



HAL
open science

Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines

Aymeric Nevers

► **To cite this version:**

Aymeric Nevers. Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCD011 . tel-01816923

HAL Id: tel-01816923

<https://theses.hal.science/tel-01816923>

Submitted on 15 Jun 2018

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.



Université de Bourgogne Franche-Comté
Ecole doctorale Carnot-Pasteur

THESE DE DOCTORAT

Spécialité Chimie-Physique

Présentée par :

Aymeric NEVERS

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté

Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements
électrolytiques d'argent et d'argent-étain :
nucléation, croissance et structures cristallines

Thèse dirigée par le Pr. Jean Yves Hihn, co-encadrée par Loic Hallez et Francis Touyeras
Equipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces de l'institut UTINAM – UMR CNRS 6213

Soutenu publiquement le 7 Juin 2017 devant la commission d'examen :

Rapporteur	Catherine SAVALL	Maitre de conférences HDR, LaSIE, Université de La Rochelle
Rapporteur	Nicolas GONDREXON	Professeur, LRP, Université Grenoble Alpes
Examineur	Pierre AUDEBERT	Professeur, PPSM, ENS Cachan
Examineur	Loic HALLEZ	Maitre de conférences, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté
Examineur	Francis TOUYERAS	Maitre de conférences, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté
Examineur	Jean-Yves HIHN	Professeur, UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté

Sommaire

Remerciements	1
Introduction générale.....	2
Partie A : Etude bibliographique	4
<hr/>	
Introduction	5
Chapitre I: Les revêtements d'argent et d'argent-étain.....	6
I. Propriétés particulières de l'argent, de l'étain et de l'argent-étain	6
I.1. Historique, intérêts et applications de l'argent et de l'étain.....	6
I.2. Propriétés et applications des revêtements d'argent et d'argent-étain.	8
I.3. Le choix de l'électrolyse	11
II. Electrodeposition de l'argent et de l'argent-étain	12
II.1. Electrodeposition de matériaux métalliques.....	12
II.2. Electrodeposition de l'argent.....	17
II.3. Electrodeposition de l'argent-étain	22
III. Nucléation et croissance des revêtements	32
III.1. Principe de l'électrocristallisation.....	32
III.2. Mécanismes de nucléation	35
Chapitre II: Les ultrasons et leurs modes d'action	41
I. Qu'est-ce que les ultrasons ?	41
I.1. Définition d'une onde	41
I.2. Les ultrasons	41
I.3. Mode de génération	43
II. Mise en œuvre et action des ultrasons	44
II.1. Propagation de l'onde.....	45
II.2. Interactions ultrasons/liquide.....	49
III. Effets des ultrasons sur les revêtements métalliques.....	55
III.1. Effets des ultrasons sur les propriétés des revêtements	55
III.2. Effets induits sur le procédé d'électrodeposition.....	58

III.3. Influences sur les mécanismes d'électrodéposition	61
Conclusion	65
Partie B : Matériel et méthodes	66
<hr/>	
Introduction	67
Chapitre I: Elaboration des revêtements.....	68
I. Matériel	68
I.1. Caractéristiques du montage	68
I.2. Transducteurs	70
I.3. Réacteurs	71
II. Electrolytes étudiés	72
II.1. Formulation du bain d'argent	72
II.2. Formulation de l'électrolyte d'argent-étain	73
III. Méthode d'élaboration des revêtements	74
Chapitre II: Caractérisation des sono-réacteurs et des électrolytes	75
I. Mesure de l'activité acoustique	75
I.1. Calorimétrie	75
I.2. Dosimétrie.....	76
I.3. Transfert de matière	78
I.4. Chimiluminescence du luminol.....	79
II. Caractérisation des électrolytes	80
II.1. Comportement électrochimique	81
II.2. La spectrophotométrie UV-visible	81
III. Nucléation	82
III.1. Principe de la chronoampérométrie.....	82
III.2. Paramètres expérimentaux	83
Chapitre III: Caractérisation des revêtements	85
I. Caractéristiques morphologiques et d'épaisseur.....	85
I.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	85
I.2. Détermination visuelle de l'épaisseur	85

I.3. La gravimétrie	88
II. Caractéristiques structurales.....	88
II.1. Diffraction des rayons X (DRX)	88
II.2. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)	90
III. Analyse de composition	91
III.1. Spectrométrie de fluorescence des rayons X	91
III.2. Analyse de dispersion en énergie (EDS).....	92
III.3. Logiciel TOPAS.....	92
Conclusion	93
Partie C : Résultats	94
<hr/>	
Introduction	95
Chapitre I: Morphologie et structure cristalline des revêtements d'argent	96
.....	96
I. Etude préalable du système	96
I.1. Formulation et caractérisation de l'électrolyte	96
I.2. Les différents modes d'agitation	102
II. Influence de l'agitation et de la densité de courant	110
II.1. Influence de la densité de courant en absence d'agitation.....	111
II.2. Influence de la densité de courant en présence d'agitation	116
III. Substrat en laiton	121
III.1. Condition standard : sans agitation	122
III.2. Conditions ultrasonores et d'agitation hydrodynamique équivalente	124
.....	
IV. Influence de l'épaisseur	126
IV.1. Substrat de platine.....	126
IV.2. Substrat de laiton.....	128
V. Nucléation	130
V.1. Absence d'agitation	130
V.2. Condition d'agitation hydrodynamique équivalente	136
V.3. Conditions ultrasonores.....	138

VI. Conclusion	141
Chapitre II: Taux de pénétration dans les géométries complexes.....	142
I. Etude d'une forme simple	142
I.1. Choix des conditions d'agitation.....	143
I.2. Aspect visuel de l'uniformité en épaisseur	144
I.3. Profil d'épaisseur et critère de dispersion	145
II. Changement d'échelle.....	147
II.1. Mise en place et caractérisation du réacteur	148
II.2. Mesure de l'uniformité en épaisseur.....	151
III. Conclusion	158
Chapitre III: L'alliage d'argent-étain.....	159
I. Formulation de l'électrolyte	159
I.1. Complexation de l'étain par le pyrophosphate	159
I.2. Influence des ions cyanures sur la complexation de l'étain	161
II. Comportement électrochimique.....	162
II.1. Etude du complexe d'argent.....	162
II.2. Etude du complexe d'étain	164
II.3. Etude du système complet	170
III. Propriétés de l'alliage	176
III.1. Influence de l'agitation pour un rapport de complexation optimal..	176
III.2. Influence de l'agitation pour d'autres rapports de complexation	187
III.3. Synthèse.....	191
IV. Conclusion	195
Conclusion générale	196
Références bibliographiques	198
Annexes	212
Annexe I : Essais préliminaires.....	213
V. Montage expérimental.....	213
VI. Aspect visuel.....	214

VII. Microstructure des revêtements	215
Annexe II : Voltammétrie de l'argent.....	216
Annexe III : Détermination du coefficient de diffusion par l'équation de Levich	217
I. Equation de Levich	217
II. Voltammétrie linéaire	217
III. Chronoampérométrie.....	218
IV. Cinétique hétérogène	219
Annexe IV : Détermination du coefficient de diffusion par l'équation de Randles-Sevcik.....	220
I. Equation de Randles-Sevcik.....	220
II. Dilution par 100 ($C_{Ag(CN)_2^-}=3,5 \text{ mol.l}^{-1}$)	220
III. Dilution par 10 ($C_{Ag(CN)_2^-}=35 \text{ mol.l}^{-1}$).....	221
Annexe V : Calcul de l'épaisseur de la couche limite δ	222
I. Méthode	222
II. Calcul	222

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'équipe « Sonochimie et Réactivité des Surfaces » de l'institut UTINAM, avec le support financier du Conseil Régional de Franche Comté. Je tiens à remercier ces deux structures de m'avoir permis de réaliser cette étude dans de bonnes conditions de travail.

En premier lieu, je remercie vivement le Professeur Jean-Yves HIGNON pour la confiance dont il a fait preuve en me proposant ce sujet, et pour tout le temps et toute la liberté d'action qu'il m'a accordé. Une mention toute particulière pour ses qualités humaines et son avis éclairé qui m'ont permis d'aiguiser mon esprit scientifique.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs Loïc HALLEZ et Francis TOUYERAS, pour leur aide et leurs conseils quotidiens, aussi bien pour la recherche que pour l'enseignement. Comme la thèse constitue également une aventure humaine, je remercie chacun pour leur bonne humeur et leur humour, ainsi que pour tous les moments de camaraderie passés en leur compagnie.

Je tiens à remercier le Professeur Pierre AUDEBERT de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail et de présider mon jury.

Mes plus vifs remerciements vont également à Madame Catherine SAVALL, Maître de conférences HDR à l'université de La Rochelle, et à Monsieur Nicolas GONDREXON, Professeur à l'Université de Grenoble Alpes, pour avoir acceptés d'être les rapporteurs de ma thèse, pour leur lecture attentive de mon manuscrit et pour toutes leurs remarques pertinentes.

Ces travaux ne seraient pas ce qu'ils sont sans l'aide de Nicolas ROUGE, Virginie MOUTARLIER et Sékou DIAKITE. Je les remercie chaleureusement tous les trois pour le temps qu'ils ont dédiés respectivement, à réaliser les images de microscopie électronique, au traitement des diffractogrammes et à l'élaboration du logiciel « Surface ».

Je remercie également toutes les personnes de l'IUT ou de l'UFR ST que j'ai côtoyées durant ces années de thèse. Un merci particulier à Marielle FRANCHI et Laurent CHANEZ, pour tous les services rendus et pour les bons moments partagés à l'atelier.

La thèse reste un moment particulier qui aurait eu une saveur différente sans la présence de mes « compagnons de galère ». Une pensée particulière à Baptiste FEDI, Chloé ROTTY et Florian ROY pour les batailles d'eau et autres distractions du laboratoire, pour leurs amitiés et pour toutes les soirées passées ensemble.

Introduction générale

L'électrolyse est un procédé simple et peu onéreux qui permet de conférer à des objets des propriétés fonctionnelles différentes en surface, de celles du matériau massif. Ces propriétés peuvent être esthétiques (exemple d'un revêtement d'or 18 sur du laiton), anticorrosion (revêtement de zinc-nickel sur acier) ou encore électriques (revêtement d'argent sur cuivre). De ce fait, les revêtements électrolytiques sont utilisés dans de nombreux domaines industriels : automobile, aéronautique, horlogerie, bijouterie, connectique...

En plus de la nature du métal électrodéposé, les propriétés des revêtements dépendent largement de leurs morphologies et de leurs structures cristallines, qui sont-elles même fortement influencées par de nombreux paramètres : la nature du bain (le type d'électrolyte ou la présence d'additifs organiques), les paramètres d'électrodéposition (la densité de courant, l'utilisation d'un courant continu ou pulsé), la nature du substrat, les conditions d'agitation hydrodynamiques du milieu... Ce dernier point est particulièrement difficile à appréhender du fait de la diversité des systèmes d'agitation pouvant être utilisés. Les ultrasons de puissance constituent eux même un mode d'agitation particulier.

La propagation de l'onde acoustique au sein de l'électrolyte est à l'origine de plusieurs phénomènes participant à l'agitation globale de l'électrolyte. Les courants de convection et la cavitation acoustique constituent les deux principales contributions à cette agitation et leurs parts relatives varient grandement selon la fréquence utilisée. Chacun de ces deux phénomènes est susceptible de modifier les propriétés des revêtements. Dans ce contexte, l'utilisation des ultrasons semble être une possibilité intéressante pour modifier la microstructure sans utiliser d'additifs organiques.

L'équipe Soncochimie et Réactivité des Surfaces (SRS) de l'institut UTINAM est spécialisée dans la sonoélectrochimie. Elle a pour thématique de recherche la compréhension des mécanismes mis en œuvre lors de l'utilisation des ultrasons durant l'électrodéposition de matériaux métalliques. Ces travaux de thèse s'inscrivent d'ailleurs dans un projet appelé ULTRAREV (pour ULTRAsons et REVêtements) soutenu par la région Franche-Comté. L'objectif du projet était d'obtenir une vision approfondie du mode d'action des ultrasons sur les processus de nucléation et croissance des revêtements électrolytiques.

Le choix du revêtement s'est porté sur l'argent car des essais préliminaires ont montré qu'il offrait une bonne sensibilité aux ultrasons (**Annexe I**). De plus, c'est un métal fortement très répandu pour de nombreuses applications, ce qui permet de faire le lien entre le milieu

académique et le milieu industriel en proposant un travail qui présente à la fois des parties fondamentales et des parties plus appliquées. Bien qu'il ne soit pas l'objet d'une documentation aussi fournie que le nickel ou le cuivre, la littérature relative à l'argent était suffisamment riche pour disposer des éléments nécessaires. La possibilité d'allier l'argent à un autre métal, élargie encore le champ d'investigation. L'argent-étain constitue dans ce cas le candidat idéal, car son électrodéposition est possible à partir d'un électrolyte présentant une base commune avec l'électrolyte d'argent, et suscite à actuellement un intérêt croissant dans le domaine de la connectique.

