions normales. Le signal magnétique à mesurer est déterminé par la différence crête à crête de la tension, en effectuant la moyenne des deux minima. Cette méthode permet de corriger partiellement la dérive. En raison de la géométrie de la bobine, la courbe mesurée doit être symétrique par rapport à son point maximum. Ainsi, la dissymétrie fournit un critère pour détecter les points aberrants.

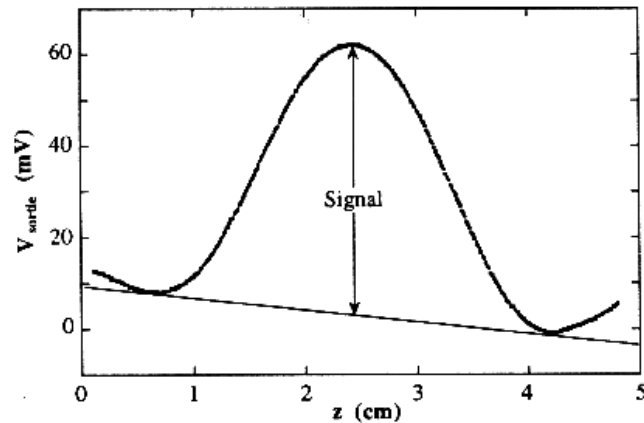


Figure V.2 Tension de sortie mesurée au cours d'une extraction, dans des conditions normales.

Un champ magnétique, ayant une valeur maximale de 7 T, est généré par une bobine supraconductrice en NbTi. Le champ créé est homogène sur une zone de 8 cm, supérieure à la longueur d'extraction de l'échantillon qui est d'environ 5 cm. Le champ rémanent de la bobine est d'environ 20 Oe. Pour écranter toute variation du champ dans la zone du transformateur de flux et de l'échantillon lors de la mesure, on insère un tube supraconducteur en NbTi dans le trou de champ de la bobine. Ainsi, pour appliquer le champ magnétique nécessaire pour la mesure, on commence par réchauffer le tube supraconducteur au dessus de sa température critique, de telle façon qu'il n'écranter plus le champ. On chauffe également le bobinage de mesure, pour réduire le flux transmis au SQUID lors des variations du champ. La valeur du champ appliqué est contrôlée par la valeur du courant qui circule dans la bobine supraconductrice. Une fois la consigne atteinte, le champ est stabilisé en isolant la bobine de son alimentation en tension par un court-circuit supraconducteur. Enfin, l'écran et le transformateur de flux sont refroidis afin qu'ils soient de nouveau supraconducteurs. La tension d'alimentation est alors annulée. Elle sera ramenée à la même valeur pour toute nouvelle opération de changement de champ.

Tout le dispositif de mesure est plongé dans un cryostat à hélium liquide. L'échantillon est situé dans un anticryostat, inséré au centre du bobinage de mesure. L'enceinte intérieure de l'anticryostat, reliée au bain d'hélium par un capillaire, est maintenue en sous pression par un pompage primaire. Ainsi, par détente de l'hélium, on peut atteindre une température d'environ 1.5 K. Le chauffage est assuré par deux résistances, situées dans la double paroi sous vide de l'anticryostat, autour de la zone d'extraction. La température maximale est de 300 K.

La résolution de l'appareil dépend des conditions de mesure: à bas champs elle est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7}$  emu. Une revue récente concernant les magnétomètres à SQUID peut être trouvée par exemple dans la référence [Jen97].

### **V.1b Contribution du substrat**

Afin de pouvoir transporter les arborescences extrêmement fragiles, et les insérer sans dommage dans la chambre échantillon du magnétomètre, nous les avons laissé sécher sur une fine lame de verre (épaisseur 0.13 mm) placée dans la solution électrolytique sous la cathode avant de commencer la croissance. Cette lame de verre est préalablement prédécoupée en carrés de 4 mm par 4 mm. Un tel carré a la taille adéquate maximale pour les mesures d'aimantation sous champ magnétique appliqué parallèle et perpendiculaire au plan du carré. Une fois la croissance finie, nous récupérons l'arbre séché sur la lame de verre et nous subdivisons la lame de verre selon les carrés prédécoupés. Un (ou plusieurs) tel carré de verre, sur lequel une partie de l'arbre est ainsi déposée, est ensuite sélectionné et mesuré. Au cours du processus de séchage, une couche de sel vient se déposer sur l'arbre et pendant l'évaporation de la solution, l'arbre commence à s'oxyder. Afin d'éviter que le processus d'oxydation ne continue après le séchage, nous recouvrons l'arbre d'une couche de vernis. Ainsi le signal magnétique que nous mesurons est la somme de l'aimantation de l'arbre que nous souhaitons étudier et de contributions associées au carré de verre, au vernis, au sel et à des éventuels oxydes, qui plus est dans des proportions relatives qui changent d'un échantillon à l'autre.

Afin de connaître ces contributions supplémentaires, ainsi que leurs variations avec la température pour ensuite les éliminer du signal mesuré, nous avons mesuré à plusieurs températures, un carré de verre avec le vernis et un carré de verre avec le sel et le vernis. Nous avons trouvé que le verre et le vernis se comportent comme une superposition de deux contributions: une contribution diamagnétique, constante en température, et une contribution paramagnétique, suivant une loi de Curie en température. Au sel est par contre associé un

comportement antiferromagnétique à basses températures mais paramagnétique au dessus de 25 K. Aucune signature de la présence des oxydes n'a été manifeste dans nos mesures magnétiques de l'ensemble substrat + arbre. Avec le fer les oxydes possibles sont: FeO (antiferromagnétique:  $T_N=198K$ ), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (antiferromagnétique:  $T_N=948K$ ), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ferrimagnétique:  $T_C=858K$ ) et avec le cobalt CoO (antiferromagnétique:  $T_N=291K$ ), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (antiferromagnétique:  $T_N=40K$ ). Une faible proportion d'antiferromagnétisme couplée par échange aux arbres ferromagnétiques est susceptible d'induire une asymétrie des cycles d'aimantation par rapport à l'inversion du champ dans un protocole de mesure où l'échantillon est refroidi sous fort champ magnétique, saturant le ferromagnétisme. Nous avons vérifié avec des mesures précises que tel n'était pas le cas. Un antiferromagnétique non couplé par échange au ferromagnétisme devrait contribuer à la susceptibilité magnétique. Nous avons constaté que, dans le cas des morphologies arborescentes dont le comportement approche celui du fer massif, la susceptibilité linéaire pouvait s'analyser comme résultant essentiellement du substrat, la contribution ferromagnétique de l'arbre à la susceptibilité étant alors négligeable dans les gammes de température considérées. Enfin un ferrimagnétique devrait de même traduire un changement perceptible dans la variation thermique de l'aimantation spontanée. Dans les arborescences à comportement magnétique proche de celui des massifs, il n'en est rien. En définitive nous en avons déduit que notre méthode de préparation des échantillons a été suffisamment efficace pour que les contributions d'éventuels oxydes aux mesures d'aimantation soient négligeables et puissent être ignorées.

Il n'en demeure pas moins que les contributions supplémentaires associées proprement au substrat, avec des proportions relatives différentes d'un échantillon à l'autre, ont rendu difficile l'analyse quantitative des courbes d'aimantations. Ainsi des paramètres comme l'aimantation à saturation ont été déterminés avec difficulté et un certain degré d'incertitude, mais d'autres paramètres, comme le champ coercitif ou l'aimantation rémanente, ne sont pas affectés par ces contributions parasites. En conséquence, nous avons essayé dans un premier temps d'interpréter les mesures qualitativement, à l'aide des paramètres non perturbés par la contribution du substrat, et dans un deuxième temps nous avons tenté plusieurs approches pour une analyse quantitative des mesures. Nous présentons ces analyses, qualitatives et quantitatives, dans la suite de ce chapitre.

Les courbes expérimentales seront reportées, pour des raisons de clarté, sans avoir soustrait la contribution du substrat, c'est-à-dire telles qu'elles ont été mesurées. Nous remarquerons également que les signaux mesurés ne sont pas normalisés par rapport à la masse de l'échantillon. Cette masse est d'une part très petite et n'est pas mesurable avec



précision par différence avec la masse d'un carré nu, en raison du vernis et du sel déposé sur l'arbre et de la variation de masse d'un carré à l'autre.

## **V.2 Arbres de fer**

Nous avons vu dans les chapitres précédents que dans le cas du fer, en fonction des paramètres initiaux de croissance, nous obtenons deux types de morphologies des arbres: une morphologie dense (Figure II.2), avec de nombreuses branches, dendritiques au niveau microscopique, et une morphologie ramifiée (Figure II.4), avec très peu des branches, plus épaisses que celles des arbres denses. A partir de l'étude TEM, nous avons conclu qu'il existe également pour ce type de morphologie des petites branches dendritiques, peut-être plus épaisses et moins nombreuses que celles de la morphologie dense. En relation avec ces observations macroscopiques et microscopiques nous avons fait des mesures d'aimantation pour des arbres de fer correspondant aux deux types de morphologie observées. Il semblait en effet intéressant de prime abord de savoir si la différence de morphologie des arbres se reflète dans une différence de comportement magnétique.

### **V.2a Isothermes de l'aimantation**

#### **Arbres de fer denses.**

Nous avons commencé notre étude par mesurer la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué (entre -6T et 6T), pour des températures comprises entre 1.5K et 300K. Nous présentons sur la figure V.3 deux cycles d'aimantation mesurés à 25K et à 300K pour une arborescence dense.

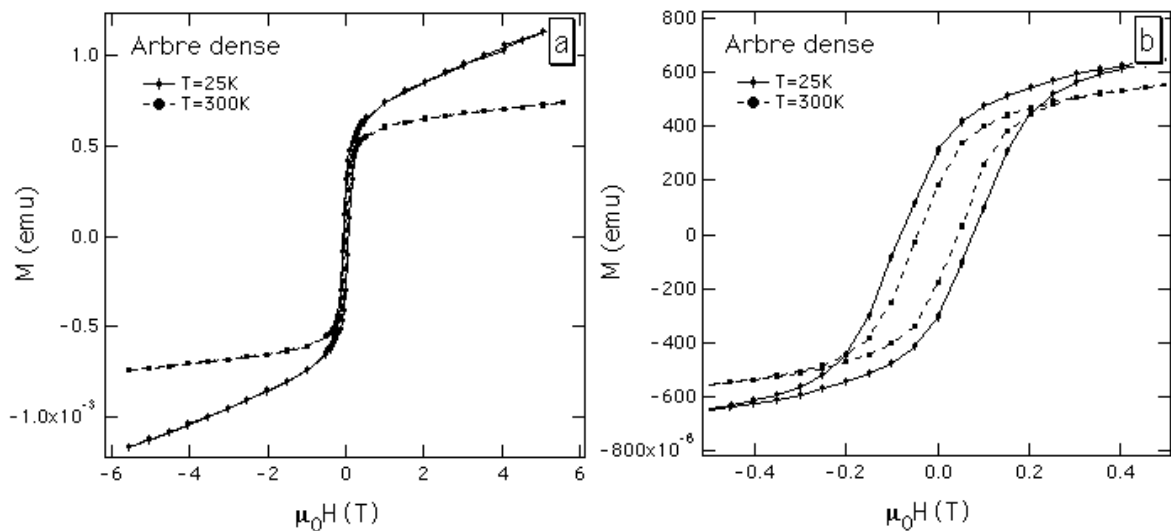


Figure V.3 (a) Cycles d'hystérésis mesurés à 25K (trait continu) et à 300K (trait pointillé), sous champ magnétique appliqué dans le plan de croissance des arborescences, pour un arbre de fer à morphologie dense (b) Agrandissement de la partie centrale de ces cycles.

L'arbre présente une coercivité importante,  $\mu_0H_C$  vaut environ 80 mT à 25 K et 40 mT à 300K. L'aimantation rémanente  $M_r$ , calculée par rapport à l'aimantation spontanée  $M_S$ , est de l'ordre de  $0.6 M_S$  à basses températures et plus petite ou égale à  $0.5 M_S$  à hautes températures. L'aimantation spontanée  $M_S$  a été déterminée à partir d'une analyse quantitative des courbes d'aimantation que nous allons présenter par la suite. Un comportement de ce type, grande coercivité et aimantation rémanente de l'ordre de  $0.6 M_S$ , est typique pour un système de type 'grains fins'. Nous reviendrons sur cette notion de 'grains fins' par la suite. Comme nous allons le voir plus tard, la susceptibilité magnétique en champs supérieurs à 1T présente une légère courbure. Nous n'observons pas de courbure dans la susceptibilité mesurée pour le substrat seul.

Nous avons réalisé également des cycles d'aimantation pour des échantillons provenant des arbres à morphologie rectangulaire, obtenus dans les mêmes conditions que les arbres denses mais sous champ magnétique horizontal appliqué pendant la croissance. Nous présentons sur la figure V.4 deux tels cycles mesurés à 25K et à 300K. Les cycles obtenus montrent les mêmes caractéristiques que ceux des arbres denses obtenus sans champ. Le champ coercitif est à 25K de l'ordre de 150 mT et à 300K d'environ 80 mT. Nous n'observons pas de différences entre les mesures réalisées en appliquant le champ magnétique parallèlement ou perpendiculairement au côté le plus long du rectangle. Nous déduisons alors que la morphologie rectangulaire est, du point de vue magnétique, isotrope dans le plan et que son comportement magnétique est analogue à celui des arbres denses.

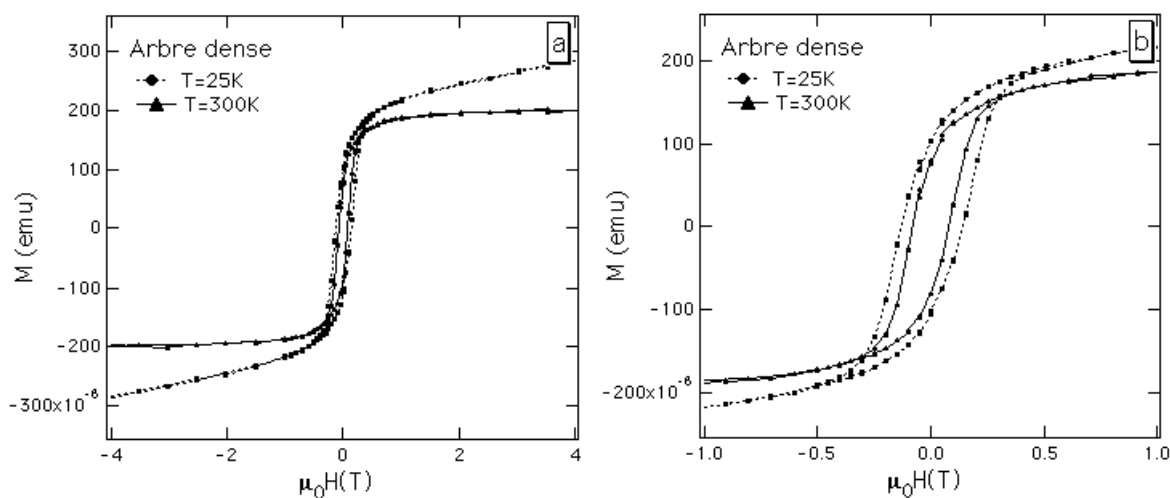


Figure V.4 (a) Cycles d'hystérésis mesurés à 25K (trait pointillé) et à 300K (trait continu), sous champ magnétique appliqué dans le plan de croissance des arborescences, pour un arbre de fer à morphologie rectangulaire (b) Agrandissement de la partie centrale de ces cycles.

Enfin, pour toutes les arborescences denses que nous avons considérées, nous n'observons pas de différence significative entre les mesures réalisées en appliquant le champ magnétique dans le plan de l'arbre et les mesures effectuées en appliquant le champ dans une direction perpendiculaire à ce plan.

### Arbres de fer ramifiés.

En ce qui concerne les arbres ramifiés, nous avons mesuré également des cycles d'aimantation, pour les mêmes températures que dans le cas des arbres denses. Nous présentons sur la figure V.5 deux cycles d'aimantation, un obtenu à 25 K et l'autre à 300K. Nous observons que les arborescences ramifiées présentent une coercivité nettement plus petite que celle des arborescences denses, de l'ordre de 20 mT à 25K. L'aimantation rémanente est également plus faible, de l'ordre de  $M_S/10$ . Ce comportement est proche de celui du fer massif, sans être tout à fait le même. Nous allons présenter plus loin, à titre comparatif, quelques mesures d'aimantation réalisées pour un échantillon de fer massif.

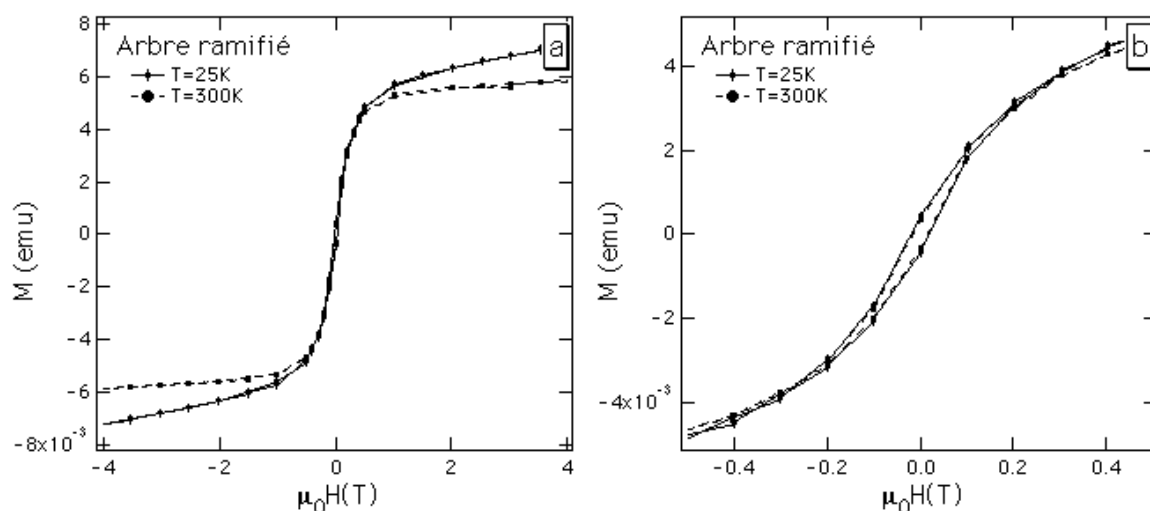


Figure V.5 (a) Cycles d'hystérésis mesuré à 25K (trait continu) et à 300K (trait pointillé), sous champ magnétique appliqué dans le plan de croissance des arborescences, pour un arbre de fer à morphologie ramifiée (b) Agrandissement de la partie centrale de ces cycles.

A la différence des arbres denses, dans le cas des arbres ramifiés, nous observons une anisotropie entre les mesures d'aimantation réalisées en appliquant un champ magnétique parallèle au plan de l'arbre et les mesures effectuées en appliquant le champ magnétique perpendiculairement à ce plan. Nous présentons sur la figure V.6 une comparaison entre deux cycles d'aimantation mesurés en champ parallèle et respectivement perpendiculaire, pour un arbre ramifié, à une température de 100K. Nous observons que l'aimantation sature plus difficilement quand le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de l'arbre. Cette anisotropie s'interprète bien en termes de coefficient de champ démagnétisant.

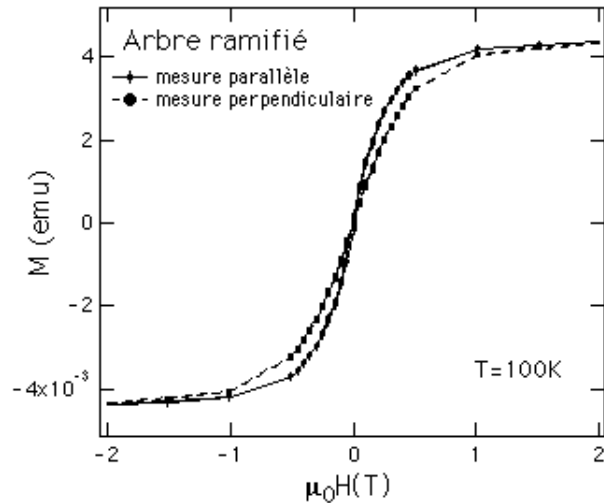


Figure V.6 Cycle d'hystérésis mesuré à 100K, sous champ magnétique appliqué dans le plan de croissance des arborescences (trait continu) et perpendiculairement à ce plan (trait pointillé), pour un arbre de fer à morphologie ramifiée.

### Fer massif.

Nous présentons dans la figure V.7, à titre comparatif, deux cycles d'aimantation mesurés à 25K et à 300K pour un échantillon de fer massif. Nous remarquons une coercivité très faible, d'environ 0.3 mT à 25K, ainsi qu'une variation faible de l'aimantation à saturation entre 25K et 300K.

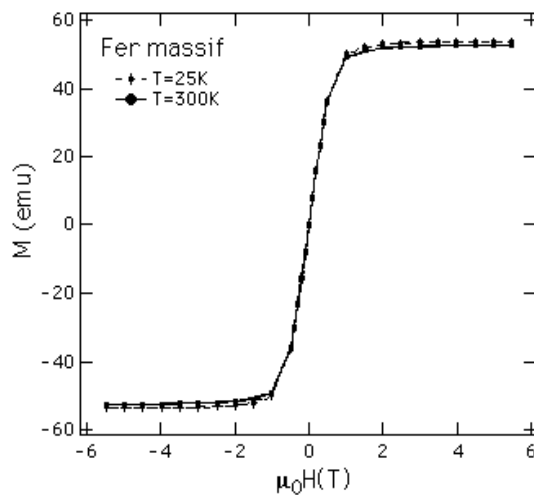


Figure V.7 Cycles d'hystérésis mesurés à 25K (trait pointillé) et à 300K (trait continu) pour un échantillon de fer massif.

## V.2b Hystérésis thermomagnétique

Nous avons effectué également des mesures d'aimantation en température, dans le protocole de mesure connu sous le nom de ZFC-FC (zero field cooled- field cooled). Ce protocole commence par la saturation de l'échantillon dans un champ magnétique de 5.5T à une température de 300K. Le champ est ensuite ramené à 0T, la température étant maintenue à 300K. On mesure alors l'aimantation de l'échantillon pendant le refroidissement sous champ nul jusqu'à 1.5K. A cette température, on applique un champ de mesure donné et on mesure l'aimantation de l'échantillon pendant le réchauffement sous ce champ (protocole ZFC). Ayant atteint 300K l'échantillon est de nouveau refroidi jusqu'à 1.5K. Son aimantation au cours de ce refroidissement est mesurée sous le même champ de mesure (protocole FC).

Nous avons appliqué cette procédure pour deux échantillons, un provenant d'un arbre dense et l'autre provenant d'un arbre ramifié, pour des champs de mesure comparables par rapport aux champs coercitifs correspondants. Les mesures sont présentées seulement à partir d'une température de 25K car pour des températures inférieures des effets supplémentaires, liés à la présence du sel dans l'échantillon, apparaissent.

### **Arbres de fer denses.**

Nous présentons dans la figure V.8 les résultats des mesures effectuées dans ce protocole pour un échantillon provenant d'un arbre dense, pour 3 champs de mesure: 0.05T, 0.1T et 0.15T.

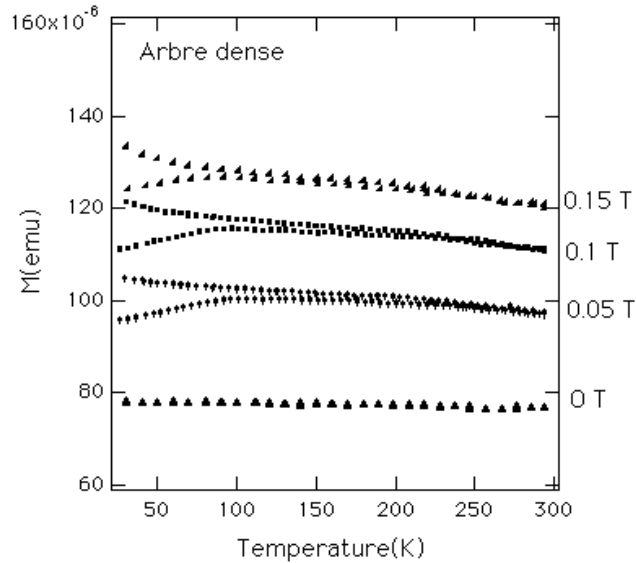


Figure V.8 Variations de l'aimantation mesurées dans le protocole ZFC-FC pour un arbre de fer à morphologie dense, pour des champs de mesure de 0.05T, 0.1T et 0.15T.

Pour les 3 champs de mesure, nous remarquons qu'une hystérésis thermomagnétique apparaît en dessous d'une température  $T_j$ . Cette température  $T_j$  est d'environ 250K pour un champ de mesure de 0.05T et diminue quand le champ magnétique appliqué augmente. Pour chaque champ de mesure, l'aimantation mesurée dans le protocole FC augmente lentement en allant vers les basses températures. L'aimantation mesurée dans le protocole ZFC augmente elle aussi quand le température diminue, mais passe par un maximum étalé à des températures inférieures à  $T_j$ , pour ensuite diminuer avec la diminution de la température.

### Arbres de fer ramifiés.

Le comportement des échantillons provenant des arbres de fer ramifiés est assez différent de celui des arbres denses. Nous présentons dans la figure V.9 les résultats des mesures effectuées dans le même protocole ZFC-FC, pour deux champs de mesure, 0.01T et 0.05T. Pour un champ de mesure de 0.01T nous n'observons pas d'hystérésis thermique, les deux courbes ZFC et FC sont confondues. Pour un champ de mesure de 0.05T, une petite hystérésis thermomagnétique apparaît, en dessous d'une température d'environ 200K. L'aimantation mesurée dans les parties ZFC et FC du protocole de mesure augmente légèrement avec la diminution de la température.

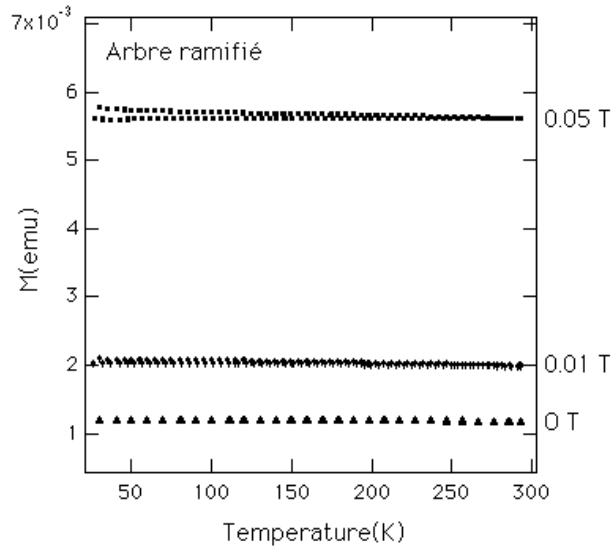


Figure V.9 Variations de l'aimantation mesurées dans le protocole ZFC-FC pour un arbre de fer à morphologie ramifiée, pour des champs de mesure de 0.01T et 0.05T.