Les recherches se sont portées successivement sur l'argent, en s'intéressant aux différentes étapes de la formation du revêtement, puis sur l'argent-étain, en portant une attention particulière à la variation de composition de l'alliage.

Le travail présenté dans ce manuscrit présente une étude de l'effet des ultrasons de puissance sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain. Il s'intéresse en particulier aux liens entre les processus de nucléation/croissance et les structures cristallines obtenues. Il est divisé en trois parties :

- La partie A est consacrée à état de l'art des connaissances relatives à l'électrodéposition des matériaux métalliques et à l'utilisation d'ondes ultrasonores en milieu liquide. En générant des courants acoustiques et en provoquant l'implosion de bulles de cavitation, les modifications apportées par les ultrasons sur les revêtements électrolytiques sont nombreuses, même si les mécanismes d'interaction ne sont pas encore bien détaillés.
- La partie B constitue un inventaire des matériels et méthodes utilisés durant ce travail. Elle concerne notamment le montage expérimental (systèmes ultrasonores, substrats) ainsi que les techniques de caractérisation des revêtements et des électrolytes.
- La partie C présente les différents résultats obtenus. Elle est organisée en trois thèmes qui traitent respectivement de la cristallographie des revêtements d'argent, de la répartition de l'épaisseur dans des formes dites complexes, et de l'électrodéposition de l'alliage d'argent-étain. Chacun de ces thèmes est indépendant et présente des résultats originaux relatifs à l'influence des ultrasons sur le procédé d'électrodéposition.

Partie A : Etude bibliographique

Introduction

La première partie de ce manuscrit propose un état de l'art des connaissances concernant l'électrodéposition de revêtements métalliques sous l'influence d'un champ acoustique. Cette partie se divise en deux chapitres dans lesquels nous rappellerons les mécanismes qui conduisent à la réalisation d'un dépôt métallique et les principaux phénomènes inhérents à l'utilisation des ultrasons dans un milieu liquide.

Le premier chapitre est une présentation générale du procédé d'électrodéposition. Il détaille en particulier l'argent et ses alliages, leur histoire, l'intérêt qu'ils suscitent et leurs propriétés si remarquables qui justifient leur utilisation dans plusieurs secteurs économiques. Nous nous intéresserons également au processus d'électrolyse nécessaire à l'obtention des revêtements d'argent et d'argent-étain. Enfin, le chapitre se terminera par un aperçu du processus de germination et de croissance des revêtements électrolytiques, et sur la complexité liée à sa modélisation.

Le second chapitre est consacré à la description des ultrasons et des différents phénomènes qu'ils induisent dans les milieux liquides. Après avoir brièvement décrit les ondes sonores et leurs modes de génération, nous nous intéresserons aux nombreuses conséquences du passage de l'onde acoustique dans l'électrolyte ou sur la surface d'une électrode. Les phénomènes ainsi engendrés affectent profondément les propriétés des matériaux électrodéposés. La description bibliographique des différentes modifications apportées par les ultrasons aux revêtements galvaniques conclura ce chapitre.

Chapitre I: Les revêtements d'argent et d'argent-étain

Dans le premier chapitre, on s'intéressera aux revêtements d'argent et d'argent-étain ainsi qu'à leurs différentes propriétés. Puis, le principe de l'électrodéposition sera développé en identifiant les différentes étapes amenant à la création du revêtement. L'étape de nucléation sera détaillée avec un intérêt particulier.

I. Propriétés particulières de l'argent, de l'étain et de l'argent-étain

I.1. Historique, intérêts et applications de l'argent et de l'étain

I.1.a. L'argent

Depuis sa découverte aux premiers âges de la civilisation (âge du cuivre, -3500 avant JC) l'argent est un des principaux symboles de pouvoir et de richesse. De par sa rareté, son inaltérabilité et ses caractéristiques le rendant aisément reconnaissable, il a été longtemps utilisé comme monnaie d'échange ¹. De nos jours, l'argent, tout comme l'or, représente une valeur refuge et son prix est fortement dépendant de l'économie mondiale. Son cours varie au gré des crises économiques et de la demande, il a d'ailleurs connu une forte hausse ces dernières années avant de diminuer pour atteindre une valeur de 0,5 €/g aujourd'hui (Figure 1).

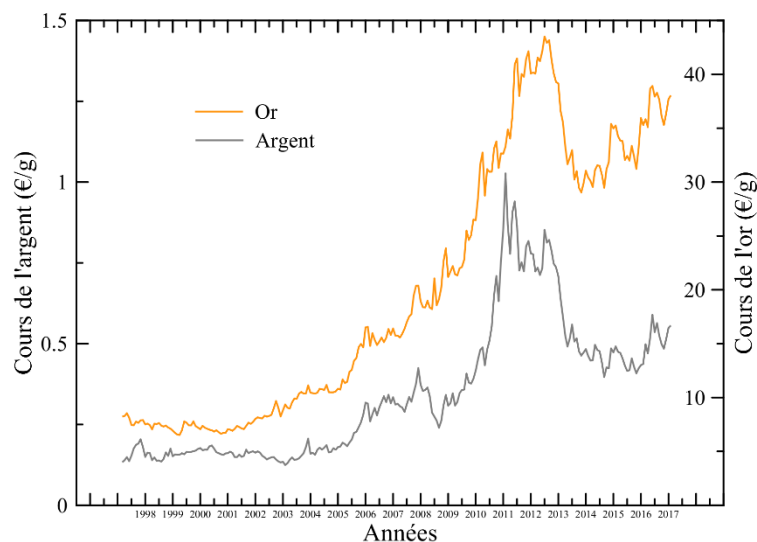


Figure 1 : Evolution du cours de l'or et de l'argent de 1996 à aujourd'hui ²

L'argent est disséminé sur toute la surface de la terre mais ne vient cependant qu'au 63^{ème} rang dans l'ordre d'abondance des éléments de l'écorce terrestre. Si on le trouve à l'état natif, il est rarement pur et ne constitue pas la source principale d'extraction. La production d'argent sous sa forme métallique est principalement réalisée à partir de l'extraction de minerais où il se trouve combiné au soufre, au sélénium ou au tellure ³.

La compacité de sa structure cristalline (cubique face centrée) le désigne comme le métal possédant les meilleures conductivités thermiques et électriques. Sa conductivité électrique à 20°C est égale à $71.10^6 \Omega^{-1}.m^{-1}$ alors que celle du cuivre et de l'or ne sont comparativement que de 67.10^6 et $42.10^6 \Omega^{-1}.m^{-1}$. Ceci explique pourquoi l'argent est utilisé en connectique dans la protection contre la corrosion du cuivre. Sa couleur blanche et son éclat justifient quant à eux l'intérêt qui lui est porté par le milieu de la bijouterie et de la joaillerie ⁴.

L'argent est un métal noble, c'est-à-dire que son potentiel relativement élevé ($E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = +0,8$ V/ESH) lui confère une inaltérabilité à l'oxygène ainsi qu'à de nombreux acides et bases. Il est toutefois très sensible à la sulfuration, ce qui se traduit par l'apparition d'un ternissement, voire, d'un noircissement en surface lorsqu'il est exposé à une atmosphère soufrée.

Cependant, il est parfois allié à d'autres métaux dans le but de remédier à ses deux principaux « défauts » : sa grande ductilité et sa faible tenue à la sulfuration. Les alliages argent-palladium, par exemple, montrent une bonne résistance à l'usure et à la corrosion ^{5,6}. Dans le secteur de la bijouterie, on emploie les alliages Au-Ag-Cu pour l'obtention de revêtement d'or dont le titre est compris entre 12 et 18 carats ⁷. Enfin, les alliages d'argent-étain sont utilisés en connectique du fait de leur bonne dureté et de leur résistance aux frottements ⁸. L'alliage ternaire Sn-Ag-Cu semble particulièrement intéressant car sa composition eutectique (3,5% Ag / 0,8% Cu) a un point de fusion (217 °C) inférieur au point de fusion de l'étain (232 °C) ou des alliages binaires eutectiques Sn-3,5% Ag (221 °C) et Sn-0,3% Cu (227 °C) ^{9,10}. Les alliages d'argent-cuivre ont récemment trouvé un intérêt dans l'industrie aérospatiale comme lubrifiant solide. Les conditions extrêmes rencontrées en faible orbite (entre 200 et 1000 km), dont l'environnement est principalement constitué d'oxygène atomique, provoque la corrosion accélérée et la détérioration des films d'argent. La présence du cuivre comme élément d'addition permet d'obtenir une microstructure plus compacte ainsi qu'une meilleure résistance à l'environnement ¹¹.

I.1.b. L'étain

L'étain est connu depuis des temps très anciens, sa première utilisation par l'homme remonte à 3200-3500 avant notre ère ¹². Pourtant, c'est un métal peu répandu qu'on ne trouve pas à l'état natif, et dont le seul minerai qui puisse s'offrir à l'exploitation est la cassitérite (SnO_2). A partir de ce minerai, l'étain est obtenu par réduction de l'oxyde à une température comprise entre 1200 et 1300°C, puis le métal de première fusion est affiné, soit par liquation, soit par l'électrolyse ¹³.

L'étain est 8 fois moins conducteur que l'argent, avec une conductivité électrique à 20°C de $8,7 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Cette faible conductibilité est à mettre en relation avec sa structure cristalline (quadratique centrée) qui est moins compacte que celles de la plupart des métaux. L'étain est principalement utilisé pour la protection contre la corrosion des boîtes de conserve ou il prend le nom de fer-blanc, ou comme matériau de brasage du fait de sa faible température de fusion (232 °C). L'étain est également largement utilisé dans la production des bronzes (Cu-Sn).

I.2. Propriétés et applications des revêtements d'argent et d'argent-étain

De par leur rareté, l'étain et surtout l'argent, sont des métaux relativement onéreux et pour cette raison, ils sont rarement utilisés en tant que matériaux massifs. On préférera la plupart du temps les employer en films minces, ce qui permet d'obtenir des objets qui présentent en surface les propriétés de ces métaux alors que le cœur de l'objet est élaboré à partir d'un matériau plus commun, ou possédant des propriétés mécaniques plus intéressantes.

I.2.a. Les revêtements d'argent

Communément, les revêtements métalliques peuvent être obtenus par deux méthodes : la voie humide et la voie sèche. La voie sèche comprend les procédés de déposition en milieu non liquide comme la projection thermique ¹⁴, où le matériau d'apport est fondu avant d'être projeté sur la surface, ou encore les procédés de dépôts sous vide qui consistent à revêtir un substrat dans une enceinte sous très faible pression ^{15,16}. Dans ce dernier cas, on peut distinguer les dépôts physiques (PVD : Physical Vapour Deposition) ou chimiques (CVD : Chemical Vapour Deposition) selon le mode de génération du précurseur métallique.

Des revêtements d'argent peuvent être obtenus par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur de carboxylate d'argent ($\text{Bu}_3\text{P}(\text{AgO}_2\text{CCH}_3)$) ¹⁷, à une température de 185°C et sous une pression de $1,1 \cdot 10^{-1}$ mBar. Le revêtement obtenu présente alors une microstructure comparable de celle d'un dépôt physique en phase vapeur réalisé sous une pression de $2,27 \cdot 10^{-4}$ mBar ¹⁸. La structure des revêtements est, dans les deux cas, constituée d'un

empilement de grains de forme sphérique (Figure 2), ce qui laisse suggérer qu'ils ont été formés indépendamment par condensation d'un petit nombre de particules entre elles.

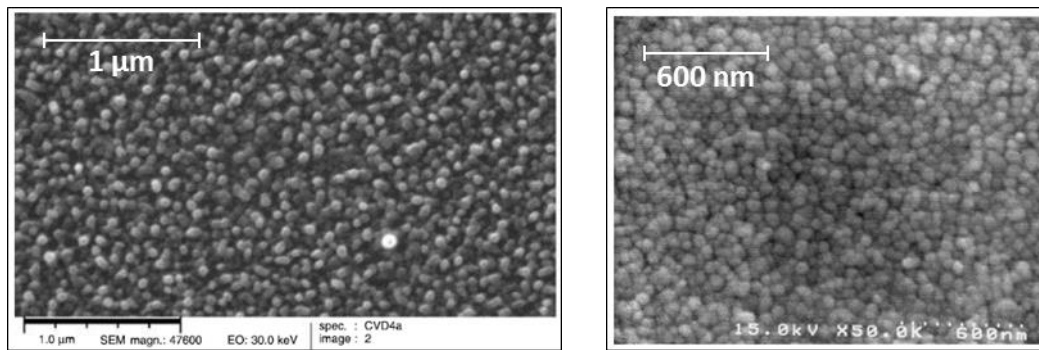


Figure 2 : Microstructure de revêtements d'argent obtenu par CVD ¹⁷ (gauche) et PVD ¹⁸ (droite)

La deuxième façon d'obtenir des revêtements métalliques est la voie humide, qui comprend elle aussi plusieurs catégories telles que les dépôts chimiques ¹⁹, les revêtements par électrolyse ^{20,21} ou encore les procédés par immersion en milieu fondu ^{22,23}.