## V.3 Arbres de cobalt

En ce qui concerne les arbres de cobalt, nous rappelons que nous avons obtenu également deux types de morphologies, analogues à celles obtenues dans le cas du fer: une morphologie dense, avec de nombreuses branches et une morphologie ramifiée avec des branches plus épaisses, moins nombreuses. Comme pour les arbres de fer, nous avons réalisé des mesures d'aimantation en champ appliqué variable et à différentes températures, pour des arborescences ayant les deux types de morphologie.

### V.3a Isothermes de l'aimantation

#### Arbres de cobalt denses.

Nous présentons sur la figure V.10 deux cycles d'aimantation pour un arbre de cobalt dense, mesurés à 25K et à 300K. Nous observons un comportement similaire à celui des arbres de fer denses, avec une coercivité importante, de l'ordre de 110 mT à 25K et de 60 mT à 300K, ainsi qu'une aimantation rémanente de l'ordre de  $0.4M_S$  à 300K. Ceci rappelle également un comportement de type 'grains fins'.



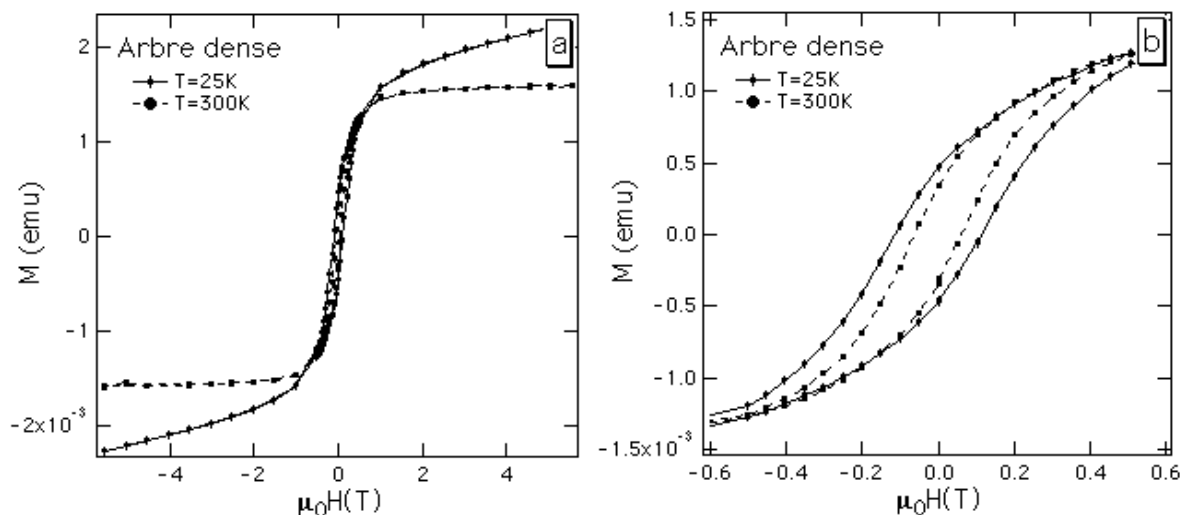


Figure V.10 (a) Cycles d'hystérésis mesuré à 25K (trait continu) et à 300K (trait pointillé), sous champ magnétique appliqué dans le plan de croissance des arborescences, pour un arbre de cobalt à morphologie dense (b) Agrandissement de la partie centrale de ces cycles.

### Arbres de cobalt ramifiés.

Nous présentons sur la figure V.11 deux cycles d'aimantation pour un arbre de cobalt ramifié, mesurés à 25K et à 300K. Nous observons une coercivité d'environ 40 mT à 25K et de 20 mT à 300K, plus petite que celle observée pour les arbres de cobalt denses. D'une manière analogue aux arbres de fer, le comportement magnétique des arbres de cobalt ramifiés est différent de celui des arbres denses, plus proche du comportement du cobalt massif.

Ayant pour l'essentiel focalisé notre intérêt sur les arborescences de fer, nous n'avons pas dans le cas du cobalt réalisé de mesures d'aimantation en appliquant le champ magnétique perpendiculairement au plan des arbres.

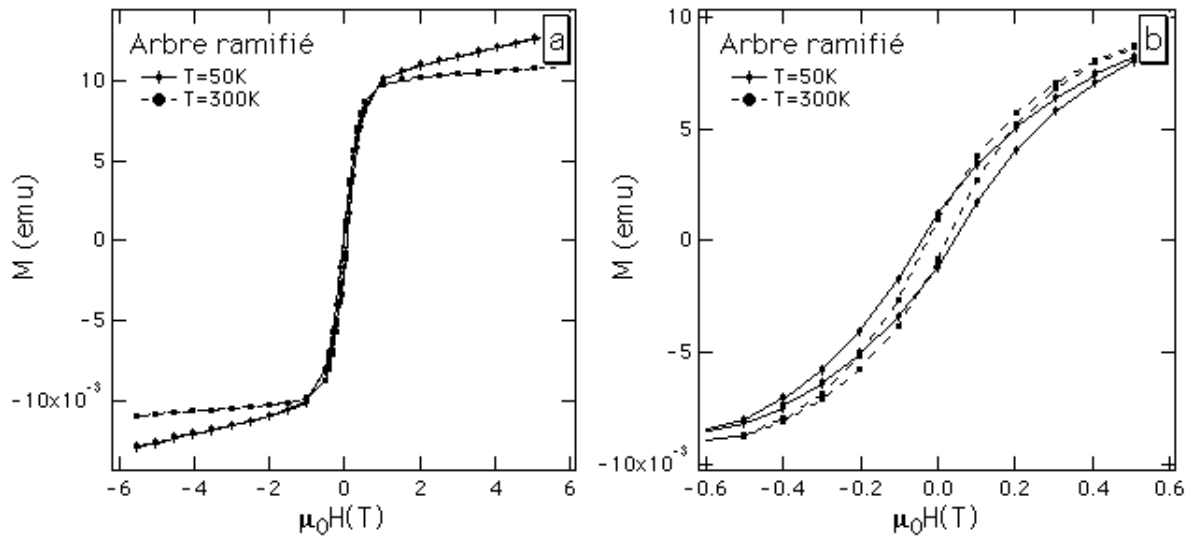


Figure V.11 (a) Cycles d'hystérésis mesuré à 25K (trait continu) et à 300K (trait pointillé), sous champ magnétique appliqué dans le plan de croissance des arborescences, pour un arbre de cobalt à morphologie ramifiée (b) Agrandissement de la partie centrale de ces cycles.

### Cobalt massif.

Comme dans le cas du fer, nous avons réalisé à titre comparatif, des mesures d'aimantation pour un échantillon de cobalt massif. Nous observons sur les cycles d'aimantation présentés dans la figure V.12 une coercivité très faible, de l'ordre du mT, et une variation de l'aimantation à saturation très faible dans l'intervalle de mesure, c'est-à-dire entre 25K et 300K.

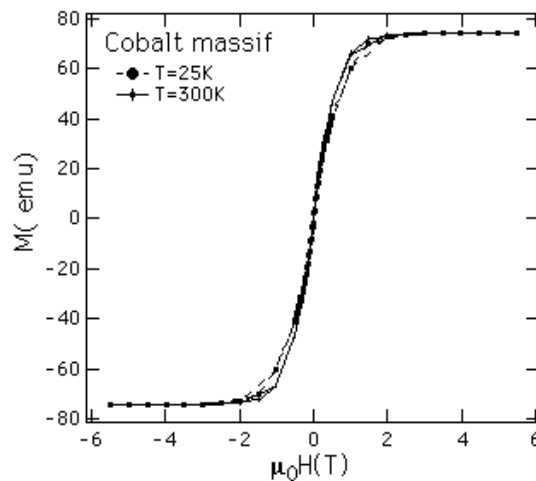


Figure V.12 Cycles d'hystérésis mesurés à 25K (trait pointillé) et à 300K (trait continu) pour un échantillon de cobalt massif.

### V.3b Hystérésis thermomagnétique

Comme dans le cas du fer, nous avons réalisé également des mesures d'aimantation en température, dans le protocole ZFC-FC décrit précédemment. Ces mesures ont été réalisées seulement dans le cas des arbres denses. Nous en présentons les résultats sur la figure V.13.

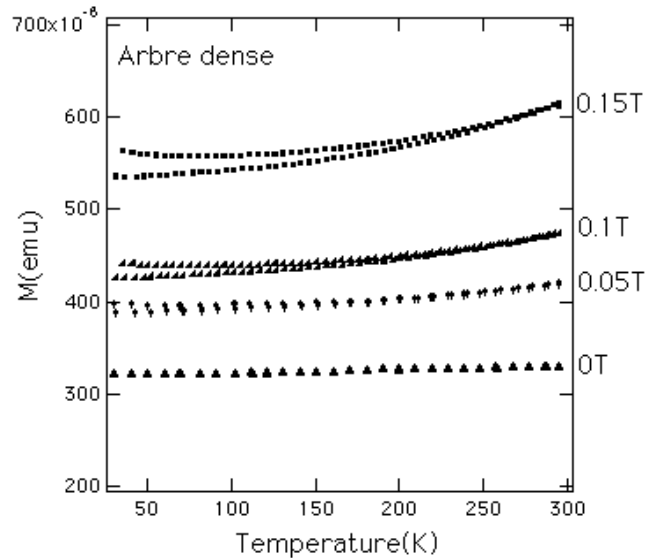


Figure V.13 Variations de l'aimantation mesurées dans le protocole ZFC-FC pour un arbre de cobalt à morphologie dense, pour des champs de mesure de 0.05T, 0.1T et 0.15T.

Comme dans le cas du fer, nous observons l'apparition d'une hystérésis thermomagnétique en dessous d'une température d'environ 150K pour un champ de 0.05T, dépendante de la valeur du champ de mesure. La particularité de ces courbes, par rapport à celles obtenues dans le cas du fer, est que dans le cas du cobalt l'aimantation diminue avec la diminution de la température. De plus, contrairement au cas des arbres de fer denses, la température  $T_i$  de fermeture des cycles, augmente avec la valeur du champ de mesure. Nous n'observons pas de maximum dans la partie ZFC des cycles.

## V.4 Analyse et discussions

Les analyses quantitatives que nous allons présenter dans ce sous chapitre ont été effectuées dans un premier temps seulement dans le cas du fer, à partir des mesures présentées précédemment. Elle pourront être réalisées par la suite aussi dans le cas du cobalt.

A partir des courbes d'aimantation nous pouvons observer que le comportement magnétique des arbres denses de fer à bas champ diffère fondamentalement de celui du fer massif à travers la coercivité observée. Néanmoins, nous avons tenté d'analyser dans une première étape les variations d'aimantation en champs forts d'une manière analogue à celles du fer massif. Dans cette approche, les coercivités observées dans les arborescences pourraient émerger de textures particulières de la microstructure des arbres, comme par exemple des joints des grains spécifiques bloquant d'une manière irréversible les déplacements des parois.

Nous avons constaté que le fer massif présente, dans la gamme 1.5K -300K de température accessible expérimentalement, un comportement caractéristique pour l'essentiel d'ondes de spin libres. Son aimantation en fonction du champ et de la température s'analyse en effet sous la forme:

$$M(H,T) = M(0,T) + \chi(T)H \quad (41)$$

dont l'ajustement aux isothermes de l'aimantation à différentes températures fournit la variation thermique de l'aimantation spontanée  $M(0,T)$  et de la susceptibilité superposée linéaire  $\chi(T)$ . Nous obtenons alors que  $M(0,T)$  varie sous la forme  $M(0,T) = M(0,0)\left(1 - \beta T^{3/2}\right)$  et  $\chi(T)$  très faible varie comme la racine carrée de la température. Nous présentons sur la figure V.14 la variation de l'aimantation spontanée en fonction de  $T^{3/2}$  obtenue à partir des ajustements. La ligne continue représente une droite de pente égale à  $\beta_{\text{Fe massif}} = 4.28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ . Ce paramètre dépend directement des interactions d'échange dans le matériau et est proportionnel à  $T_c^{-3/2}$ . En supposant un magnétisme des spins  $S=1$  en interaction d'échange premiers voisins conduisant à une température d'ordre identique à celle du fer massif, nous calculons  $\beta = 3.79 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ . Cette valeur ne diffère que de 11% de la valeur expérimentale bien que nous ayons ignoré le caractère itinérant du magnétisme du fer.

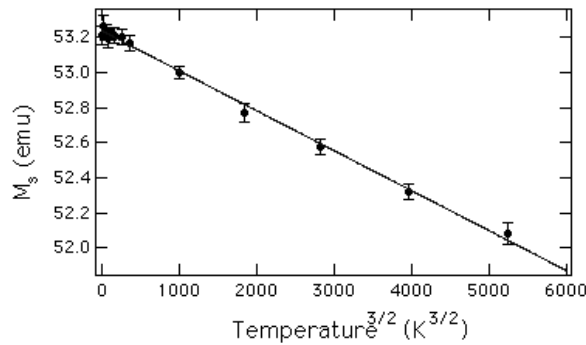


Figure V.14 Variation thermique de l'aimantation spontanée d'un échantillon de fer massif obtenue à partir d'un ajustement des courbes expérimentales avec une loi de type (41). Le trait continu représente une droite de pente égale à  $\beta_{\text{Femassif}} = 4.28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ .

En ce qui concerne les arborescences ramifiées, nous obtenons par ajustement aux courbes expérimentales  $\beta_{\text{Feramif}} \cong \beta_{\text{Femassif}}$ .  $\chi(T)$  n'est dans ce cas pas faible et résulte essentiellement comme nous l'avons vérifié, de la contribution du substrat. Nous avons tenté ensuite la même analyse pour les arbres de fer denses. Il convient ici de souligner que à l'opposé des courbes expérimentales obtenues pour le fer massif et les arbres ramifiés, les isothermes de l'aimantation mesurées sur les arbres denses présentent en fort champ une courbure visible qui n'est pas prise en compte dans l'équation (41). Les ajustements sont alors plus médiocres. Nous présentons néanmoins sur la figure V.15 la variation de l'aimantation spontanée en fonction de  $T^{3/2}$  obtenue à partir d'un ajustement forcé de type (41) aux courbes expérimentales.

Le coefficient  $\beta_{\text{Fedense}}$  obtenu est d'environ  $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ , ce qui correspondrait à une température de Curie de l'ordre de 350K. Nous en déduisons que l'approche définie par l'équation (41) ne permet pas une interprétation satisfaisante des courbes expérimentales mesurées sur les arbres denses.

Une deuxième approche consiste à considérer l'arbre de fer comme un système de grains anisotropes. Nous avons vu précédemment que les arbres denses de fer présentent un comportement de type 'grains fins'. Nous allons rappeler brièvement les caractéristiques d'un tel comportement.

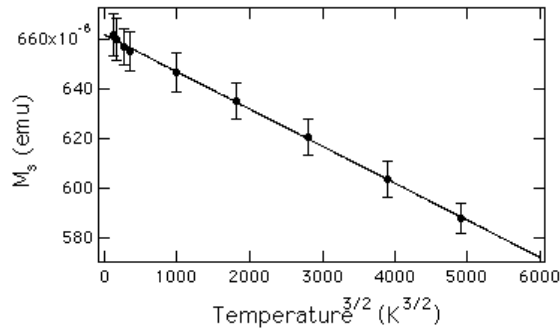


Figure V.15 Variation thermique de l'aimantation spontanée d'une arborescence dense obtenue à partir d'un ajustement des courbes expérimentales avec une loi de type (41). Le trait continu représente une droite de pente égale à  $\beta_{\text{Fedense}} = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ .

En considérant un système de grains monodomaines, à anisotropie uniaxiale, tels que la direction de l'axe d'anisotropie soit distribuée aléatoirement dans l'espace, l'aimantation rémanente du système s'écrit comme:  $M_r = \langle \cos \theta \rangle M_s$ , où  $\langle \cos \theta \rangle$  représente la moyenne des cosinus suivant toutes les orientations possibles des cristallites dans l'espace considéré. Ceci conduit à  $M_r = (2 / \pi)M_s$  dans le cas 2D de grains distribuées aléatoirement dans un plan, et à  $M_r = (1 / 2)M_s$  dans le cas 3D de grains distribués aléatoirement dans l'espace, or nous obtenons pour les arborescences denses une aimantation rémanente  $M_r$  de l'ordre de  $0.6M_s$  à basse température. Comme nous le précisons par la suite, en supposant un retournement uniforme de l'aimantation des grains [Sto48], le champ coercitif  $H_c$  d'un système de grains monodomaines est également important, atteignant des fractions appréciables du champ  $H_a$  d'anisotropie des grains ( $H_c = 0.479H_a$  pour des grains distribués aléatoirement dans l'espace [Her68]). Or nous obtenons des valeurs de  $\mu_0 H_c$  de l'ordre de 100 mT à basse température. Cette valeur est supérieure au champ d'anisotropie magnétocristalline du fer ( $\mu_0 H_a = 53.8 \text{ mT}$ ). Elle correspond au champ coercitif à 0K associé à l'anisotropie de forme d'une assemblée d'ellipsoïdes monodomaines de fer de rapport d'axes de l'ordre de 2.

Une description des arborescences dans cette deuxième approche peut ainsi rendre compte des cycles mesurés à bas champs, mais aussi de la présence d'une courbure des isothermes en champs forts, indiquant une saturation de plus en plus difficile quand le champ augmente. En effet, dans les systèmes de type 'grains fins' on décrit le comportement dans les champs forts par une loi d'approche à la saturation [Ros99]:

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi_0 H \quad (42)$$

Le terme  $b / H^2$  rend compte du fait que en champs forts il n'y a plus de déplacements de parois, et l'aimantation globale ne varie que par des rotations. Le terme  $a / H$  a une origine différente, restée non comprise très longtemps. Il cesse d'être valable dans des champs intenses car il conduirait à un travail infini de l'aimantation. Une interprétation de ce terme a été donnée par Néel [Nee48] en l'attribuant à des effets de défauts au sein des cristallites et surtout aux joints de grains. Enfin le terme  $\chi_0 H$  représente la contribution de susceptibilité linéaire intrinsèque des grains, de même nature que celle du fer massif. Il ne prend de l'importance qu'au voisinage du point Curie ou dans des champs magnétiques très intenses.

Nous avons essayé un ajustement des courbes expérimentales obtenues pour les arbres de fer denses, en champs supérieurs à 1T, avec une loi d'approche à la saturation de type  $a / H$  et/ou  $b / H^2$ . Cet ajustement rend bien compte des points expérimentaux. Cependant, on constate que les variations des coefficients  $a$  et  $b$  ne sont pas celles qu'on peut intuitivement attendre: ils augmentent avec la température indiquant que la courbure des isothermes augmente avec la température. Ceci conduirait paradoxalement à conclure que la saturation est d'autant plus difficile que la température est élevée.

Une augmentation de la courbure des isothermes en champs forts avec la température, suggère plutôt un comportement paramagnétique non linéaire d'objets dont la proportion augmente avec la température, c'est-à-dire de particules superparamagnétiques avec distribution de taille. Ce genre de contribution s'exprime sous la forme:

$$M(H,T) = M_s d \int_0^\infty V L\left(\frac{M_s V H}{k_B T}\right) f(V) dV \quad (43)$$

où  $d$  est la fraction volumique de particules magnétiques (c'est-à-dire le nombre de particules ramené au volume de l'échantillon),  $f(V)$  est la distribution de volumes des particules et  $L(x) = \coth(x) - 1/x$  est la fonction de Langevin.

Une analyse rigoureuse est malheureusement illusoire dans notre cas car nos mesures sont entachées par des contributions parasites associées au substrat. Nous avons donc procédé plus modestement, en affinant les isothermes de l'aimantation de manière phénoménologique, en écrivant que pour chaque température, l'aimantation varie comme une somme de trois termes superposés: un terme lié à l'aimantation  $M_s$  de l'arbre, un terme de susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}$  et un terme de susceptibilité non linéaire  $\chi^{(3)}$ :

$$M(H) = M_s + \chi^{(1)} H + \chi^{(3)} H^3 \quad (44)$$

Un ajustement de ce type rend compte des isothermes de l'aimantation obtenues expérimentalement sous champs supérieurs à 1T pour les arbres de fer denses. Nous présentons dans la figure V.16 les variations thermiques des coefficients obtenus à partir de cet ajustement. Nous observons que l'aimantation à saturation  $M_s$  décroît plus vite en fonction de la température que dans le cas du fer massif (figure V.16a). La susceptibilité linéaire,  $\chi^{(1)}$ , est décrite de manière satisfaisante par la somme d'un terme diamagnétique, constant en température, d'un terme paramagnétique de Curie, en  $1/T$ , et d'un terme paramagnétique de Curie-Weiss, en  $1/(T-\theta)$ , associé à la présence du sulfate de fer dans le substrat. La susceptibilité de troisième ordre,  $\chi^{(3)}$ , est négative, traduisant la courbure des isothermes lorsque le champ augmente. Elle est assez faible mais néanmoins non négligeable.

Cette description phénoménologique peut être interprétée de la façon suivante: la diminution plus rapide de l'aimantation à saturation de l'arborescence en fonction de la température, par rapport au fer massif, peut être expliquée par le fait que des particules de petite taille dans le système, deviennent superparamagnétiques quand la température augmente. Ces particules donnent lieu à une susceptibilité linéaire qui s'ajoute à  $\chi^{(1)}$  mais qui se confond avec les contributions parasites du substrat. Elles se révèlent dans le terme de susceptibilité non linéaire  $\chi^{(3)}$ .

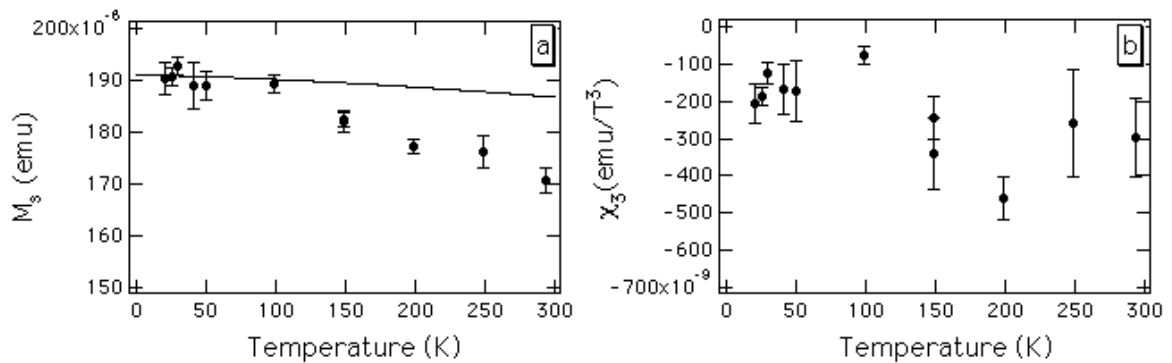


Figure V.16 Variation thermiques de l'aimantation à saturation  $M_s$  d'une arborescence dense comparée à celle du fer massif (trait continu) (a) et variation thermique de la susceptibilité du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  (b).

Au vu des analyses quantitatives qui ont été possibles, nous sommes conduits à envisager que les arbres denses ont un comportement analogue à celui d'une collection de grains magnétiques présentant une distribution de tailles. A basse température le magnétisme de tous les grains est pratiquement bloqué, conduisant à une coercivité en champ faible très



importante. A mesure que la température augmente, les grains magnétiques de petits volumes se débloquent progressivement par activation thermique pour donner lieu à du superparamagnétisme.

Un système de grains présente une coercivité beaucoup plus importante que celle d'un matériau massif si la taille des grains est telle qu'ils soient monodomaines. En effet, le retournement de l'aimantation d'un grain contenant plusieurs domaines magnétiques se produit essentiellement par le déplacement des parois de domaines et les champs nécessaires pour ces déplacements sont petits. Avec un grain monodomaine, le retournement de l'aimantation doit se faire globalement, ce qui nécessite, que le retournement soit homogène ou inhomogène, des champs beaucoup plus grands. Le champ coercitif, défini comme étant le champ sous lequel la collection de grains présente une aimantation nulle, est alors élevé. Ce champ coercitif diminue d'une façon importante quand les dimensions des grains augmentent de façon qu'il ne soient plus monodomaines.

Un grain est monodomaine lorsque l'énergie nécessaire pour introduire une paroi, proportionnelle à la surface, devient supérieure au gain d'énergie magnétostatique, proportionnelle au volume, qu'on réalise par la création de la paroi. Une estimation réalisée dans le cas du fer, conduit pour des grains sphériques, à des tailles de l'ordre de 15 nm. (Cette estimation qui considère des parois d'épaisseur nulle n'est pas réaliste, en particulier car l'épaisseur d'une paroi dans le cas du fer est de l'ordre de 30 nm.) Pour des grains de fer en forme d'ellipsoïde de révolution allongé, de rapport  $c/a=10$  entre le grand axe  $c$  et le petit axe  $a$ , la taille critique correspond à  $2a_c=240$  nm pour un grand axe  $2c_c=2.4 \mu\text{m}$  [Ros99]. Elle est plus importante en raison de l'anisotropie de forme.

A température nulle, la densité d'énergie d'un grain monodomaine sous un champ appliqué  $\vec{H}$  faisant un angle  $\phi$  avec l'axe locale de facile aimantation s'écrit, en supposant que le seul degré de liberté des aimantations est la rotation cohérente:  $f = -MH\cos\theta + k\sin^2(\theta - \phi)$  où  $k$  est la constante d'anisotropie du grain par unité de volume et  $\theta$  l'angle définissant l'orientation du moment par rapport à la direction du champ appliqué. Il est plus commode de considérer la fonction sans dimension  $f/k = -2h\cos\theta + \sin^2(\theta - \phi)$  où  $h = H/H_a$  et  $H_a = 2k/\mu_0 M$  le champ d'anisotropie du grain. Selon la valeur du champ appliqué cette fonction peut présenter un minimum ou deux minima séparés alors par une barrière d'énergie. A cette barrière est associée l'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ: l'aimantation peut rester bloquée par la barrière dans un puits d'énergie même si ce puits n'est pas de plus basse énergie. Il faut prendre en compte 'l'histoire' du système pour décrire un cycle. En convenant de décroître le paramètre champ  $h$

de  $+\infty$  à  $-\infty$  on peut décrire une moitié de cycle d'aimantation pour un grain d'orientation donnée, c'est-à-dire pour un angle  $\phi$  donné. On minimise pour ce faire  $f/k$  en fonction de  $\theta$  pour chaque valeur de  $h$  et on calcule pour le minimum obtenu  $\theta_m$  la quantité  $M \cos \theta_m$  qui est l'aimantation mesurée. En moyennant alors sur les orientations de grains, c'est-à-dire sur  $\phi$  distribué aléatoirement dans le domaine  $-\pi/2 < \phi < \pi/2$  on détermine une moitié de cycle et donc le champ coercitif d'une assemblée de grains.

Un calcul numérique a été effectué conduisant aux cycles représentés sur la figure V.17 pour différentes orientations de grains et le cycle moyenné sur une distribution 2D et 3D d'orientations de grains représenté sur la figure V.18.