La plupart des revêtements d'argent sont réalisés de manière électrolytique et plusieurs auteurs ^{24,25} mettent en évidence que l'électrodéposition de l'argent à partir de son sel de nitrate conduit à des dépôts de structure granulaire (Figure 3), non cohérente et entraînant l'apparition de dendrites. Watanabe ²⁶ explique la formation des dendrites par l'existence, une fois les premiers ions métalliques consommés, d'une zone dénuée d'ions argent aux alentours de la cathode. Il se forme alors des zones de nucléation préférentielle aux endroits où cette zone est la plus mince, initiant une croissance dendritique. Cette croissance peut être accélérée au niveau des arêtes, là où les densités de courant locales sont les plus élevées.

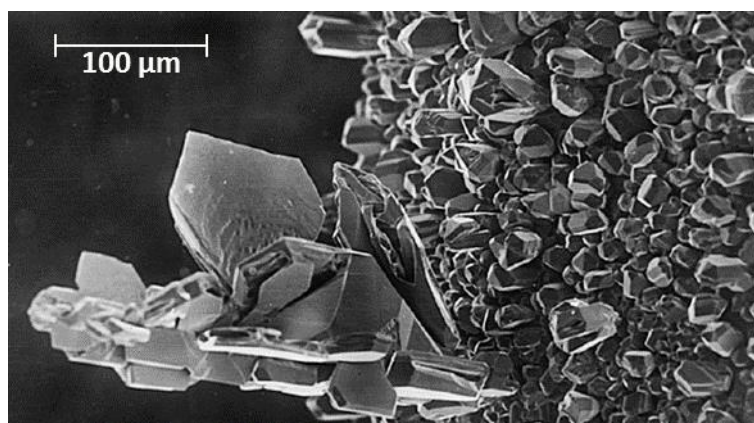


Figure 3 : Structure granulaire et dendritique des revêtements d'argent ²⁷

La structure de ces revêtements peut être modifiée par l'ajout d'additifs organiques. Amblard ²⁸ utilise l'acide tartrique pour obtenir des revêtements d'argent fins et compacts à partir de sels de nitrate d'argent.

Les revêtements obtenus à partir d'un électrolyte cyanuré (Figure 4) montrent une surface lisse et blanche avec une structure aciculaire (en forme d'aiguilles), orientée perpendiculairement à la direction du substrat²⁹. La dureté d'un tel revêtement est inférieure à 90 HV.

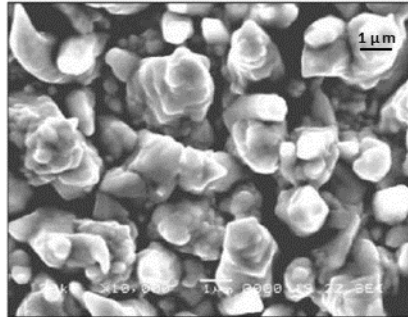


Figure 4 : Structure d'un revêtement obtenu à partir d'un électrolyte cyanuré²⁹

Un électrolyte composé de nitrate ou de bromure d'argent complexé par du thiosulfate de sodium permet d'obtenir des dépôts d'argent brillants avec une structure relativement fine et une dureté comprise entre 95 et 110 HV. Il faut toutefois noter que l'augmentation de la densité de courant peut conduire à des défauts telle que l'apparition de nodules³⁰.

I.2.b. L'alliage argent-étain

Les amalgames d'argent étant réputés pour être inoffensifs pour la santé, l'alliage d'argent-étain a été beaucoup utilisé dans l'art dentaire en tant que plombage³¹. Cet amalgame est composé d'un alliage polyphasé d'argent, d'étain et de mercure basé sur la réaction entre le mercure et le composé intermétallique Ag_3Sn .

L'alliage argent-étain obtenu par électrodéposition trouve un intérêt en connectique, notamment pour des applications de brasure en remplacement de l'étain-plomb³². Les revêtements d'étain ont cependant l'inconvénient de former des whiskers (Figure 5), de minuscules filaments de métal qui surgissent du revêtement sous l'effet de contraintes internes compressives, et qui peuvent provoquer des courts-circuits ou d'autres incidents fâcheux dans les systèmes électroniques. Ce phénomène de whiskers était inhibé avec succès par l'addition de plomb comme élément d'alliage, mais les contraintes législatives concernant l'utilisation de ce métal en électronique ont conduit à se tourner vers des alliages d'étain-bismuth ou d'étain-argent³³.

Les revêtements d'étain, de structure colonnaire, mènent à la formation rapide de composés intermétalliques à l'interface revêtement/substrat. Ces composés sont à l'origine des contraintes internes provoquant l'apparition des whiskers. En comparaison, les revêtements d'argent-étain adoptent une structure multicouche de grains fins et équiaxiaux similaire à

celle de l'étain-plomb. Cette structure permet de supprimer les contraintes compressives du revêtement et d'inhiber ainsi la formation de whiskers ³⁴.

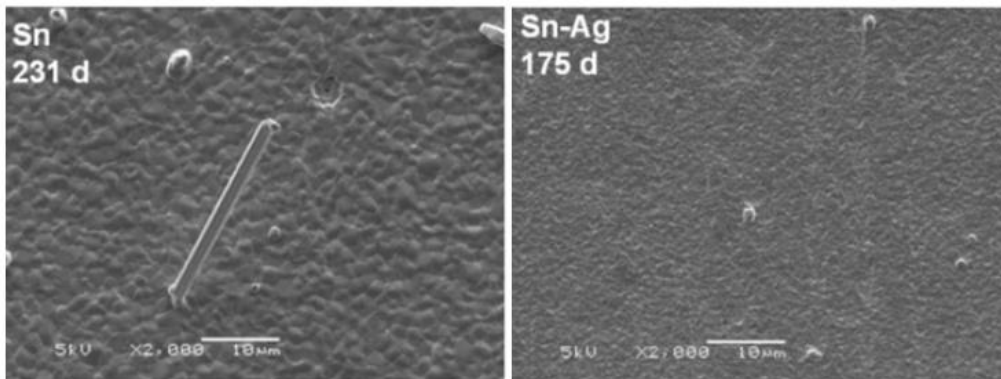


Figure 5 : Croissance de whiskers dans les revêtements d'étain (gauche) et d'étain-argent (droite) ³⁴

L'argent-étain peut également être utilisé dans les applications de contact (électrique et/ou tribologique) grâce à sa dureté et son coefficient de frottement supérieurs à ceux de l'argent ou de l'étain seuls ³⁵. D'une manière générale, l'alliage semble montrer de meilleures propriétés globales que celles de chaque élément pris séparément. Par exemple, les alliages contenant 5 à 7% d'étain en masse possèdent une meilleure résistance au ternissement que l'argent pur. De la même façon, ceux contenant 2,5 à 5% d'argent en masse auront une meilleure résistance à la déformation que l'étain pur. Enfin, lorsque la composition se situe à 11% d'argent, les joints de brasure ont une résistance 2 à 4 fois plus grande que l'étain ou l'étain-plomb ³⁶.

1.3. Le choix de l'électrolyse

Les revêtements d'argent ne justifient pas, en général, l'utilisation des techniques de déposition sous vide, trop onéreuses et compliquées à mettre en oeuvre ³⁷. Si la projection thermique et l'immersion en bain fondu sont possibles, le coût de l'argent et son point de fusion relativement élevé (962°C) dissuadent d'utiliser de telles techniques, qui occasionnent des pertes de matière considérables et nécessitent la fusion totale ou partielle du matériau d'apport.

Le procédé d'électrolyse est connu depuis longtemps et les connaissances concernant les revêtements d'argent électrolytiques sont légions ^{4,20}. Dans ces circonstances et dans la mesure où le substrat est conducteur, le choix de l'électrolyse s'impose de lui-même puisqu'il permet d'obtenir des revêtements d'argent dans de bonnes conditions.

II. Electrodeposition de l'argent et de l'argent-étain

L'électrodeposition consiste à revêtir un substrat par réduction électrochimique des ions métalliques présents en solution. Cette partie présente les différents phénomènes conduisant à l'obtention d'un dépôt électrolytique et détaille les différents moyens d'élaboration des revêtements d'argent et d'argent-étain.

II.1. Electrodeposition de matériaux métalliques

II.1.a. Principe d'électrochimie

La réaction électrochimique conduisant à la formation d'un revêtement métallique peut être divisée en plusieurs étapes (Figure 6) :

- L'étape n°1 correspond au déplacement de l'espèce en solution jusqu'au niveau de la couche de diffusion puis au sein de celle-ci: il s'agit du **transfert de matière**.
- L'ion métallique est ensuite réduit en adatome adsorbé sur la surface lors du **transfert de charge** (étape n°2).
- L'étape n°3 correspond à l'**électrocrystallisation** du revêtement qui comprend les phénomènes de nucléation et de croissance électrolytique.

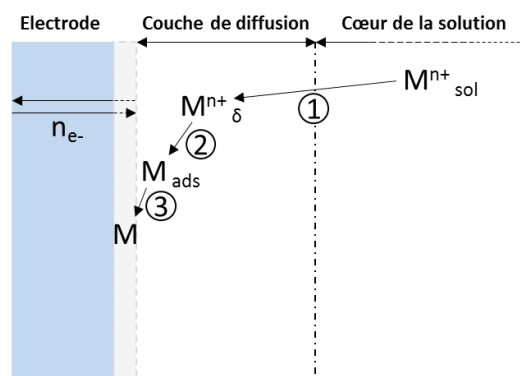


Figure 6 : Les différentes étapes d'une réaction électrochimique

II.1.b. Le transfert de matière

La concentration en espèce électroactive au sein de la couche diffuse est toujours inférieure à celle du reste de la solution et est d'autant plus faible que l'électrode est proche. Les profils de concentration correspondants à différentes situations sont présentés dans la Figure 7. La concentration au niveau de l'électrode est nulle lorsque les ions métalliques sont réduits dès leur renouvellement à l'interface. Dans ce cas, le transfert de matière est l'étape

cinétiquement limitante. A l'inverse, pour des concentrations en espèce non nulles, la vitesse de déposition sera limitée par la cinétique chimique (transfert de charge).

Le transfert de matière est d'autant plus efficace que l'approvisionnement en espèce est rapide et donc que la concentration au voisinage de l'électrode est proche de celle du cœur de la solution.

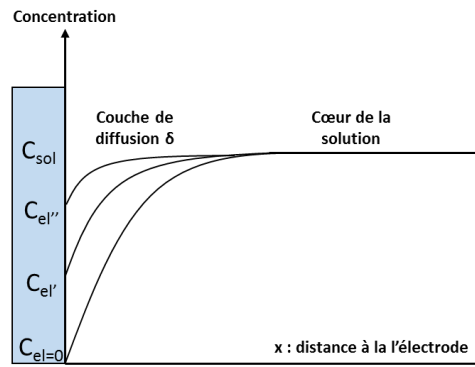


Figure 7 : Profil de concentration au sein de la couche de diffusion

Au sein d'une cellule d'électrolyse, ce mouvement est assuré par trois mécanismes ³⁸:

- **La migration** : elle correspond à la mise en mouvement des espèces sous l'influence des forces électrostatiques. Elle ne concerne donc que les espèces chargées. Les anions migrent à l'anode tandis que les cations se déplacent vers la cathode. L'ensemble de ces mouvements de charge est uniquement dû au passage du courant dans la solution.
- **La convection** : elle résulte du mouvement des espèces sous l'influence d'une force motrice. La convection est dite naturelle quand ce mouvement est assuré par un gradient de densité, de température ou de pression. L'agitation mécanique, qu'elle soit provoquée par une pompe, un barreau magnétique ou une électrode tournante, induit une convection forcée permettant d'homogénéiser la concentration des espèces en solution. La propagation du mouvement convectif au proche voisinage de l'électrode est entravée par les forces de frottements visqueux existant au sein de la couche de diffusion.
- **La diffusion** : au cours de l'électrolyse, les espèces électro-actives sont consommées au voisinage de l'électrode. Cela signifie que leur concentration au niveau de l'interface est inférieure à la concentration au sein de la solution. L'existence de ce gradient de concentration entraîne un mouvement des espèces du milieu le plus concentré vers le plus dilué, c'est-à-dire de la solution vers la couche de diffusion.