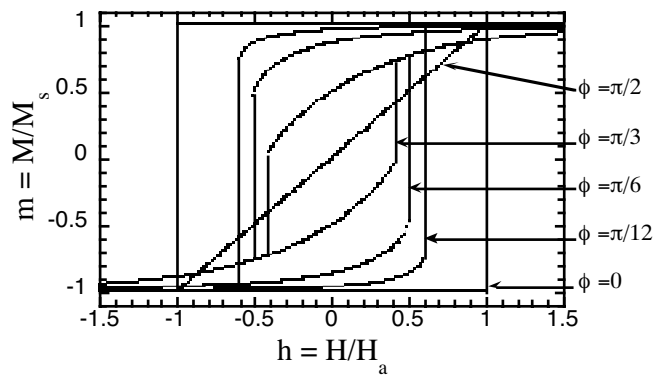


Figure V.17 Cycles d'hystérésis calculés numériquement pour différentes orientations de grains.

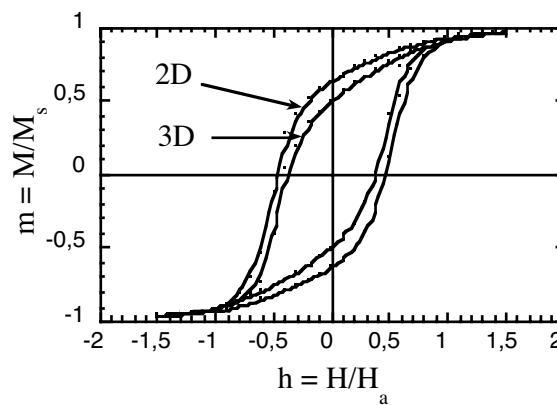


Figure V.18 Cycles d'hystérésis moyennés sur une distribution aléatoire 2D et 3D de grains.

Nous déterminons un champ coercitif  $H_c \approx 0.5H_a$  pour une distribution 2D d'orientations de grains et  $H_c \approx 0.4H_a$  pour une distribution 3D d'orientations de grains. Ces valeurs de champ coercitif sont différentes, mais du même ordre, si les mécanismes de retournement de l'aimantation sont inhomogènes (curling, buckling,...).

A température finie, l'aimantation peut franchir la barrière d'énergie, quand elle existe, séparant les deux minima de la densité d'énergie  $f$ . Ce franchissement s'effectue par activation thermique et se caractérise par un temps caractéristique donné par la loi d'Arrhénius:  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / k_B T)$  où  $\Delta E$  est la hauteur de la barrière d'énergie à franchir et  $\tau_0$  un temps d'essai microscopique qui caractérise le mécanisme de retournement. En raison de cette relaxation, les cycles d'hystérésis à température finie ne dépendent alors plus uniquement du champ mais également de l'échelle de temps de mesure, de la température et du volume du grain, car la barrière  $\Delta E$  à franchir est proportionnelle à ce volume. Ainsi si le volume du grain est suffisamment petit, son aimantation fluctuera sur des temps caractéristiques  $\tau$  plus petits que le temps de mesure. Il en résulte alors que le grain ne présente plus une aimantation 'statique' mais plutôt un comportement magnétique décrit par une loi de Langevin. Ceci définit le superparamagnétisme. A un volume donné, il existe une température, appelée température de blocage, en dessous de laquelle le moment magnétique du grain est figé sur les échelles des temps de mesure.

A titre illustratif nous présentons sur la figure V.19 la variation du champ coercitif attendu à température finie, pour des grains sphériques, en fonction du rayon du grain, extraite de la référence[Her68].

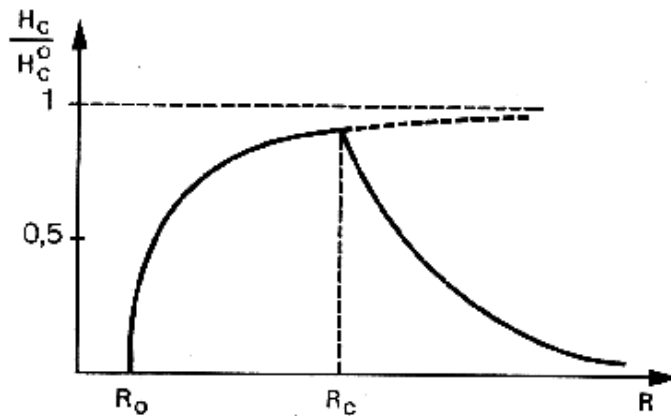


Figure V.19 Variation du champ coercitif à température finie pour des grains sphériques en fonction du rayon du grain extraite de la référence [Her68].

$H_C^0$  est le champ coercitif d'un grain monodomaine de grande dimension. Lorsque  $R$  est inférieur à  $R_0$ , il y a superparamagnétisme et le champ coercitif du système est nul. Quand  $R$  est supérieur à  $R_0$ , mais inférieur à  $R_C$  (le rayon critique en dessous duquel le grain est monodomaine) le champ coercitif augmente, pour atteindre asymptotiquement  $H_C^0$ . Si le rayon augmente encore, le champ coercitif diminue, pour aller rejoindre, à  $R$  suffisamment grands, les valeurs typiques des matériaux massifs.

Une question naturelle à se poser à la suite de nos analyses est celle liée à l'origine de ce que nous appelons 'grains fins' par analogie de comportements magnétiques avec de véritables systèmes de grains fins (tels que les supports d'enregistrement magnétiques). Nous écartons d'emblée tout rôle possible des nucléations de fer de la phase  $\gamma$  observées en diffraction électronique. Ces nucléations sont en proportions trop faibles et il leur est associé un antiferromagnétisme s'ordonnant à 8K. Elles ne pourraient expliquer l'apparition graduelle en température du superparamagnétisme. Comme nous l'avons déjà vu dans les chapitres précédents, les observations en microscopie optique et en TEM, ont montré que les arborescences sont constituées de branches dendritiques de tailles distribuées, pouvant aller du millimètre à la dizaine de nanomètres. Une hypothèse possible est alors que dans le cas des arborescences le rôle des grains fins est joué par les branches dendritiques de petite taille, qui seraient alors monodomaines. Ceci n'est pas absurde car les branches observées en TEM sont monocristallines, de forme allongée, ayant des tailles inférieures aux dimensions critiques calculées pour les grains de fer en forme d'ellipsoïde allongé. Nous avons en effet indiqué qu'un grain ellipsoïdal de fer de petit axe 240 nm et de grande axe  $2.4 \mu\text{m}$  est monodomaine. Ce type d'interprétation nécessite bien sûr une confirmation, en particulier une analyse des distributions des tailles de branches dans les arborescences afin de rendre compte quantitativement des mesures.

Le comportement magnétique des arborescences de fer ramifiées est plus proche de celui du fer massif et donc différent de celui des arborescences denses. Cette différence peut être également comprise à partir de l'hypothèse que nous venons d'émettre, comme provenant d'une présence en moindre nombre dans les arborescences ramifiées de branches de petite taille, contribuant à la coercivité, par rapport au nombre de grosses branches, ayant un comportement proche du massif. Ceci est en bon accord avec les observations en TEM où nous avons remarqué que les petites branches semblent être moins nombreuses dans le cas de la morphologie ramifiée. Cependant, des distributions différentes de taille des grains, avec des grains plus gros pour les arborescences ramifiées, pourraient également expliquer la différence entre les deux comportements.

Dans le cas des arborescences de fer denses, nous avons observé une absence d'anisotropie macroscopique lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan des arborescences. Cette absence d'anisotropie peut sans doute résulter de la distribution des orientations des petites branches dans le plan, qui conduit à un champ démagnétisant aussi important dans le plan que perpendiculairement.

Nous observons un comportement similaire pour les arborescences de fer et de cobalt, avec la même différence de comportement entre les morphologies denses et ramifiées, bien que l'anisotropie magnétocristalline du cobalt est dix fois supérieure à celle du fer. Ceci suggère que c'est bien la morphologie et donc la présence des petites branches qui peut rendre compte, à travers l'anisotropie de forme, des comportements magnétiques observés.

Enfin, les variations de l'aimantation en température mesurées dans le protocole ZFC-FC peuvent également être comprises dans le cadre des interprétations que nous avons effectuées pour les isothermes. L'apparition d'une hystérésis thermomagnétique dans le cas des arborescences de fer denses, à une température dépendant du champ de mesure, à la différence des arborescences ramifiées, montre qu'il existe dans le système de multiples états métastables. Ceci peut avoir plusieurs origines, il suffit qu'il existe dans le système des barrières d'énergie pouvant être franchies avec l'aide de la température.

L'existence des grains superparamagnétiques dans le système, ayant une distribution de températures de blocage, peut constituer une explication possible. A basse température, tous les grains sont bloqués, dans des directions aléatoires et le champ magnétique appliqué, assez faible, ne peut pas changer leurs orientations. En augmentant la température, lorsqu'on arrive à la température de blocage des grains superparamagnétiques, ils ne sont plus figés et le champ magnétique va conduire à une augmentation brusque de l'aimantation. Ceci se traduit par un maximum dans la courbe d'aimantation ZFC. Si les grains superparamagnétiques ont des volumes distribués, et donc des températures de blocage distribuées, le maximum respectif sera étalé en température (en allant des petites températures de blocage aux plus grandes). Lorsqu'on diminue la température sous champ appliqué, les grains superparamagnétiques vont se bloquer aux mêmes températures de blocage mais dans des directions proches de celle du champ appliqué. Ceci conduira alors à un état d'aimantation plus grande à basse température, différent de celui de départ.

Cependant, il existe d'autres explications possibles de l'hystérésis thermomagnétique, liées par exemple à la présence des domaines magnétiques dans le système et donc au franchissement de barrières d'énergie par les parois de domaines, ou à l'existence dans le

système d'un désordre figé, type verre de spin, qui pourrait conduire également à l'existence des états métastables dans le système. Il est clair ici que des mesures de susceptibilité magnétique alternative devraient permettre de mieux appréhender les mécanismes associés à cette hystérésis thermomagnétique.

Dans le cas des arborescences denses de cobalt, l'hystérésis thermomagnétique observée est plus difficile à comprendre. Une diminution similaire de l'aimantation avec la diminution de la température a cependant été déjà observée dans le cas des films minces formés d'empilements compacts de nanocristallites de cobalt de taille moyenne d'environ 30Å [Tho97] mais l'origine de ce comportement nous semble encore obscure.

En résumé, nous observons donc deux comportements magnétiques différentes pour les arborescences de fer comme de cobalt, présentant deux morphologies différentes. Les arbres denses, avec de nombreuses branches, présentent un comportement de type 'grains fins' avec une grande coercivité. Les arbres ramifiés, avec peu de branches, plus épaisses, présentent un comportement plus proche du métal massif, avec une coercivité plus petite. Ces résultats suggèrent que les propriétés magnétiques des arborescences sont fortement liées à leur morphologie et donc à la distribution de branches de tailles différentes présentes dans les arborescences. En allant plus loin, nous pouvons penser que les propriétés magnétiques des arbres sont une caractéristique, une sorte de 'sonde' de la morphologie qu'elles présentent au niveau macroscopique.

# Chapitre VI

## Arborescences adsorbées

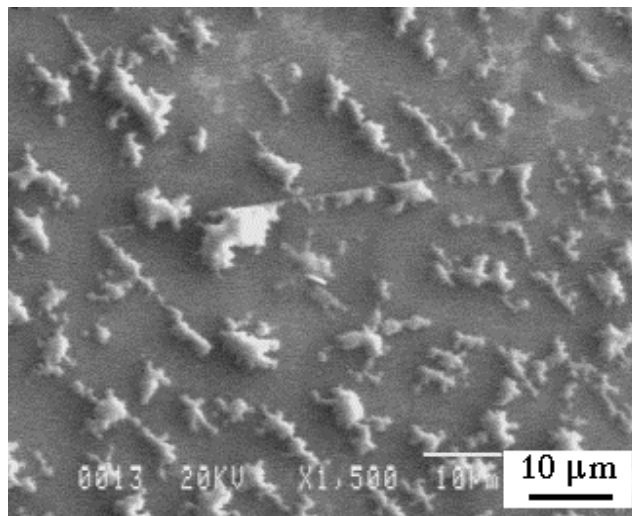
Les arborescences de fer et de cobalt que nous avons étudiées jusqu'à présent sont flottantes dans la solution et en conséquence assez fragiles. Nous avons vu que leur récupération pour des mesures et caractérisations ultérieures pose beaucoup de problèmes. Une technique nouvelle, permettant l'obtention d'arborescences robustes, facilement récupérables, ainsi que davantage bidimensionnelles, a été proposée par Fleury et al [Fle96a] [Fle96b]. Dans cette méthode, la croissance des arborescences se fait sur un substrat, ici une couche fine d'or. Les arborescences s'adsorbent pendant la croissance sur la couche d'or, de cette façon elle sont robustes et ont une épaisseur très petite. Nous avons tenté d'appliquer cette technique lors de notre étude et nous présentons dans ce chapitre les premiers résultats obtenus ainsi que les perspectives que cette technique ouvre pour des études ultérieures.

### VI.1 Présentation de la cellule

La cellule électrolytique utilisée est celle présentée par Fleury et al [Fle96a], [Fle96b]. Nous allons la décrire ici, en précisant les modifications que nous avons apportées pour l'adapter à notre étude.

Pour constituer la cellule 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 une par une 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 une par une du support, qui lui reste immergé dans l'alcool, et on les sèche sous un jet d'argon sec.