II.1.c. Le transfert de charge

Le transfert de charge à l'électrode se caractérise par l'échange de charges électriques durant la réaction électrochimique. Durant cette étape, l'ion métallique en solution est réduit à la cathode selon la demi-réaction suivante :



Ce potentiel d'équilibre $E_{M^{n+}/M}$ peut être calculé grâce à l'équation de Nernst :

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad \text{Équation 2}$$

n_e : nombre d'électrons échangés

$a_{M^{n+}}$: activité de l'ion M^{n+}

R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

a_M : activité du métal M

F : constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)

T : température (K)

$E_{M^{n+}/M}^0$: potentiel standard d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M (V/ESH)

Il convient d'introduire la notion de surtension (η) qui se définit comme la différence entre le potentiel de dépôt E_d et le potentiel d'équilibre.

$$\eta = E_d - E_{M^{n+}/M} \quad \text{Équation 3}$$

Pour des faibles surtensions, le voisinage de l'électrode est très peu appauvri en espèces électro-actives, la vitesse de dépôt est contrôlée par le transfert de charge. Pour des surtensions plus élevées, la consommation en ions métalliques devenant plus importante au niveau de l'interface, la cinétique passe sous contrôle mixte. Enfin pour les fortes surtensions, la vitesse de réaction est limitée par l'approvisionnement en espèces. Les espèces électroactives sont consommées dès leur arrivée à proximité de l'électrode, entraînant l'apparition d'un courant limite de diffusion. La réaction passe alors sous contrôle de transfert de matière (Figure 8).

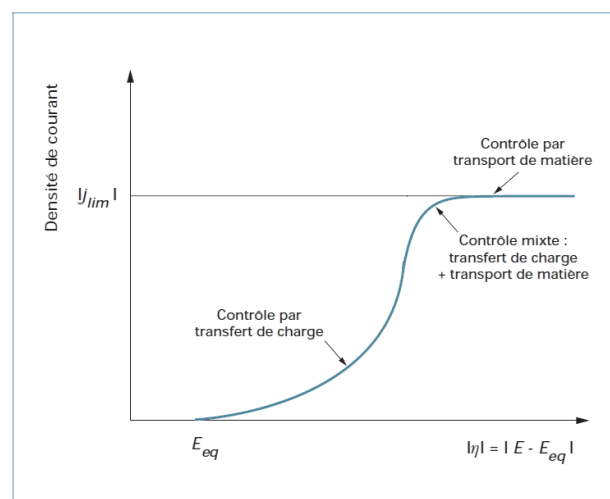


Figure 8 : Contrôle de la réaction par transfert de charge ou transfert de masse ³⁹

II.1.d. L'électrocristallisation

On désigne l'état intermédiaire où l'atome métallique est adsorbé à la surface de l'électrode par le nom d' « adatome » ou d' « adion » (par abréviation de « ion adsorbé »). L'intégration de cet adion au réseau cristallin fait intervenir deux processus fondamentaux : la **nucléation** et la **croissance cristalline**. Ces mécanismes seront expliqués plus en détails dans le paragraphe III : Nucléation et croissance des revêtements.

Le film métallique résultant de l'électrocristallisation est un assemblage de cristaux qui s'organisent entre eux selon différentes directions cristallographiques. Les cristaux peuvent être représentés comme un empilement ordonné d'atomes formant un réseau. Ce réseau cristallin est lui-même constitué d'un assemblage de mailles élémentaires, qui constituent la plus petite entité permettant de le décrire.

Les mailles élémentaires présentent par ailleurs différents plans atomiques qui sont désignés par les indices de Miller. Lorsque certains plans sont privilégiés par rapport à d'autres, le revêtement possède alors une orientation cristalline préférentielle.

En général, l'énergie de formation du cristal varie en fonction des plans cristallographiques ²⁶. Pour la structure cristalline de l'argent (cubique face centrée), l'énergie d'activation des différents plans décroît selon l'ordre suivant : $(110) > (100) > (111)$ (Figure 9).

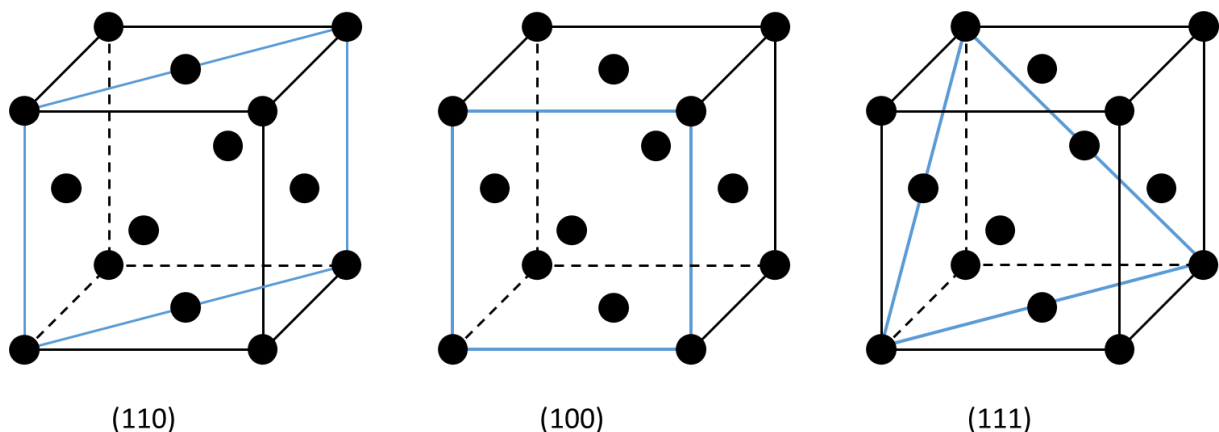


Figure 9 : Plusieurs plans cristallins de la structure cubique face centrée

Des revêtements d'un même métal sont donc susceptibles de cristalliser non seulement dans des réseaux différents, mais peuvent également présenter des orientations préférentielles diverses pour un réseau identique. Ceci témoigne de la complexité du phénomène d'électrocristallisation.

II.1.e. Loi de Faraday

Le processus d'électrodéposition est régi par la loi de Faraday qui relie la quantité d'électricité au produit de l'intensité et du temps d'électrolyse :

$$Q = I \cdot t = n_{e^-} \cdot F \quad \text{Équation 4}$$

Q : quantité d'électricité délivrée (C)

t : temps d'électrolyse (s)

I : courant imposé (A)

n_{e^-} : nombre d'électrons échangés

Grâce à cette loi, il est possible de déterminer la masse théorique de métal déposé pour une quantité d'électricité donnée.

$$m_{th} = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad \text{Équation 5}$$

m_{th} : masse théorique déposée (g)

M : masse molaire du métal ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

z : valence de l'ion

Cependant l'électrodéposition du métal est bien souvent accompagnée par des réactions parasites telles que la réduction du proton en hydrogène à la cathode :



Ce phénomène implique qu'une partie de la quantité d'électricité mise en jeu est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement d'hydrogène sont nombreuses : formation de piqures dans le revêtement, augmentation du pH par consommation des ions H^+ , incorporation d'hydrogène dans le dépôt pouvant entraîner des contraintes internes et sa fragilisation^{26,40}...

La consommation des électrons par cette réaction parasite entraîne également une baisse du rendement cathodique, qui est défini comme le rapport des masses expérimentale et théorique :

$$r = \frac{m_{exp}}{m_{th}} \quad \text{Équation 7}$$

La réaction de formation de l'hydrogène a de nombreux effets néfastes sur la qualité des revêtements, la stabilité de l'électrolyte et la cinétique de réactions. Il est donc préférable, quand c'est possible, de se placer dans des conditions d'électrolyse défavorables à son apparition.

II.2. Electrodéposition de l'argent

II.2.a. La complexation de l'argent

Les diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix renseignent sur l'existence et la stabilité des espèces chimiques en solution. L'utilisation de ces diagrammes permet de connaître la gamme de pH pour laquelle un ion métallique sera stable en solution et pourra être réduit en tant que tel. Le diagramme de Pourbaix de l'argent (Figure 10) montre qu'il possède une forme oxydée Ag^+ stable en milieu acide. L'ion Ag^+ est réduit en argent métallique selon cette réaction :



Le potentiel d'équilibre du couple est défini par l'équation suivante :

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.059 \log [Ag^+] \quad \text{Équation 9}$$

Le potentiel standard de l'ion libre Ag^+ est égal à +0,799 V/ESH.

Si l'électrolyse d'une solution contenant des ions argent libres est possible en milieu acide, elle ne permet pas d'obtenir de revêtements adhérents (Chapitre I:1.2.a, Figure 3). Les formulations les plus courantes des électrolytes d'argentage utilisent de l'argent complexé par différentes espèces.

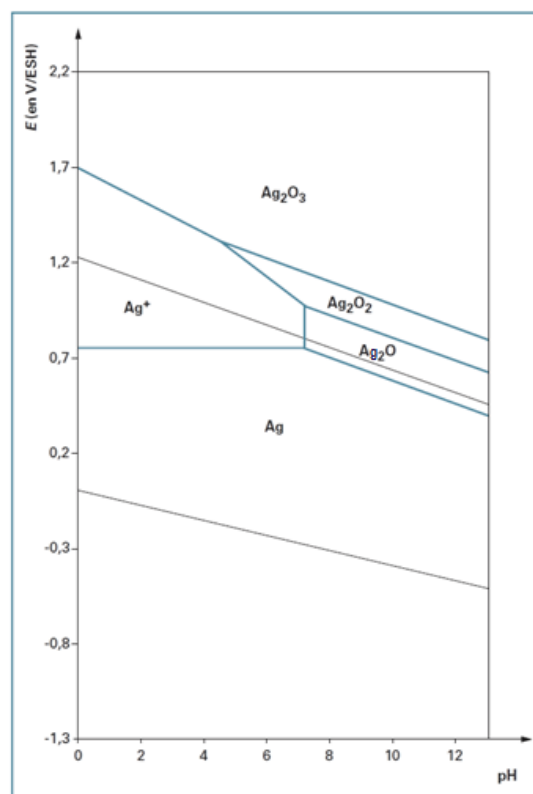


Figure 10 : Diagramme de Pourbaix de l'argent ($C=0,15 \text{ mol.L}^{-1}$)⁴¹

II.2.b. Les différents électrolytes d'argentage

Les électrolytes cyanurés

Les électrolytes les plus utilisés industriellement sont les solutions cyanurées. Le complexe d'argent est formé à partir d'un mélange de cyanure d'argent/cyanure de potassium (AgCN/KCN) ou à partir de cyanure double d'argent et de potassium (KAg(CN)₂). La littérature rapporte l'existence de plusieurs complexes en fonction de la proportion de cyanure libre contenu dans l'électrolyte ⁴²⁻⁴⁴ :



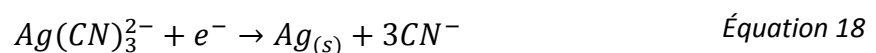
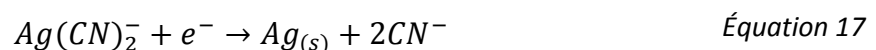
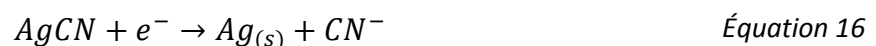
La stabilité de ces complexes est définie par l'expression de leur constante d'équilibre thermodynamique :

$$K_1 = [Ag^+].[CN^-] \quad \text{Équation 13}$$

$$K_2 = \frac{[Ag^+].[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} \quad \text{Équation 14}$$

$$K_3 = \frac{[Ag^+].[CN^-]^3}{[Ag(CN)_3^{2-}]} \quad \text{Équation 15}$$

Ces différentes espèces peuvent être réduites en argent métallique selon ces réactions :



La valeur de potentiels standards de ces différents couples peut être calculée à partir des constantes d'équilibre selon ces équations :

$$E_{AgCN/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.059 \log K_1 - 0.059 \log \frac{1}{[CN^-]} \quad \text{Équation 19}$$

$$E_{AgCN_2^-/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.059 \log K_2 - 0.059 \log \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} \quad \text{Équation 20}$$

$$E_{AgCN_3^{2-}/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.059 \log K_3 - 0.059 \log \frac{[Ag(CN)_3^{2-}]}{[CN^-]^3} \quad \text{Équation 21}$$

L'existence de ces complexes en solution dépend des interactions entre les différents équilibres, et la résolution de ce système d'équations s'avère relativement complexe. Le système peut toutefois être simplifié en considérant que tous les ions argent se trouvent sous la forme complexe la plus compatible avec la quantité de cyanure libre disponible. Un diagramme d'existence des différentes espèces peut dès lors être tracé (Figure 11):

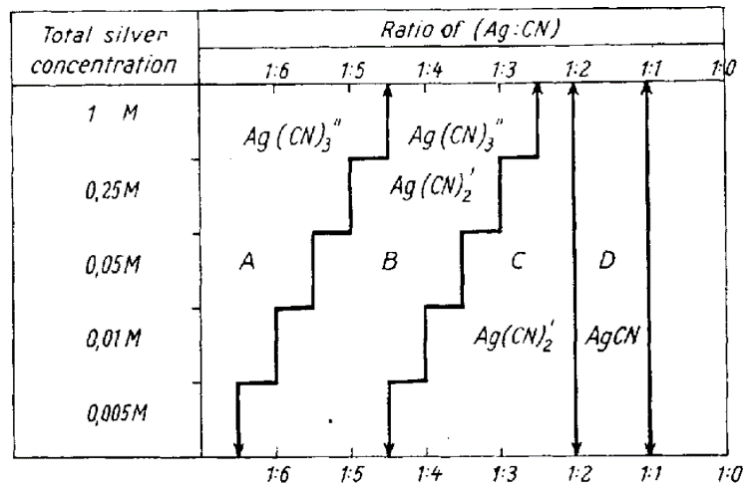


Figure 11 : Diagramme d'existence des complexes en fonction des concentrations en Ag^+ et CN^- ⁴²

Pour des rapports $Ag^+:CN^-$ compris entre 1:1 et 1:2, c'est l'espèce très peu soluble $AgCN$ qui prédomine. Pour des rapports supérieurs à 1:2, c'est le complexe $Ag(CN)_2^-$ qui devient majoritaire. La frontière entre les espèces $Ag(CN)_2^-$ et $Ag(CN)_3^{2-}$ n'est pas bien définie et dépend grandement des concentrations en Ag^+ et CN^- , cependant, il semble communément admis qu'il existe une zone de concentration où ces deux espèces cohabitent.

Les valeurs de constante d'équilibre et des potentiels standards de ces différentes espèces sont données dans le tableau suivant :

Constantes d'équilibre	Sources	AgCN	$Ag(CN)_2^-$	$Ag(CN)_3^{2-}$
		K_1	K_2	K_3
Constantes d'équilibre	Gauguin ⁴⁵	$3,99 \cdot 10^{-12}$	$1,58 \cdot 10^{-21}$	-
	Azzam et Shimi ⁴²	$5,83 \cdot 10^{-12}$	$3,67 \cdot 10^{-21}$	$10,45 \cdot 10^{-23}$
	Ammar et al ⁴³	-	-	$1,66 \cdot 10^{-23}$
Potentiels standards	Sources	$E^\circ_{AgCN/Ag}$	$E^\circ_{Ag(CN)_2^-/Ag}$	$E^\circ_{Ag(CN)_3^{2-}/Ag}$
		-	-0,403 V/ESH	-
Potentiels standards	Azzam et Shimi ⁴²	-0,135 V/ESH	-0,407 V/ESH	-0,498 V/ESH

Tableau 1 : Valeurs de la littérature des constantes d'équilibre et des potentiels standards des différents complexes

Plusieurs auteurs font référence à un dernier complexe coordination 4, mais la faible stabilité de $AgCN_4^{3-}$ suscite la controverse quant à son domaine d'existence en solution ^{42,43}.

Ces électrolytes ont l'avantage d'être relativement stables et économiques. L'inconvénient notable de ces bains réside dans le danger du cyanure sur l'environnement et la santé. Il convient de prêter une attention particulière au traitement des eaux de rejet ainsi qu'au risque de formation d'acide cyanhydrique ($pK_a = 9.21$) lors de l'acidification du milieu, comme en témoigne le changement de pente de l'équilibre $Ag(CN)_2^-/Ag$ sur le diagramme potentiel-pH de l'argent en milieu cyanure (Figure 12) ²¹.

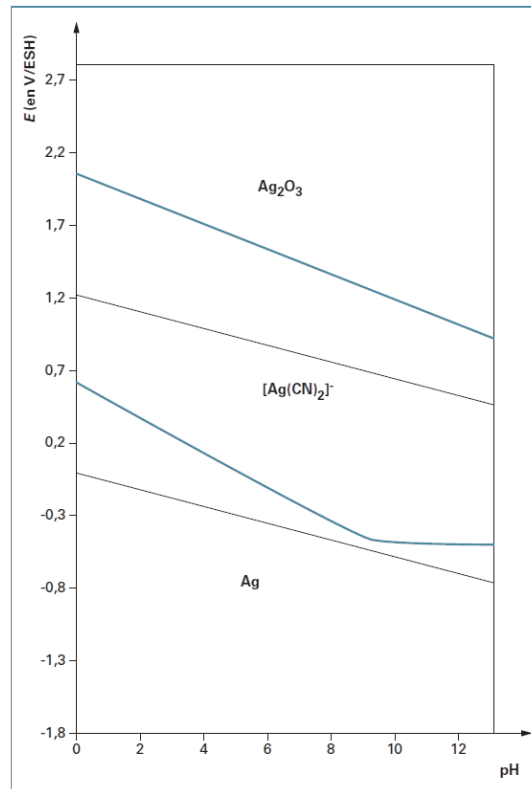


Figure 12 : Diagramme de Pourbaix du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ ($C=0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) ⁴¹

Différentes formulations d'électrolytes d'argent cyanurés sont reportées dans le Tableau 2.

Composition (g.L^{-1}) et paramètres de fonctionnement	Bains d'argent cyanurés		
	Lacourcelle ⁴	Chalumeau ²¹	Gay ⁴⁶
Ag	20-40	16,2	30
soit en $Ag(CN)$	25-50	-	37,5
soit en $KAg(CN)_2$	37-74	30	55
KCN	40-80	60	12-120
K_2CO_3	10-20	14	-
pH	11,5-12	12,5	-
Température	20-30 °C	25 °C	20-30 °C
Densité de courant cathodique	$< 1 \text{ A.dm}^{-2}$	$0,5-1,5 \text{ A.dm}^{-2}$	$0,5-1 \text{ A.dm}^{-2}$
Rendement	100%	99%	-
Anodes	Argent pur	Solubles	-

Tableau 2 : Les différents électrolytes d'argent cyanurés

Les revêtements obtenus avec les électrolytes proposés sont blancs et mats. Pour obtenir un revêtement brillant, il est nécessaire d'ajouter des additifs organiques appelés nivelants ou brillanters tel que le sulfure de carbone, la thiourée, le thiosemicarbazide ou des sels de métaux à l'état de trace (antimoine, sélénium ^{4,21})...

Les électrolytes au thiosulfate

Les dangers sur la santé comme sur l'environnement associés aux formulations précédentes ont conduit au développement de formulations exemptes de cyanures. Parmi les solutions alternatives, les bains au thiosulfate ont une plus faible stabilité que leurs homologues cyanurés et sont également plus enclins aux dépôts par déplacement. Quelques formulations types sont données dans le tableau suivant :

Composition (g.L ⁻¹) et paramètres de fonctionnement	Bains au thiosulfate	
	Blair ⁴⁷	Chalumeau ²¹
Ag	30	4,5
soit en AgCl	40	6
Na ₂ S ₂ O ₅	30-50	-
Na ₂ S ₂ O ₃	300-500	20
Na ₂ SO ₄	50	20
pH	8-10	4-6
Température	15-30 °C	35-40 °C
Densité de courant cathodique	0,3-0,5 A.dm ⁻²	0,1-1 A.dm ⁻²
Rendement	-	99%
Anodes	Argent ou acier inoxydable	Acier inoxydable

Tableau 3 : Les différents électrolytes au thiosulfate

Les revêtements obtenus sont brillants et légèrement jaunes.

Il existe d'autres électrolytes d'argentage mais leur utilisation reste marginale. Citons tout de même les procédés d'argentage au méthanesulfonate d'argent ⁴⁸, qui fonctionnent à des pH très acides et dont le développement est plutôt récent.

L'électrolyte retenu pour ces travaux sera l'**électrolyte d'argent cyanuré** qui constitue à l'heure actuelle la référence pour l'électrodéposition de l'argent, grâce à sa facilité d'utilisation, sa robustesse et la littérature conséquente qui y est consacré.

II.3. Electrodeposition de l'argent-étain

II.3.a. Electrodeposition des alliages

L'électrodeposition d'alliages est particulièrement intéressante car elle permet d'obtenir des revêtements possédant des propriétés différentes de celles de chaque élément pris séparément. Du fait du très grand nombre de combinaisons possibles, il existe une multitude d'applications potentielles ³⁹.

Principe de la codéposition

Pour rendre la co-déposition d'un alliage possible, il est nécessaire que les éléments métalliques à réduire (M_1 et M_2) se trouvent sous des formes ioniques telles que leurs potentiels de dépôt E_d soient proches. Le potentiel de dépôt de l'alliage doit être tel que :

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln[M^{n_1+}] + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln[M^{n_2+}] + \eta_2 \quad \text{Équation 22}$$

La Figure 13 schématise le phénomène de polarisation cathodique entraînant l'élaboration d'un alliage. Les courbes en bleu illustrent la réponse électrochimique obtenue pour chaque métal pris séparément (courbe pleine pour M_1 et en pointillé pour M_2). La réponse globale de réduction de l'alliage est quant à elle tracée en noire. Deux zones particulières peuvent être décrites :

- Entre E_{d1} et E_{d2} ; seul le **métal M1** se dépose.
- Lorsque E_d est inférieur E_{d2} ; il y a formation du **codépôt**.

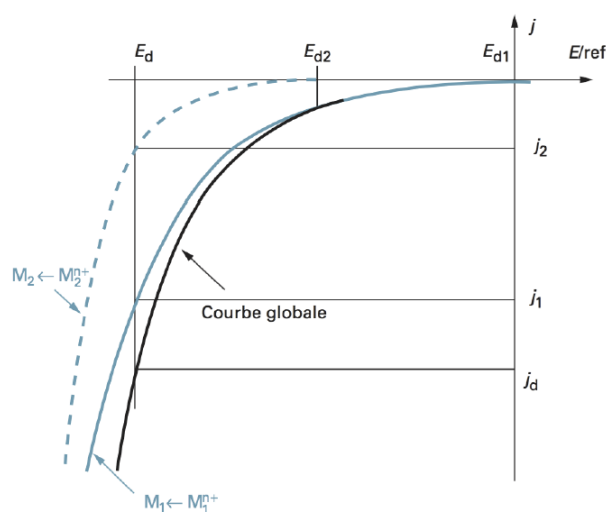


Figure 13 :Principe de codéposition d'un alliage ³⁹

Au potentiel E_d , il passe un courant $j_d = j_1 + j_2$. La fraction de courant $j_1/(j_1+j_2)$ est utilisée pour la réduction du métal M_1 tandis que la fraction $j_2/(j_1+j_2)$ sert à la réduction de M_2 . La codéposition de deux métaux n'est possible qu'à condition que leurs potentiels soient relativement proches ($\Delta E < 30\text{mV}$)³⁹. Il est possible de rapprocher les potentiels de deux métaux en jouant sur plusieurs paramètres :

- **La concentration des ions** dans l'électrolyte : une diminution de la concentration d'un des deux métaux abaisse son potentiel thermodynamique, et inversement.
- **Les complexants** : ils modifient le potentiel de réduction de l'espèce métallique en se liant avec elle.
- **Les conditions de dépôt** : l'agitation, la température ou la densité de courant sont autant de facteurs qui peuvent modifier les surtensions.
- **Le dégagement d'hydrogène** : qui peut inhiber la réduction de l'alliage s'il apparaît à des faibles surtensions.

La classification des alliages selon Brenner

En 1963, Alfred Brenner classe les alliages à partir de considérations thermodynamiques⁴⁹. Ils sont divisés en 5 groupes :

- **Les systèmes normaux** : c'est un système où le métal le plus noble se dépose préférentiellement au métal le moins noble. Ils se décomposent en trois sous-catégories :
 - Les systèmes réguliers : l'électrodéposition de l'alliage est contrôlée par les phénomènes de diffusion. Une augmentation de la température, de l'agitation, de la concentration totale des ions métalliques en solution ou une diminution de la densité de courant ont pour effet d'augmenter la concentration du métal le plus noble à proximité de l'électrode, favorisant la réduction de ce métal.
 - Les systèmes irréguliers : les facteurs thermodynamiques et cinétiques jouent un rôle dans la composition de l'alliage. Ces systèmes sont sous contrôle d'activation, où les potentiels des deux éléments sont très rapprochés et/ou les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides.
 - Les systèmes équilibrés : ils n'apparaissent que lorsque le rapport des concentrations des métaux dans l'alliage est le même que celui de l'électrolyte. Ceci n'est possible que par l'application de courants d'électrolyse très faible, rendant toute application technique inenvisageable.

- **Les systèmes anormaux** : le comportement de ces systèmes diffère de celui attendu compte tenu des conditions d'équilibre thermodynamique. Ils se divisent en deux sous-groupes :
 - Les systèmes «anormaux» : le métal le moins noble se dépose préférentiellement. La concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée qu'au sein de l'électrolyte.
 - Les systèmes induits : certains métaux, comme le tungstène et le molybdène, ne peuvent se déposer seuls. Cependant en présence d'un autre métal dit « inducteur », ils peuvent se codéposer sous forme d'alliage.