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 700 Å et espacées de 2 cm. Entre les deux électrodes on dépose ensuite une couche fine d'or, de 15 à 40 Å d'épaisseur. 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. Elle se présente sous la forme d'un ensemble d'îlots d'or qui ne sont pas en contact entre eux. Nous présentons sur la figure VI.1 l'image en microscopie électronique à balayage d'une telle couche d'or ayant une épaisseur d'environ 40 Å.



*Figure VI.1 Image en microscopie électronique à balayage d'une couche d'or d'environ 40 Å d'épaisseur. La couche n'est pas continue, elle est constituée d'îlots d'or qui ne sont pas en contact entre eux et n'est donc pas conductrice.*

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 100 μm d'épaisseur, on réalise un 'sandwich' comme représenté dans la figure VI.2. 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. En raison de la dissolution de l'anode, on utilise de préférence des feuilles du même métal que celui qu'on désire déposer, afin d'éviter la formation de dépôts mixtes ou même du métal constituant l'anode.



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.

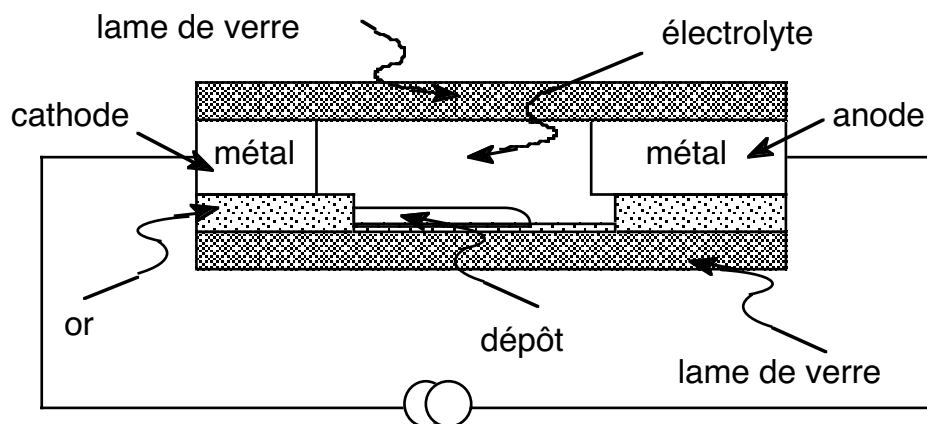


Figure VI.2 Représentation schématique d'une coupe longitudinale de la cellule électrolytique. Les proportions ne sont pas respectées: pour des raisons de clarté, l'épaisseur des lames de métal et de la couche d'or ont été dessinées beaucoup plus agrandies.

La cellule remplie avec l'électrolyte est placée dans une boîte en Plexiglas afin de limiter l'évaporation de la solution. La boîte peut être facilement transportée sous un microscope optique, permettant de cette façon d'observer in situ la croissance. Une acquisition des images peut être réalisée par une camera CCD reliée à un ordinateur. Comme nous l'avons déjà mentionné, en utilisant cette technique, les arborescences s'adsorbent sur la fine couche d'or, ce qui rend leur récupération assez facile après la croissance. Lorsque la croissance est terminée, on peut ouvrir la cellule, laver et sécher l'arborescence sans la détruire et ensuite réaliser diverses mesures et caractérisations. Une croissance adsorbée dure typiquement quelques heures, nettement plus que les croissances flottantes que nous avons présentées dans les chapitre précédents. Ceci rend le phénomène d'évaporation de la solution plus critique que dans les cas des arbres flottants.

Nous avons également réalisé une version circulaire de la cellule. Dans ce cas, les lames de verre constituant la cellule sont circulaires de diamètre 3 cm (ou 4.5 cm), les électrodes déposées en or sont également circulaires: la cathode a un diamètre de 6 mm et l'anode un diamètre intérieur de 2.5 cm (ou 4 cm). Un disque de diamètre 4 mm et un anneau de diamètre intérieur 2 cm (3.5 cm) ont été coupés par électroérosion à partir d'une feuille métallique d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$ . Ils servent à définir l'épaisseur de la cellule ainsi qu'à réaliser les contacts électriques au niveau des électrodes en or. 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. La lame de verre supérieure (celle sans dépôt d'or) est percée de 3 trous de diamètres entre 0.5 mm et 1 mm, en utilisant une machine à ultrasons: un trou central sert pour amener un fil électrique en contact avec la cathode tandis que les deux autres, symétriques par rapport au centre, sont nécessaires pour introduire l'électrolyte dans la cellule. Ces deux trous sont réalisés assez loin de la cathode, afin de ne pas perturber la croissance.

## VI.2 Premiers résultats

Les premiers essais ont été réalisés dans des cellules en géométrie à électrodes parallèles, plus faciles à manipuler. Nous avons commencé avec le fer, en utilisant comme électrolyte des solutions aqueuses de sulfate de fer  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ , avec des concentrations entre  $2 \cdot 10^{-2}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  mole/l. Nous avons appliqué un courant constant, entre 10 et  $40 \mu\text{A}$  pour les concentrations faibles et entre 30 et  $400 \mu\text{A}$  pour les concentrations élevées. Dans ce cas, la croissance se faisant dans une cellule fermée, le dégagement d'hydrogène limite encore davantage la gamme des conditions permettant l'obtention d'arbres de fer. Ainsi, nous avons réussi à obtenir des arborescences pour une concentration de la solution de 0.1 mole/l et en appliquant des courants d'environ  $50\text{-}70 \mu\text{A}$ . Nous présentons sur la figure VI.3 un exemple d'arbre de fer obtenu dans ces conditions (concentration 0.1 mole/l, courant  $50 \mu\text{A}$ , épaisseur de la cellule de  $100 \mu\text{m}$ ). Les images que nous présentons ici ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les arbres de fer obtenus sont assez jolis, sur l'image VI.3 nous pouvons deviner des branches jusqu'à des échelles assez petites. Nous observons aussi de nombreux points noirs, sans pouvoir comprendre tout de suite leur origine. Sur la figure VI.4a nous présentons un agrandissement de la zone définie par un rectangle dans la figure VI.3. Nous pouvons voir que les points noirs sont des trous dans l'arbre, créés par des bulles d'hydrogène formées pendant la croissance. Cette formation des bulles d'hydrogène ne gêne pas la croissance à l'échelle macroscopique, elle la bloque seulement au niveau local, dans les endroits où les bulles se forment.

Un deuxième agrandissement de l'arbre, montrant le bout d'une branche, est présenté sur la figure VI.4b. Nous pouvons voir que, à la différence des arborescences flottantes, les arborescences adsorbées obtenues dans les conditions que nous avons précisées, ont des branches constituées de grains qui semblent sphériques et accolés. La taille de ces grains semble être inférieure à  $0.1 \mu\text{m}$ . A partir des images MEB nous pouvons remarquer également que les arborescences adsorbées obtenues jusqu'à présent ne sont pas ramifiées jusqu'à l'échelle des grains: le caractère ramifié se perd à une échelle plus grande, de l'ordre du micromètre.

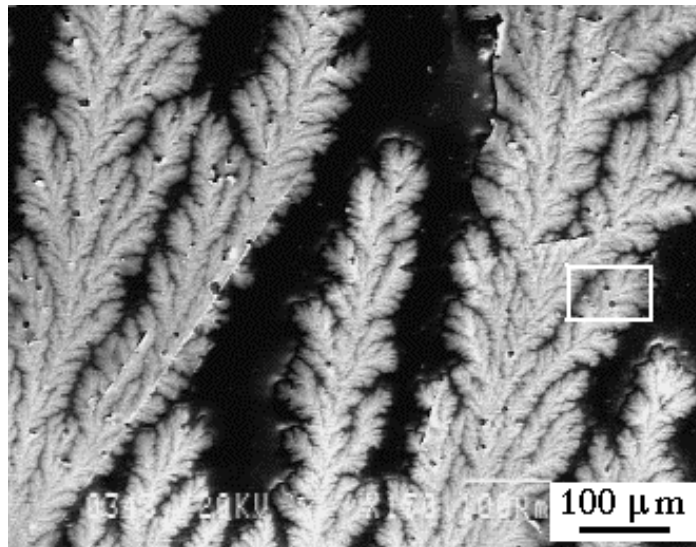


Figure VI.3 Image en microscopie électronique à balayage d'un arbre adsorbé de fer (concentration 0.1 mole/l, courant 50  $\mu$ A, épaisseur de la cellule de 100  $\mu$ m)

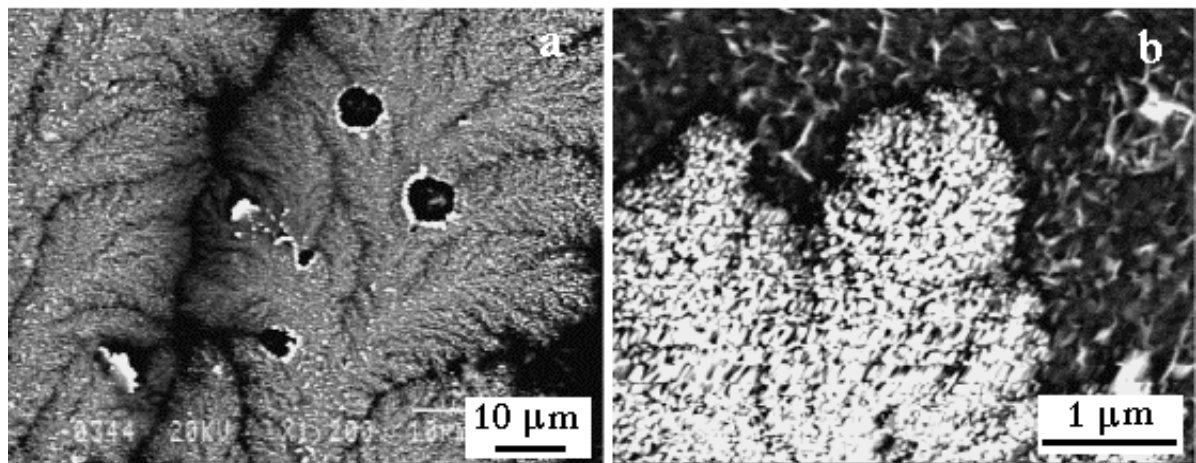


Figure VI.4 Images en microscopie électronique à balayage montrant l'agrandissement de l'arbre présenté sur l'image VI.3: a. la zone entourée par le cadre rectangulaire et b. le bout d'une branche.

Afin d'expliquer ce type d'arborescence, constituée de grains au niveau microscopique, Fleury [Fle97] a proposé un modèle de nucléation-croissance oscillant: la croissance n'est pas une conséquence d'une instabilité de Mullins-Sekerka mais plutôt d'un processus de nucléation aléatoire de grains qui ne survient qu'à fort champ électrique. Chaque nucléation est suivie d'une phase de grossissement du grain pendant laquelle aucune autre nucléation n'est possible dans le voisinage immédiat du grain. Un des résultats du modèle de Chazalviel

[Cha90], décrit dans le premier chapitre, était la formation d'une couche de charge d'espace en avant du dépôt, conduisant à l'existence d'un champ électrique très intense dans cette région de la cellule. A partir de ce résultat, Fleury suppose qu'il existe un champ électrique critique  $E^*$  de surface, nécessaire pour la nucléation d'un nouveau grain dans le dépôt. Ainsi, quand le champ électrique de surface atteint une valeur égale à  $E^*$ , un grain est nucléé et il envahit rapidement la zone de charge d'espace. Le champ électrique de surface diminue alors brusquement et une nouvelle nucléation devient impossible. Au fur et à mesure que le grain croît, sa vitesse de croissance radiale diminue car sa surface augmente, jusqu'à devenir inférieure à la vitesse de fuite des anions. Pendant ce temps, la couche de charge d'espace se reconstitue progressivement et le champ électrique de surface reaugmente. Quand il atteint la valeur  $E^*$ , un nouveau grain est nucléé et le processus se répète. Au niveau macroscopique, la vitesse moyenne d'avancement du dépôt est égale, conformément au modèle de Chazalviel, à la vitesse de fuite des anions. On a alors nécessairement  $\mu_a E_0 = R_{\text{grain}} / T$  où  $R_{\text{grain}}$  est le rayon du grain,  $\mu_a$  la mobilité des anions,  $E_0$  le champ électrique dans la cellule et  $T$  est la période des processus oscillants de nucléation-croissance. Ce temps  $T$  est le temps nécessaire pour la reconstitution de la zone de charge d'espace mais aussi le temps nécessaire aux anions pour évacuer la zone occupée par le grain qui vient de se former. Connaissant le champ critique  $E^*$ , la concentration de la solution et le champ électrique  $E_0$  dans la cellule, il est possible de déterminer le rayon des grains, la fréquence des nucléations ainsi que le nombre des grains formés.

Pour modifier la morphologie du dépôt, afin d'obtenir des arbres ramifiés jusqu'à des échelles très petites, voire celle des grains, il faudrait pouvoir changer les conditions de croissance. Ceci n'a pas été possible, toujours à cause du dégagement d'hydrogène qui empêche la formation du dépôt. Pour éviter ce problème il faudrait changer de solvant et travailler avec des solutions non aqueuses. Ceci rend la manipulation plus complexe car il faut travailler sous boîte à gants et utiliser des sels anhydres. Nous avons mis en application cette possibilité, en la rendant un peu moins complexe de la façon suivante. Les boîtes en Plexiglas conçues pour renfermer la cellule afin de limiter l'évaporation de la solution, ont été réalisées étanches. Pour réaliser une croissance, nous commençons par assembler la cellule hors boîte à gants (sa réalisation avec les gros gants de la boîte serait quasi impossible). La cellule est ensuite remplie dans la boîte à gants avec l'électrolyte, préparé lui aussi sous atmosphère contrôlée. On enferme ensuite la cellule dans la boîte étanche en Plexiglas. Elle est alors prête pour une croissance, hors boîte à gants. En travaillant de cette façon nous évitons l'oxydation du dépôt, car une fois la croissance terminée, nous pouvons ouvrir la cellule dans la boîte à gants et placer l'échantillon dans une boîte étanche, sous atmosphère contrôlée. Pour ce type

de croissance nous avons pensé à deux solvants non aqueux: l'acetonitrile et le propylène carbonate (PC), le deuxième étant un solvant organique. Nous n'avons essayé pour l'instant que l'acetonitrile, mais nous n'avons pas réussi à obtenir d'arborescences. L'acetonitrile présente en effet l'inconvénient de s'évaporer très vite, avant même le début de la croissance. Une solution serait peut-être d'isoler complètement l'électrolyte du milieu extérieur au moyen d'une colle étanche appliquée sur tous les bords de la cellule ou bien d'alimenter continûment la cellule en électrolyte. En ce qui concerne le propylène carbonate comme solvant, les essais restent à réaliser.