La classification de Landolt

Alors que la classification de Brenner considère l'aspect thermodynamique de la codéposition, la classification de Landolt prend en considération l'aspect cinétique du processus⁵⁰. Cette classification s'appuie sur le fait que lors de l'électrodéposition d'un alliage, le courant total correspond à la somme des courants partiels de décharge de chaque élément, et distingue trois comportements différents :

- **Les systèmes de codéposition non interactive** : les courants partiels de réduction de chacun des métaux sont indépendants les uns des autres. Ils ne concernent que des cas assez rares.
- **Les systèmes couplés par le transfert de charge** : la vitesse du transfert de charge de l'espèce M_1 dépend de celle de l'espèce M_2 . La décharge de M_2 peut induire une augmentation ou une baisse de la décharge de M_1 .
 - Codéposition « inhibée » : le transfert de charge de l'élément M_2 ralentit celui de M_1 . Le système « anormal » de Brenner peut être interprété comme un effet d'inhibition de l'élément codéposé.
 - Codéposition « catalysée » : le transfert de l'élément M_2 accélère celui de M_1 . Le mécanisme de « codéposition induite » de Brenner peut être expliqué par un effet catalytique du métal déposé.
- **Les systèmes couplés par le transport de matière** : le courant partiel de dépôt du métal M_1 dépend du transport d'une autre espèce. La réduction d'un élément complexé peut relâcher des ligands à la surface de la cathode, ce qui modifie les conditions de complexation et influe sur la vitesse de réduction du métal codéposant.

II.3.b. Les alliages : notion de métallurgie

Par définition, un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. L'élément majoritaire est appelé métal de base ou « base » tandis que les éléments ajoutés sont les éléments d'alliages ou éléments d'addition.

D'après Watanabe ²⁶, les alliages binaires électrodéposés peuvent être classés en cinq catégories de structures métallographiques selon les interactions développées entre les deux métaux.

Séparation des phases métalliques

Lorsque les forces de liaison entre les atomes du même métal (A-A ou B-B) sont plus fortes que celles impliquant les deux métaux (A-B), des phases riches en chacun des métaux (solutions solides de A dans B et inversement) sont formées lors de la codéposition (Figure 14). Ce type de microstructure est souvent observé dans les alliages présentant des phases eutectiques et/ou péritectique (comportement du point de fusion différents).

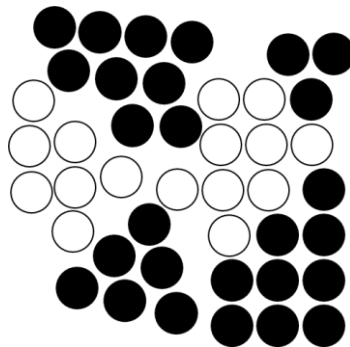


Figure 14 : Schéma illustrant la séparation des phases

Solutions solides

Les forces de liaison entre les atomes du même métal sont du même ordre de grandeur que celles existants entre les éléments de l'alliage. Ces deux types de liaisons sont donc présents dans la structure cristalline. On distingue deux sortes de solutions solides (Figure 15):

- La solution solide **interstitielle** : le rayon des atomes de l'élément d'addition est plus faible que celui des atomes du métal de base. Les atomes de l'élément d'addition sont distribués dans les sites interstitiels du réseau cristallin de l'élément majoritaire.
- Solution solide de **substitution** : l'élément d'addition a cette fois un rayon atomique proche de celui du métal de base. Les atomes de l'élément d'addition sont incorporés dans le réseau cristallin en lieu et place de certains atomes de la matrice.

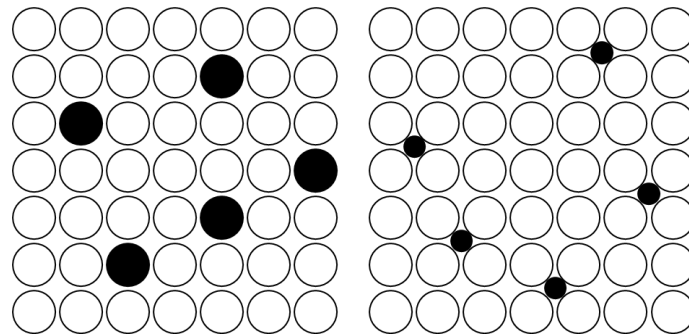


Figure 15 : Schéma d'une solution solide de substitution (gauche) et interstitielle (droite)

Phases amorphes

Cela intervient lorsque la force de cohésion qui lie les deux éléments (A-B) est plus forte que celles entre les éléments seuls (A-A et B-B) et que de plus, les rayons atomiques ou les nombres de coordination des atomes sont très différents. Dans ces conditions il devient difficile d'obtenir la croissance d'un alliage bien ordonné et il résulte la formation d'une structure aléatoire (Figure 16).

Composés intermétalliques

Si les conditions nécessaires en termes de rayon atomique et de coordinence sont réunies, des composés intermétalliques peuvent se former lors de l'électrodéposition (Figure 16). Ces composés peuvent également apparaître après que des phases amorphes ou métastables aient subi un traitement thermique.

Phases métastables

Les conditions de formation sont sensiblement les mêmes que pour les composés intermétalliques, sauf que les phases déposées ne sont pas thermodynamiquement stables (Figure 16). Elles apparaissent en présence d'au moins un métal à point de fusion élevé, et de composés intermétalliques (cas d'une solution solide sursaturée en éléments d'alliage).

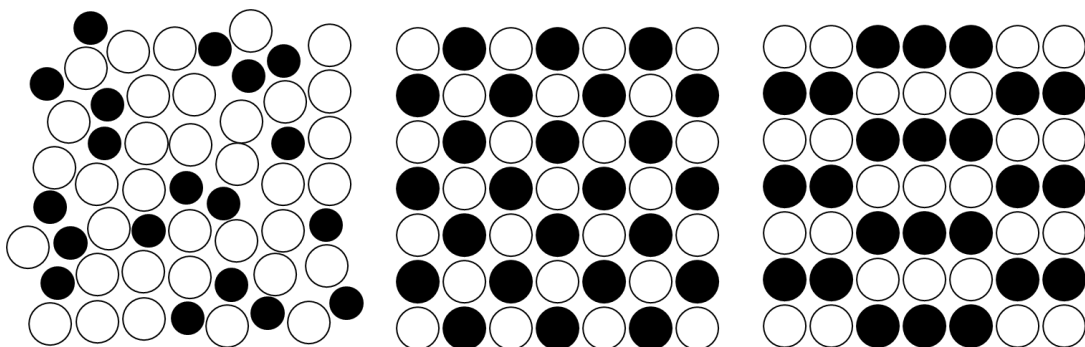


Figure 16 : Schéma illustrant les phases amorphes (gauche), métastables (centre) et les composés intermétalliques (droite)

II.3.c. Cas de l'argent-étain

Les alliages sont généralement définis par leur diagramme de phase ⁵¹. Ainsi, dans le cas de l'argent étain (Figure 17), il existe un certain nombre de phases dont les teneurs en argent et en étain sont variables.

L'étain existe naturellement sous deux formes allotropiques : la forme α et la forme β . La seconde, également appelée étain blanc, cristallise dans le système quadratique et est stable pour des températures supérieures à 13,2°C. En dessous de cette température, l'étain blanc se transforme en étain gris (forme α), de structure cubique. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation de volume, due au changement de maille cristalline, qui provoque la désagrégation des objets d'étain et qui a valu à ce phénomène la dénomination de « peste de l'étain » ⁵².

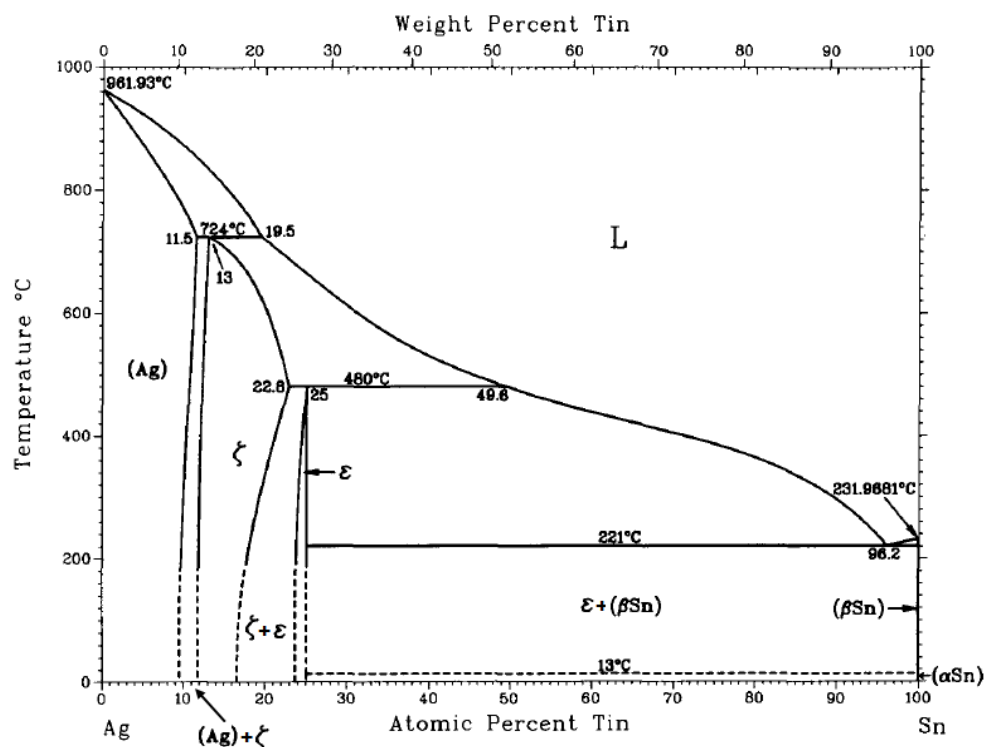


Figure 17 : Diagramme de phase de l'argent-étain ⁵¹

Pour de faibles teneurs en étain, l'alliage se trouve sous la forme d'une solution solide d'argent où l'étain est incorporé par substitution dans le réseau cubique face centré de l'argent (jusqu'à une teneur de 9,5% à 20 °C). Au contraire, l'argent est très peu soluble dans le réseau du β -étain (0,09% au maximum). Il existe également deux autres phases, une phase désordonnée ζ de structure hexagonale compacte et une phase ϵ dont la structure est semblable à celle du composé défini Ag₃Sn. Le détail des différentes phases de l'argent-étain est donné dans la Figure 18.

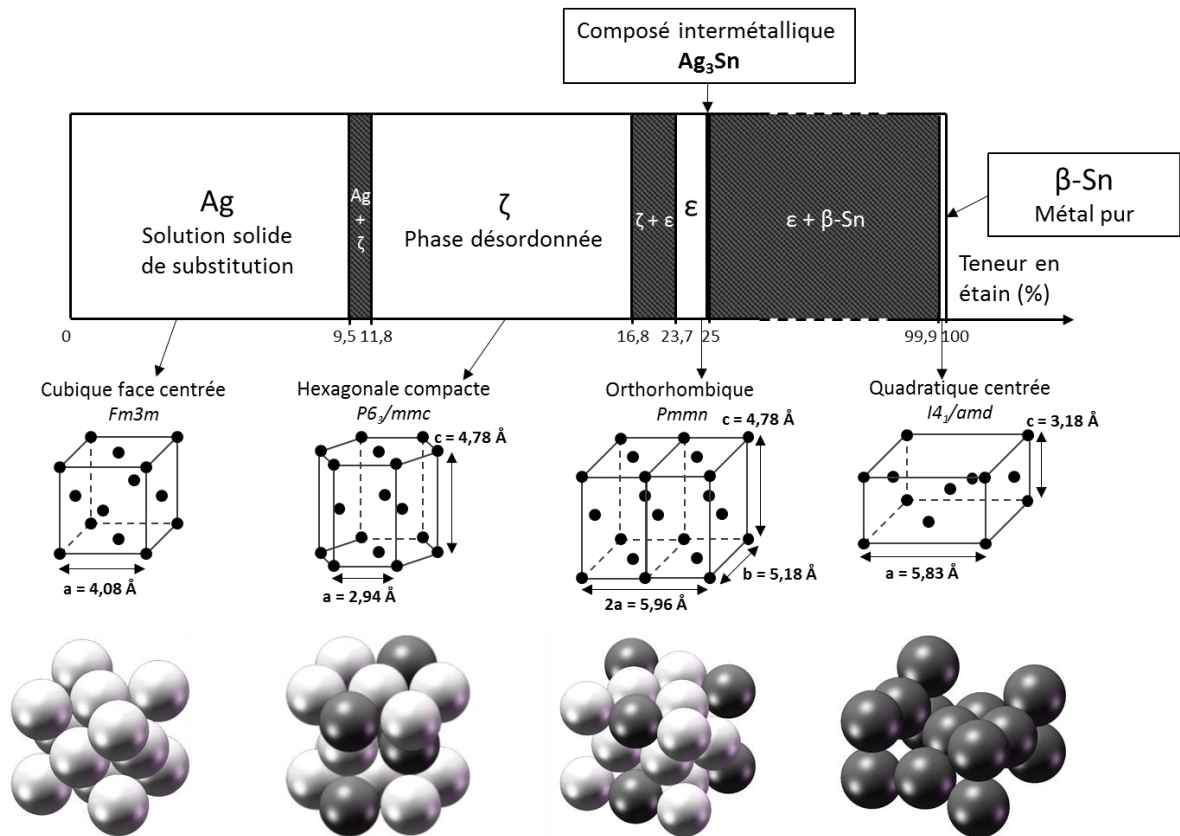


Figure 18 : Teneur en étain minimale et maximale des différentes phases de l'alliage Ag-Sn à 20°C

Les structures ζ et ϵ ont des paramètres de maille relativement proches, comme en témoigne la Figure 19 dans laquelle les deux mailles cristallines ont été superposées. La phase ζ présente une teneur en étain comprise entre 11,8 et 16,8%. Elle cristallise dans une structure hexagonale compacte désordonnée où les atomes d'étain et d'argent ne présentent pas d'ordre à petite ou grande échelle. La structure orthorhombique de la phase ϵ (23,7 à 25% d'étain) résulte d'une distorsion de la maille hexagonale compacte précédemment citée.

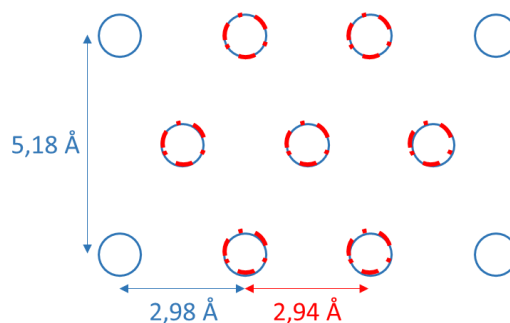


Figure 19 : Superposition des mailles orthorhombique ϵ (bleue) et hexagonale compacte ζ (rouge)

Dans la littérature, la structure de la phase ϵ est assimilée à celle du composé Cu_3Ti ⁵¹. C'est d'ailleurs le cas pour nombre de composés de cette stœchiométrie tel que Cu_3Sn ⁵³ ou Ag_3Bi ⁵⁴. Il existe un désaccord dans la communauté scientifique concernant l'organisation interne des atomes d'argent et d'étain au sein de la maille cristalline. Certains auteurs^{55,56} ont établi

que les atomes d'étain étaient situés sur les deux mêmes sommets d'une face (Figure 20). Une étude plus récente place au contraire une partie de ces atomes sur les sommets diagonaux⁵³. Les moyens de caractérisation ayant considérablement évolué en 30 ans, le modèle le plus récent semble le plus juste.

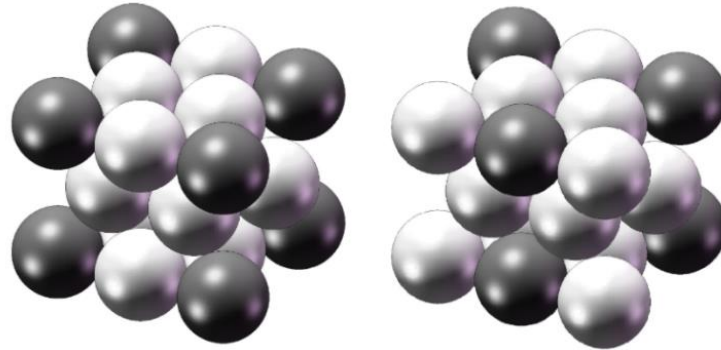


Figure 20 : Les deux structures cristallines possibles d' Ag_3Sn : l'ancien modèle (gauche) et le plus récent (droite)

Bernal⁵⁷ définit la structure de longue période de cette phase comme étant une superstructure à antiphase périodique. La spécificité de cette structure réside dans le décalage à intervalles réguliers des différentes strates d'atomes qui la constituent. Elle est construite autour d'une maille orthorhombique de paramètres suivants :

$$a_0 = 5,96 \text{ \AA} \quad b_0 = 5,18 \text{ \AA} \quad c_0 = 4,78 \text{ \AA}.$$

Les paramètres de maille de cette superstructure sont :

$$a_s = a_0 \quad b_s = 10b_0 \quad c_0 = c_0$$

La Figure 21 représente la superstructure de longue période de la phase ϵ comme elle est décrite dans la littérature. Elle présente un décalage de ces strates d'atomes tous les 5 motifs (le plan médian devient le plan supérieur, le plan inférieur devient le plan médian...).

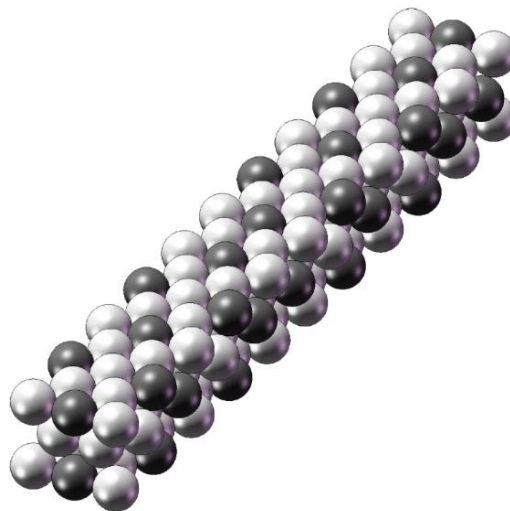


Figure 21 : La superstructure à antiphase périodique du composé Ag_3Sn

II.3.d. Les électrolytes d'argent étain

Les bains d'argent étain se divisent en deux catégories principales, selon le milieu dans lequel ils sont formulés : les électrolytes acides et alcalins.

Les électrolytes alcalins

Les électrolytes alcalins dérivent des bains d'argent cyanurés. L'argent est maintenu en solution par le cyanure tandis que l'étain est complexé par un sel d'acide faible comme le pyrophosphate de potassium ou le D-gluconate de potassium (Tableau 4).

Composition (g.L ⁻¹) et paramètres de fonctionnement	Bains d'argent-étain alcalins		
	Kubota ⁸	Hempel ⁵⁸	
		Formulation 1	Formulation 2
KAg(CN) ₂	14	10	40
KCN	-	100	100
SnCl ₂ , 2H ₂ O	56	10	15
K ₄ P ₂ O ₇ (pyrophosphate de potassium)	230	80	-
C ₆ H ₁₁ KO ₇ (D-gluconate de potassium)	-	-	140
KOH	-	20	5
pH	9	10,1	13
Température	25 °C	60 °C	60 °C
Densité de courant cathodique	0,5-2,5 A.dm ⁻²	1-15 A.dm ⁻²	1,3-5 A.dm ⁻²

Tableau 4 : Les électrolytes d'argent-étain alcalins

La complexation de l'étain par le pyrophosphate a été largement étudiée et mène à la formation de nombreux complexes en fonction du pH de l'électrolyte ⁵⁹⁻⁶¹. L'évolution de l'existence des complexes d'étain selon différents auteurs est présentée en Figure 22.

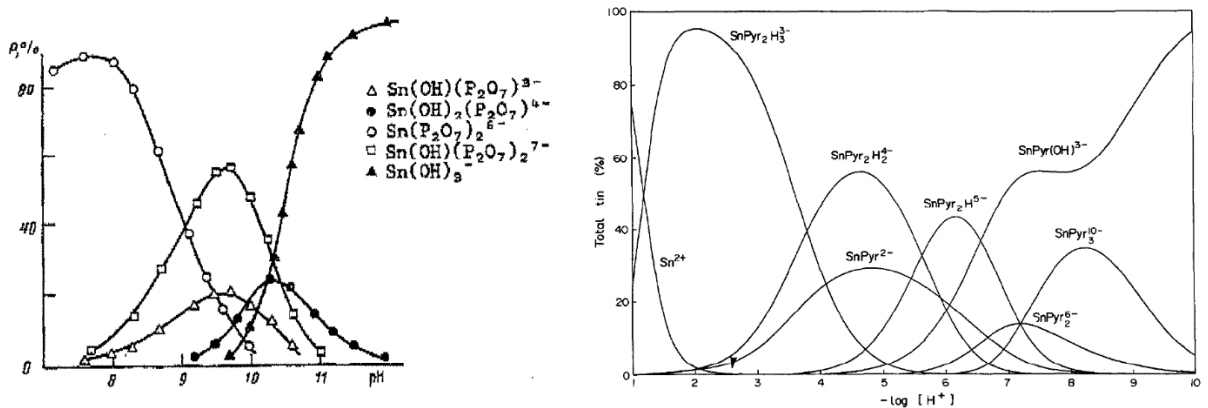


Figure 22 : Existence des différents complexes d'étain II en fonction du pH : selon Tur'yan et al ⁵⁹ à gauche ; selon Duffield et al ⁶¹ à droite.

Au pH classique d'utilisation de l'électrolyte d'argent-étain, les différentes études s'accordent toutes deux sur la présence du complexe $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ (ou SnPyr_2^{6-}). Il y a en revanche désaccord sur les autres espèces pouvant coexister dans ces conditions. La différence principale entre ces complexes tient dans le nombre et la nature des ligands (Pyr^{4-} ou OH^-) liés à $\text{Sn}(\text{II})$. Si l'existence des autres complexes est sujette à caution, l'existence du complexe SnPyr_2^{6-} est unanimement admise. L'étude de sa structure conclut que le complexe de structure pyramidale (Figure 23a) possède une énergie plus faible que son homologue (Figure 23b) ⁶².

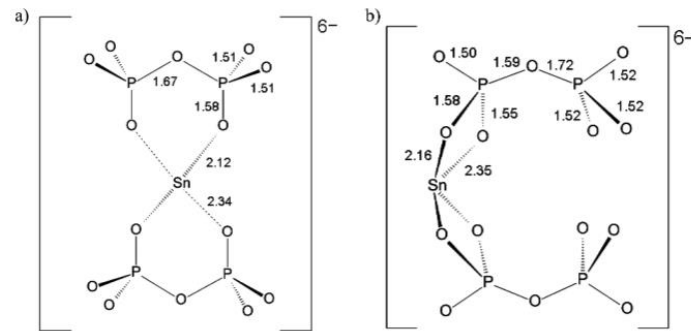


Figure 23 : Différentes structures du complexe $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$

Les électrolytes acides

La deuxième famille d'électrolyte concerne les bains d'argent-étain acides dans lesquels la complexation de l'argent et de l'étain est assurée par le même complexant. De nombreux brevets avec des complexants variés ont été déposés pour ces électrolytes :

Bains d'argent-étain acides				
	Composition (g.L ⁻¹) et paramètres de fonctionnement	Herklotz ⁶³	Heber ⁶⁴	Hansen ⁶⁵
Sel d'argent	AgNO ₃	10	-	-
	AgCH ₃ SO ₃	-	10	1,3
Sel d'étain	SnCl ₂ .2H ₂ O	10	-	-
	SnCH ₃ SO ₃	-	10	9,4
Complexant	1,4,5-triméthyl-1,2,4-triazolium-3-thiolate	-	20	-
	Acide thiomalique	45	-	-
	L-cysteine	-	-	10
Sel conducteur	Acide D-gluconique	50	20	-
Tampon pH	Acide méthanesulfonique	-	-	520
Agent réducteur	Vanadylacetylacetonate	-	0,2	-
Conditions	pH	0,7	1	-
	Température	25 °C	30 °C	25°C
	Densité de courant cathodique	1 A.dm ⁻²	5 A.dm ⁻²	1,6 A.dm ⁻²

Tableau 5 : Les électrolytes d'argent-étain acides

Les électrolytes d'argent-étain alcalins élaborés à partir de pyrophosphate de potassium sont toutefois les électrolytes les plus utilisés. La formulation de ces électrolytes, tout comme leur utilisation pour l'élaboration d'alliages électrodéposés, ont d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études^{8,35,36,59-61,66}. Pour ces raisons, l'électrolyte utilisé dans ces travaux sera un **électrolyte alcalin au cyanure-pyrophosphate**.

III. Nucléation et croissance des revêtements

III.1. Principe de l'électrocristallisation

Le processus d'électrocristallisation se déroule sous compétition permanente entre les phénomènes de germination et de croissance. De la prédominance de l'une de ces étapes résultera des microstructures de revêtements pouvant être très différentes. L'étude des premiers instants de formation des revêtements électrolytiques est donc d'une importance capitale dans la prédiction de la microstructure finale des revêtements. On s'intéressera ici à la nucléation et aux stades initiaux de la croissance, c'est-à-dire au bref intervalle de temps où la totalité de la surface du substrat n'est pas encore recouverte.