Nous avons réalisé quelques mesures d'aimantation sur un arbre adsorbé obtenu à partir d'une solution aqueuse de sulfate de fer (concentration 0.1 mole/l, courant 50  $\mu$ A, épaisseur de la cellule de 100  $\mu$ m). Comme dans le cas des arbres flottants, les mesures ont été faites en utilisant le magnétomètre à SQUID du laboratoire. Nous avons mesuré l'aimantation de l'arbre en fonction du champ, entre 1.5K et 300K. Le champ est appliqué parallèlement ou perpendiculairement au plan de l'arbre. Nous présentons sur la figure VI.5 un cycle d'aimantation mesuré en appliquant le champ magnétique parallèlement au plan de l'arbre, pour une température de 30 K.

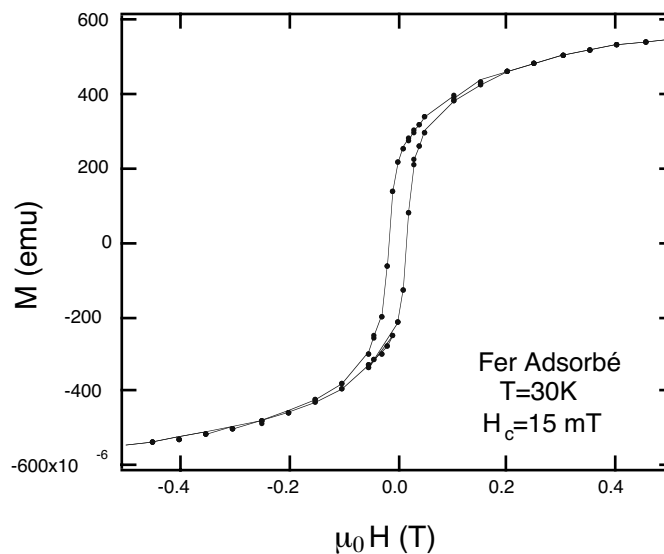


Figure VI.5 Cycle d'aimantation à 30 K pour un arbre de fer adsorbé (concentration 0.1 mole/l, courant 50  $\mu$ A, épaisseur de la cellule de 100  $\mu$ m). La ligne entre les points est un guide pour les yeux.

A cette température l'arbre adsorbé mesuré présente une coercivité d'environ 15 mT, environ dix fois plus petite que celle mesurée pour les arbres flottants denses. Les mesures

sont dans ce cas beaucoup plus propres: grâce à la récupération plus facile des arbres nous n'avons plus les contributions superposées du sel et du vernis. Il reste quand même la contribution du substrat en verre, d'où la présence d'une pente négative en champs forts.

Une comparaison entre deux cycles d'aimantation, réalisés en appliquant le champ respectivement suivant une direction parallèle et perpendiculaire au plan de l'arbre, est représentée sur la figure VI.6. Nous observons que l'aimantation se sature plus difficilement quand le champ est appliqué perpendiculairement au plan de l'arbre. Cette différence entre les deux mesures peut être interprétée comme provenant d'une anisotropie de forme, reflétant le caractère bidimensionnel des arborescences adsorbées.

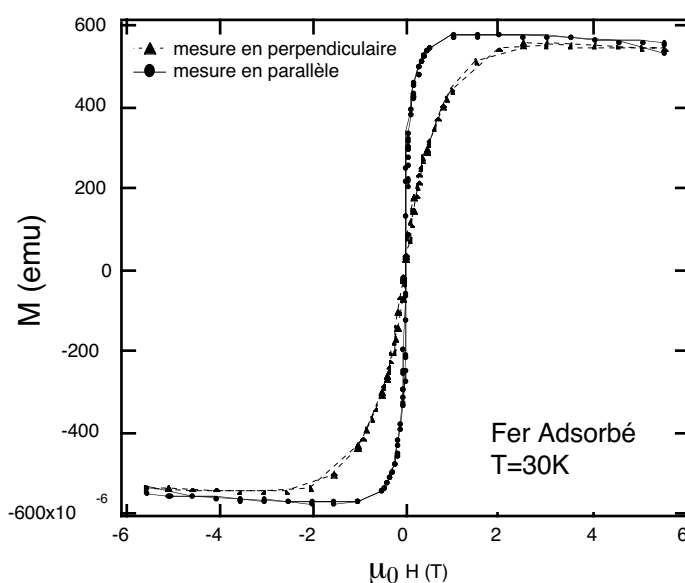


Figure VI.6 Cycles d'aimantation à 30K en champ parallèle (trait continu) et perpendiculaire au plan de l'arbre (trait pointillé) pour un arbre de fer adsorbé (concentration 0.1 mole/l, courant 50  $\mu$ A, épaisseur de la cellule de 100  $\mu$ m).

Ces mesures sont préliminaires: les résultats que nous avons présentés concernent un seul arbre de fer adsorbé. Ces mesures montrent néanmoins un comportement magnétique différent de celui des arbres flottants, qu'il convient de relier à la différence entre les morphologies observées au niveau macroscopique et microscopique: des branches formées par des grains sphériques dans le cas des arbres adsorbés et des branches dendritiques ayant une forme allongée dans le cas des arbres flottants. Ces résultats montrent encore une fois que les propriétés magnétiques des arborescences sont fortement liées à leur morphologie. Ils viennent renforcer l'idée que le magnétisme des arborescences, via les mesures d'aimantation, représente un moyen intéressant d'investigation de ces morphologies.

Cette nouvelle technique permettant l'obtention des arborescences adsorbées magnétiques que nous avons commencée, présente de nombreuses perspectives pour des études futures. En utilisant des solvants non aqueux, nous espérons pouvoir étudier des arborescences d'autres métaux magnétiques, comme par exemple le Gd, Mn, Cr etc. Comme dans le cas des arborescences flottantes, l'application d'un champ magnétique pendant la croissance est susceptible de générer des changements de morphologie intéressants. L'étude de tels effets, comparés aux effets observés dans le cas des arbres flottants, pourrait aider à une meilleure compréhension des mécanismes en jeu. Nous comptons développer ensuite, en parallèle avec l'étude des morphologies obtenues, une étude plus approfondie des propriétés magnétiques des arborescences. Des techniques nouvelles permettant une caractérisation plus locale (au niveau des branches) du magnétisme des arborescences peuvent être envisagées (l'utilisation des micro- SQUIDS ou des expériences de micro- dichroïsme de RX en utilisant une source de radiation synchrotron).

# Conclusion et perspectives

Ce travail a concerné l'étude d'arborescences magnétiques pseudo-bidimensionnelles obtenues par électrodéposition. Jusqu'à présent nous avons réussi à obtenir des croissances arborescentes avec deux métaux magnétiques: le fer et le cobalt. En fonction de la concentration initiale de la solution (et éventuellement de la tension appliquée), nous avons obtenu seulement deux types de morphologie macroscopique: une morphologie dense, isotrope, avec de nombreuses branches pour des concentrations faibles et une morphologie ramifiée, avec des branches plus épaisses et moins nombreuses, pour des concentrations élevées. Les observations en microscopie optique pendant la croissance ont montré que la morphologie dense est constituée à l'échelle microscopique de branches dendritiques désorientées les unes par rapport aux autres.

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet d'un champ magnétique sur la croissance des arborescences. En champ appliqué perpendiculaire au plan de croissance, les effets de champ observés au niveau macroscopique sont différents de ceux obtenus pour les métaux non magnétiques: les morphologies observés ne spiralent pas. Néanmoins la morphologie est modifiée et cette modification dépend de la concentration initiale. La morphologie obtenue en champ vertical pour les faibles concentrations consiste en des branches filiformes et peu ramifiées tandis que celle obtenue pour les fortes concentrations consiste en des branches plus épaisses, moins nombreuses et plus ramifiées. En champ appliqué parallèle au plan de croissance, pour des concentrations élevées, on obtient une morphologie allongée dans la direction du champ. Dans le cas du fer, pour des concentrations faibles, l'effet du champ sur la croissance est spectaculaire: la morphologie circulaire en l'absence du champ devient rectangulaire sous champ. Ce changement s'explique par une sélection de la direction de croissance des branches, résultant des interactions dipolaires entre les branches aimantées et des branches avec le champ.

Les dépôts obtenus en réalisant des croissances avec ou sans champ magnétique ont été caractérisés en Microscopie Electronique à Transmission (TEM). A l'échelle du TEM, les branches des arborescences de fer et de cobalt sont des dendrites monocristallines. Pour le fer et pour le cobalt nous observons à l'intérieur de la matrice principale constituant ces



monocristaux, des nucléations de domaines submicroniques d'une phase minoritaire. Dans le cas du fer la phase principale est la phase  $\alpha$  (structure cubique centrée) avec des inclusions de la phase  $\gamma$  (structure cubique faces centrées) et dans le cas du cobalt la phase principale est celle hexagonale compacte avec des inclusions de la phase cubique faces centrées.

Nous n'observons pas de différence, à l'échelle du TEM, entre les branches obtenues sans champ magnétique et celles obtenues en champ appliqué parallèlement au plan de croissance. En champ vertical par contre, nous observons un effet au niveau de la structure cristallographique: une distorsion de la maille cubique dans le cas du fer et un basculement de l'axe  $\bar{c}$  de la maille hexagonale dans le cas du cobalt. Dans les deux cas, champ parallèle et champ perpendiculaire, nos observations suggèrent que les interactions dipolaires, qui sont probablement à l'origine des effets de champ observés, se manifestent à une échelle intermédiaire entre l'échelle TEM et l'échelle 'microscopie optique'.

Le deuxième objectif de ce travail a été l'étude des propriétés magnétiques des arborescences obtenues. Nous observons une différence de comportement magnétique entre les arborescences denses et celles ramifiées. Les arborescences denses présentent un comportement proche de celui de type 'grains fins' tandis que les arborescences ramifiées ont un comportement plus proche de celui du matériau massif. Le comportement type 'grains fins', ainsi que la différence de comportement entre les deux types de morphologies, peuvent être compris en considérant les arborescences comme une collection de branches (les 'grains') de tailles différentes allant du nanomètre jusqu'au millimètre.

Enfin, nous avons abordé une nouvelle technique consistant à déposer une couche d'or de quelques Å sur une des lames de verre de la cellule, permettant l'obtention d'arborescences adsorbées. De cette façon elles sont plus bidimensionnelles, plus robustes et donc plus facilement récupérables, permettant ainsi des mesures plus détaillées une fois la croissance finie. Quelques dépôts préliminaires de fer ont été obtenus montrant une structure microscopique ainsi qu'un comportement magnétique différents de ceux observés pour les arborescences flottantes obtenues avec l'ancienne méthode.

A la suite de cette étude concernant les arborescences magnétiques un certain nombre de questions restent ouvertes et nécessitent d'être approfondies. Tout d'abord, concernant les effets de champ magnétique sur la croissance, une meilleure compréhension des mécanismes à travers lesquels les interactions dipolaires conduisent aux changements de morphologie observés est nécessaire. Des calculs numériques de la structure magnétique d'une dendrite pourraient permettre la modélisation des interactions magnétiques entre deux ou même

plusieurs branches dendritiques. Ces calculs pourront éventuellement être comparés avec les distributions de l'aimantation dans les arbres que nous espérons obtenir par des mesures de micro XMCD *in situ*. Nous comptons également effectuer des expériences de micro imagerie et micro diffraction de RX en utilisant une source de radiation synchrotron. Elles pourraient permettre une meilleure caractérisation des arborescences, du point de vue morphologie et structure cristalline, à une échelle intermédiaire entre l'échelle TEM et l'échelle 'microscopie optique'.

Un deuxième point à approfondir concerne les propriétés magnétiques des arborescences. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour une meilleure caractérisation magnétique des dépôts. Il faudrait trouver le moyen de s'affranchir des contributions parasites du sel, vernis, verre ... afin d'avoir des mesures plus propres et plus facilement analysables. Ici également des calculs numériques de la structure magnétique d'une dendrite semblent utiles. Ils pourraient permettre le calcul des cycles d'aimantation pour des arborescences constituées de telles dendrites avec distribution d'orientation et de taille. Des mesures plus locales, d'une ou quelques branches, en utilisant par exemple des micro-SQUIDS sont également à envisager afin de répondre à la question concernant la nature des 'grains' conduisant à un comportement de type 'grains fins'. Enfin, l'existence de grains superparamagnétiques, associés aux branches de taille nanométrique dans les arborescences, doit être confirmée.

Les expériences de croissance-dissolution des arborescences que nous avons commencées méritent d'être poursuivies, principalement pour étudier la dissolution des dépôts obtenus sous champ magnétique. Une question du type 'quel est l'effet du champ magnétique sur l'irréversibilité de ce processus croissance-dissolution?' pourrait avoir des implications sur les études relatives au recyclage des batteries électriques. Les expériences effectuées en appliquant une tension alternative méritent elles aussi d'être approfondies et pourraient permettre de sonder, d'une manière résonante, les diverses échelles présentes dans les arborescences.

Nous persévérons dans nos tentatives de faire croître des arborescences à base d'autres métaux magnétiques, en utilisant des solutions plus complexes et même à base de solvants non aqueux. Le même type d'étude, effectuée avec d'autres métaux magnétiques présentant des comportements magnétiques différents, pourrait apporter des informations complémentaires sur le rôle de l'anisotropie, de la symétrie cristalline, et même donner lieu à d'autres effets originaux. Dans le même ordre d'idées il serait extrêmement intéressant de générer des arborescences antiferromagnétiques.

L'étude des arborescences magnétiques adsorbées ouvre également des perspectives très intéressantes. La croissance au niveau microscopique semble être différente de celle des arborescences flottantes, pouvant conduire à des effets de champ magnétique sur la croissance différents de ceux observés jusqu'à présent. Nous avons vu également que les arborescences adsorbées de fer obtenues ont des propriétés magnétiques différentes de celles des arborescences flottantes. Leur étude permettrait donc d'approfondir le lien morphologie-propriétés magnétiques. De plus, en réalisant des croissances à partir de solvants non aqueux, sous boîte à gants, nous pouvons espérer obtenir et étudier des dépôts de différents métaux magnétiques.

Enfin, d'une manière plus générale, introduire le magnétisme dans d'autres expériences conduisant à des croissances arborescentes comme la digitation visqueuse (en utilisant un ferrofluide) ou la formation des colonies de bactéries (en utilisant des bactéries magnétiques: *Aquaspirillum magnétotacticum*) nous semble très intéressant. Des effets de champ magnétique très originaux peuvent raisonnablement être attendus.

# References

- [Arc17] D'Arcy Thompson, *On Growth and Form*, Cambridge University Press, 1917, nouvelle edition 1942
- [Arg93] Argoul, F., A. Kuhn, J. Electroanal. Chem. 359 (1993) 81
- [Arg96] Argoul, F., E. Freysz, A. Kuhn, C. Léger, and L. Potin, Phys. Rev. E 53 (1996) 1777
- [Arn90] Arneodo, A., F. Argoul, Y. Couder et M. Rabaud dans *Growth and Form, Nonlinear Aspects* eds. M. Ben Amar, P. Pelcé et P. Tabeling (Plenum, New York 1990)
- [Aus95] Ausloos, M., N. Vandewalle, R. Cloots, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 140-144 (1995) 2185
- [Awa76] Awakura, Y., Y. Takenaka, and Y. Kondo, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 789
- [Bar94] Barkey, D.P., D. Watt, Z. Liu, and S. Raber, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1206
- [Ben83] Ben-Jacob, E., N. Goldenfeld, J.S. Langer and G. Schon, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1930
- [Ben85] Ben-Jacob, E., R. Godbey, N.D. Goldenfeld, J. Koplik, H. Levine, T. Mueller and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1315
- [Ben86] Ben-Jacob, E., P. Garik, N.D. Goldenfeld and Y. Lareah, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 1903
- [Ben88] Ben-Jacob, E., P. Garik, T. Mueller and D. Grier, *Phys. Rev.A*38 (1988) 1370
- [Ben90] Ben-Jacob, E., P. Garik, *Nature* 343 (1990) 523
- [Ben92] Ben-Jacob, E., H. Shmueli, O. Shochet and A. Tenenbaum, *Physica A* 187 (1992) 378

- [Bod99] Bodea, S., L. Vignon, R. Ballou and P. Molho, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2612
- [Boh68] Bohm, U., N. Ibl, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 891
- [Bra84] Brady, R.M., and R.C. Ball, *Nature* 309 (1984) 225
- [Car92] Caroli, B., C. Caroli, B. Roulet, in *Solids Far From Equilibrium* edited by C. Godrèche, Cambridge University Press 1992, p.155
- [Cas90] Caserta, F., H.E. Stanley, W.D. Eldred, G. Daccord, R.E. Hausman and J. Nittmann, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 95
- [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
- [Coe99] Coey, J.M.D., G. Hinds, and M.E.G. Lyons, *Europhys. Lett.* 47 (1999) 267
- [Deg86] Degregoria, A.J., and L.W. Schwartz, *J. Fluid Mech.* 164 (1986) 383
- [Ede61] Eden, M., *Proceedings of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematics, Statistics and Probability*, edited by F. NEYMAN, Vol IV, University of California Press, Berkeley 1961, p223
- [Fah83] Fahidy, T.Z., *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 553
- [Fer90] Fernández, J.F., and J.M. Albarrán, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 2133
- [Fle91a] Fleury, V., M. Rosso, J.N. Chazalviel and B; Sapoval, *Phys. Rev.* 44A (1991) 6693
- [Fle91b] Fleury, V., M. Rosso, and J.N. Chazalviel, *Phys. Rev.* 43A (1991) 6908
- [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
- [Fuj89] Fujikawa, H., and M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 58 (1989) 3875
- [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] Garcia-Ruiz, J.M., and F. Otálora, *Physica A* 178 (1991) 415
- [Gli76] Glicksman, M.E., R.J. Shaefer, and J.D. Ayers, *Metall. Trans. A7* (1976) 1747
- [Gli93] Glicksman, M.E., S.P. Marsh, in *Handbook of Crystal Growth*, edited by D.T.J. Hurle, 1993 North-Holland, Vol. 1b, p. 1075 et les references citées par ce papier
- [Gri86] Grier, D., E. Ben-Jacob, R. Clarke and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1260
- [Gri93] Grier, D., and D. Mueth, *Phys. Rev.* 48E (1993) 3841
- [Gru76] Grundy, P.J., and G.A. Jones, *Electron Microscopy in the Study of Materials*, Edward Arnold, 1976
- [Guy91] Guyon, E., H.E. Stanley, *Les Formes Fractales*, Elsevier Science Publishers et Palais de la Découverte, 1991
- [Guz90] Guzmán, M.A., R.D. Freimuth, P.U. Pendse, M.C. Veinott and L. Lam dans *Nonlinear Structures in Physical Systems* edited by L. Lam and H.C. Morris, Springer, New York 1990
- [Hal99] Hallé, F., *Dynamique et Morphogenèse des Structures Arborescentes, de la Cellule aux Réseaux Fluviaux*, Les Houches 11-15 Octobre 1999

- [Hec85] Hecker, N., D.G. Grier and L.M. Sander dans *Fractal Aspects of Materials*, eds. R.B. Laibowitz, B.B. Mandelbrot and D.E. Passoja (Materials Research Society, University Park, PA, 1985)
- [He198] Hele-Shaw, H.J.S., *Nature* 58 (1898) 34
- [Her68] Herpin, A., *Théorie du Magnétisme*, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay, et Presses Universitaires de France 1968
- [Hib88] Hibbert, D.B., and J.R. Melrose, *Phys. Rev.* 38A (1988) 1036
- [Hib89] Hibbert, D.B., and J.R. Melrose, *Proc. R. Soc. Lond. A* 423 (1989) 149
- [Hua81] Huang, S.C., and M.E. Glicksman, *Acta Metall.* 29 (1981) 701; Huang, S.C., and M.E. Glicksman, *Acta Metall.* 29 (1981) 701
- [Hua96] Huang, W., D.B. Hibbert, *Physica A* 233 (1996) 888
- [Hut95] Huth, J.M., H.L. Swinney, W.D. McCormick, A. Kuhn and F. Argoul, *Phys. Rev.* 51E (1995) 3444
- [Imr93] Imre, A., Z. Vertesy, T. Pajkossy and L. Nyikos, *Fractals* 1, 1 (1993) 59
- [Jen97] Jenks, W.G., S.S.H. Sadeghi et J.P. Wilko Jr, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 293
- [Jul85] Jullien, R., and R. Botet, *J. Phys. A: Math. Gen.* 18 (1985) 2279
- [Kad85] Kadanoff, L.P., *J. Stat. Phys.* 39 (1985) 267
- [Ker86] Kertész, J., and T. Vicsek, *J. Phys. A* 19 (1986) L257
- [Kess88] Kessler, D.A., J. Koplik and H. Levine, *Advances in Physics*, Vol. 37 (1988) 255
- [Kop93] Koper, M.T.M., and J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 352 (1993) 51
- [Kuh94a] Kuhn, A., *Structuration interfaciale dans des systèmes électrochimiques*, Thèse de l'Université de Bordeaux 1994 et les références citées dedans

- [Kuh94b] Kuhn, A., and F. Argoul, *Fractals* 1 (1994) 451; Kuhn, A., and F. Argoul, *J. Electroanal. Chem.* 371 (1994) 93
- [Kuh94c] Kuhn, A., and F. Argoul, *Phys. Rev.* 49E (1994) 4298; Kuhn, A., and F. Argoul, *J. Chem. Educ.* 71 (1994) A273
- [Lan80] Langer, J.S., *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 52 (1980) 1 et les references citées par ce papier
- [Lia86] Liang, S., *Phys. Rev. A* 33 (1986) 2663
- [Lop92] López-Tomàs, 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
- [Mat90] Matsushita, M., and H. Fujikawa, *Physica A* 168 (1990) 498
- [Mea83] Meakin, P., *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5221
- [Mea85] Meakin, P., *J. Colloid Interface Sci.* 105 (1985) 240
- [Mea96] Meakin, P., T. Sun, T. Jøssang, K. Schwarz, *Physica A* 233 (1996) 606
- [Mel90] Melrose, J.R., D.B. Hibbert, and R.C. Ball, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 3009
- [Miz97] Mizuseki, H., K. Tanaka, K. Ohno, and Y. Kawazoe, *Sci. Rep. RITU* A43 (1997) 55
- [Mog91] Mogi, I., S. Okubo, and Y. Nakagawa, *Journal of the Physical Society of Japan* 60 (1991) 3200
- [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



- [Mull63] Mullins, W.W., and R.F. Sekerka, J. Appl. Phys. 34 (1963) 323; Mullins, W.W., and R.F. Sekerka, J. Appl. Phys. 35 (1964) 444
- [Mus92] Muschol, M., D. Liu and H.Z. Cummins, Phys. Rev. A46 (1992) 1038
- [Nag90] Nagatani, T., and F. Sagués, Journal of the Physical Society of Japan 59 (1990) 3447
- [Nee48] Néel, L., J. Phys. Radium 9 (1948) 184
- [Pel88] Pelcé, P., Dynamics of Curved Fronts, in Perspective in Physics, Ed. H. Araki, A. Libchaber and G. Parisi, Academic Press, New York, 1988
- [Pom92] Pomeau, Y. and M. Ben Amar, in Solids Far From Equilibrium edited by C. Godrèche, Cambridge University Press 1992, p.366
- [Pon85] Pontonnier, L., Relations entre la structure et les propriétés de conductivité ionique des solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ , Thèse de l'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1985 et les references citées dedans
- [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
- [Ros98] Rosensweig, R.E., Ferrohydrodynamics, Dover Publications, New York, 1997
- [Ros99] Rossignol, M.F., et M. Schlenker, Ferromagnétisme d'un système idéal, dans Magnétisme I, Presses Universitaires de Grenoble 1999
- [Saf58] Saffman, P.G., G.I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A245 (1958) 312
- [Sat61] Sato, H., and R.S. Toth, Phys. Rev. 124 (1961) 1833
- [Sat61] Sato, H., and R.S. Toth, Physical Review 124 (1961) 1833
- [Sat62] Sato, H., and R.S. Toth, Phys. Rev. 127 (1962) 469
- [Sat62] Sato, H., and R.S. Toth, Physical Review 127 (1962) 469

- [Saw86] Sawada, Y., A. Dougherty and J.P. Gollub, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1264
- [Saw89] Sawada, Y., and D. Hyosu, Physica (Amsterdam) 38D (1989) 299
- [Sto48] Stoner, E.C., and E.P. Wohlfart, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3475 reprinted from: Phil. Trans. of Royal Soc. of London A240 (1948) 599
- [Sut89] Suter, R.M., and P. Wong, Phys. Rev. 39B (1989) 4536
- [Tab86] Tabeling, P., G. Zocchi, and A. Libchaber, J. Fluid. Mech. 177 (1986) 67
- [Tam91] Tam, W.Y., and J.J. Chae, Phys. Rev. 43A (1991) 4528
- [Ter99] Ternaux, J.-P., Dynamique et Morphogenèse des Structures Arborescentes, de la Cellule aux Réseaux Fluviaux, Les Houches 11-15 Octobre 1999
- [Tho97] Thomas, L., Contribution à l'étude de nanostructures magnétiques: du matériau nanocristallisé à l'agrégat, Thèse de L'Université Joseph Fourier- Grenoble 1 1997
- [Tri91] Trigueros, P.P., J. Claret, F. Mas and F. Sagués, J. Electroanal. Chem. 312 (1991) 219
- [Tri92] Trigueros, P.P., J. Claret, F. Mas and F. Sagués, J. Electroanal. Chem. 328 (1992) 165
- [Vic84] Vicsek, T., Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2281
- [Vic89] Vicsek, T., Fractal Growth Phenomena, World Scientific, Singapore, 1989
- [Wan92] Wang, M., and Nai-ben Ming, Phys. Rev. 45A (1992) 2493
- [Wan93] Wang, M., and Nai-ben Ming, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 113
- [Wan94] Wang, M., W.J.P. van Enckevort, Nai-ben Ming and P. Bennema, Nature 367 (1994) 438
- [Wit81] Witten, T.A., and L.M.Sander, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1400