III.1.a. La nucléation

La nucléation ou germination des revêtements électrolytiques correspond aux étapes d'adsorption et de diffusion des adatoms à la surface du substrat (Figure 24). Pour augmenter leur stabilité, ces adatoms vont ensuite se combiner sous forme de clusters (ou germes) de tailles variables⁶⁷. La présence de défauts de surface favorise la création de germes à ces endroits, agissant comme des sites de croissance privilégiés jusqu'à leur disparition par recouvrement. L'état de surface initial du substrat a donc une grande influence sur l'étape de nucléation.

Dans le cas où le substrat ne présente pas de sites de croissance préférentiels et que les adatoms forment des liaisons très stables avec le substrat, les germes ont alors une épaisseur mono-atomique et sont précurseurs d'une croissance en deux dimensions. Au contraire, si les adatoms ont peu de cohésion avec le substrat, il est possible qu'ils se combinent de préférence aux germes déjà formés, initiant une croissance en trois dimensions.

Il existe ainsi une concurrence entre la formation de nouveaux clusters et la croissance de ceux déjà formés. La prédominance de l'un ou l'autre de ces phénomènes peut être à l'origine de différents modes de croissance. Une vitesse de nucléation supérieure à la vitesse de croissance entrainera par exemple la formation d'un revêtement constitué de petits cristaux

tandis qu'une vitesse de nucléation inférieure à celle de la croissance engendrera un dépôt composé de gros cristaux.

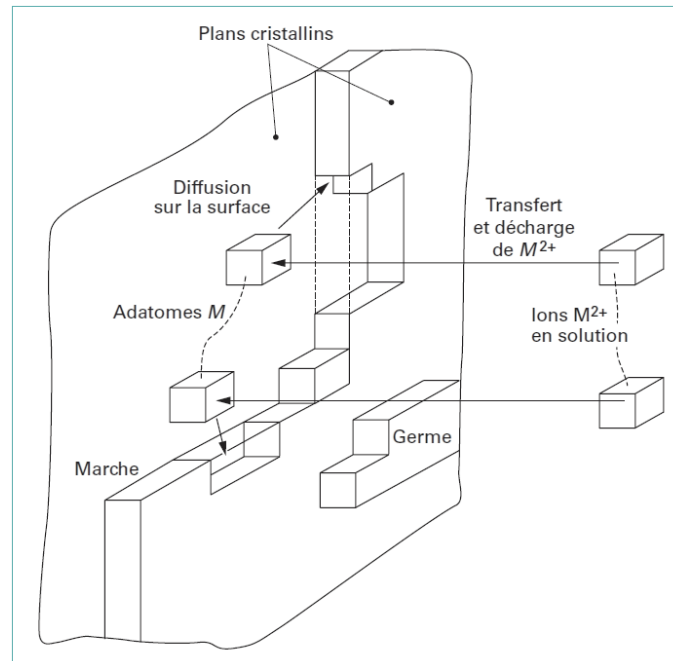


Figure 24 : schéma du processus de germination et croissance ⁶⁸

III.1.b. La croissance cristalline

La croissance cristalline correspond à l'incorporation d'adatoms dans les angles et bordures des couches atomiques en formation. Celle-ci est bidimensionnelle et devrait s'arrêter lorsque l'intégralité de l'électrode est recouverte d'une monocouche. Cependant, des dislocations se propagent en spirale, créant de nouveaux sites actifs faisant croître le revêtement de manière tridimensionnelle ⁶⁸.

Trois principaux modèles basés sur l'énergie de liaison entre l'adion et le substrat ($\Psi_{M_{ad-S}}$) ont été développés pour expliquer les phénomènes de croissance ⁶⁹. Ces modèles font l'approximation qu'aucun alliage ne se forme entre le substrat et le revêtement.

Mode croissance de « Volmer-Weber »

Ce mode de croissance survient lorsque l'énergie de liaison $\Psi_{M_{ad-S}}$ est plus faible que l'énergie de liaison $\Psi_{M_{ad-M}}$ entre un adatome et le revêtement. Cela signifie que les atomes auront tendance à former des îlots, générant ainsi une croissance en trois dimensions (Figure 25).

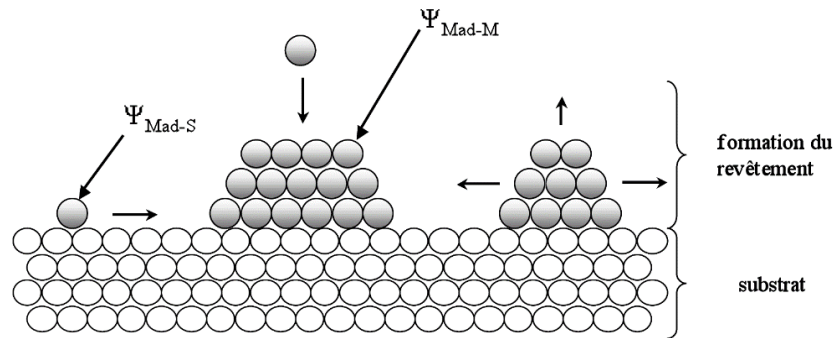


Figure 25 : Schéma illustrant le mode de croissance de "Volmer-Weber"

Mode de croissance de « Franck-Van der Merwe »

Dans le cas où l'énergie de liaison Ψ_{Mad-S} est supérieure à Ψ_{Mad-M} et si la structure cristalline du revêtement est proche de celle du substrat, la croissance se développe en deux dimensions, couche atomique par couche atomique (Figure 26).

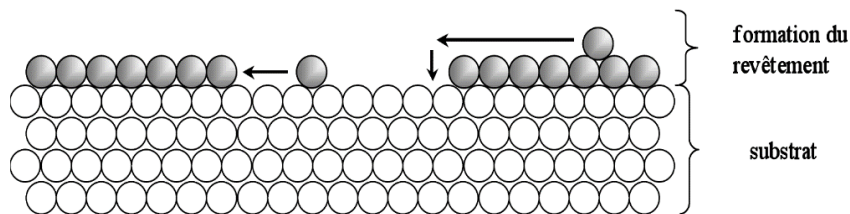


Figure 26 : Schéma représentant le mode de croissance de "Franck-Van der Merwe"

Mode de croissance « Stranski-Krastanov »

Comme précédemment, l'énergie de liaison des adions avec le substrat est plus grande qu'avec le revêtement, mais les structures cristallines des deux métaux ont un désaccord paramétrique important (c'est-à-dire des paramètres de maille trop éloignés ou des structures cristallines différentes). La croissance a d'abord lieu en deux dimensions jusqu'à formation d'une ou plusieurs monocouches, puis, lorsque l'influence du substrat et/ou la formation d'îlots devient énergiquement favorable, la croissance se poursuit en trois dimensions (Figure 27).

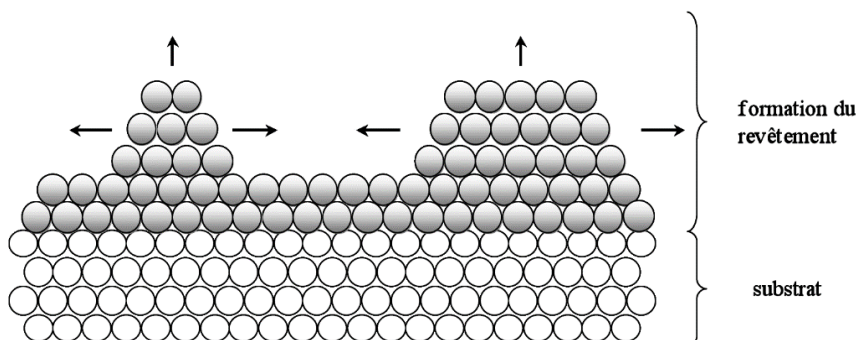


Figure 27 : Schéma illustrant le mode de croissance de "Stranski-Krastanov"

Paramètres influents

La croissance cristalline des revêtements électrolytiques est fortement dépendante de la structure initiale du substrat et des paramètres d'électrodéposition, c'est-à-dire le pH de l'électrolyte, sa conductivité, la concentration en espèce électro-active, le potentiel ou la densité de courant pour lesquels les revêtements sont réalisés... Il est admis que la croissance a lieu en trois étapes ⁷⁰ :

- Durant la première étape, qui s'étend sur de faibles épaisseurs, la structure du dépôt est principalement déterminée par la surface du substrat. Dans le cas où la différence de paramètre de maille entre la structure cristalline de métal constituant le substrat et celle du revêtement n'excède pas 15 %, l'orientation du revêtement est parallèle à celle du métal de base dans le cas de substrats monocristallins et polycristallins (orientés ou non). L'orientation du revêtement est aléatoire dans le cas d'un substrat amorphe.
- L'influence du substrat s'amenuise au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, plusieurs paramètres tels que la codéposition d'un autre métal ou l'adsorption d'hydrogène ainsi que l'inclusion de particules étrangères modifient la croissance initiale du revêtement. Cette étape de transition durant laquelle l'orientation initiée par le substrat s'amenuise peu à peu apparaît à des épaisseurs de 4 µm ou plus pour les substrats monocristallins et des épaisseurs comprises entre 0,1 et 0,5µm pour les substrats polycristallins. Cette étape s'étend ensuite sur quelques micromètres tout au plus.
- Lors de la dernière étape, la croissance cristalline est seulement déterminée par les conditions d'électrodéposition. L'orientation des revêtements ne subit plus l'influence du substrat et est indépendante de l'épaisseur du revêtement.

III.2. Mécanismes de nucléation

Les mécanismes de nucléation ont fait l'objet de nombreuses études et ont donné lieu à la création de plusieurs modèles théoriques ⁷¹⁻⁷⁴. La plupart des modèles s'accordent sur l'existence de deux mécanismes limites résultant de la compétition entre la création de nouveaux germes et la croissance de ceux existants :

- **La germination instantanée** pour laquelle les germes se forment de manière simultanée sur la surface. Les germes possèdent alors une taille similaire.
- **La germination progressive**, correspondant à la formation et à la croissance aléatoire des germes à la surface. Dans ce cas, la taille des germes est différente.

Les différents auteurs de ces modèles ont développé leurs propres visions des mécanismes de nucléation en s'appuyant sur ces deux cas limites. Le phénomène de nucléation est à l'origine d'importantes modifications du courant d'électrolyse. La Figure 28 montre l'évolution classique du courant durant la nucléation.

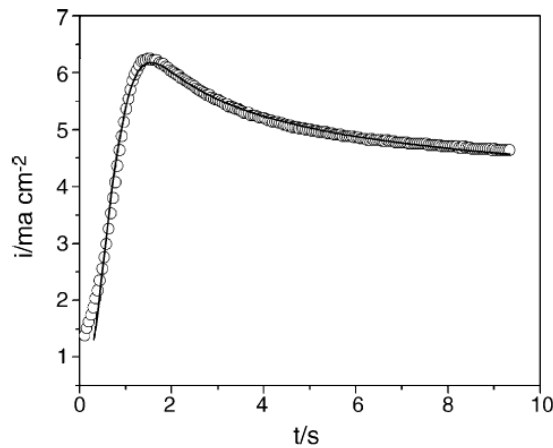


Figure 28 : Evolution du courant lors du phénomène de nucléation

III.2.a. Courant lié à la croissance d'un seul germe

Un germe se forme à la surface du substrat lorsqu'il atteint une taille critique après adsorption de nouveaux adatoms. La vitesse de germination par unité de surface est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dN}{dt} = (N_0 - N)A \quad \text{Équation 23}$$

N : densité de germes (nombre de germes. cm^{-2})

N_0 : densité maximale de germes

t : temps (s)

A : constante de vitesse de germination (s^{-1})

L'intégration de l'équation précédente donne l'expression de la densité de germes en fonction du temps :

$$N = N_0[1 - e^{-At}] \quad \text{Équation 24}$$

Les deux cas limites évoqués précédemment dépendent de la constante de vitesse de germination :

- Lorsque At est largement supérieur à 1 ; $N \approx N_0$, cela traduit un mécanisme de germination instantanée où tous les germes sont formés dès le début de la perturbation en potentiel.
- Lorsque At est largement inférieur à 1 ; $N \approx N_0At$, la germination est progressive car le nombre de germe devient de plus en plus grand au cours du temps.

Il est généralement admis que ces germes ont une forme hémisphérique. Le rayon r d'un germe hémisphérique qui croît sous diffusion, obtenu à partir de la loi de Faraday, s'exprime ainsi ⁷⁵:

$$r = \left(\frac{2MDC}{\rho} \right)^{1/2} (t - u)^{1/2} \quad \text{Équation 25}$$

M : masse molaire de l'élément déposé (g.mol^{-1}) D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
 C : concentration au cœur de la solution (mol.cm^{-3}) ρ : masse volumique de l'élément (g.cm^{-3})
 u : date de naissance du cluster (s)

Le courant correspondant à la croissance de ce germe seul devient alors :

$$j(t) = zF\pi \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/2} (2DC)^{3/2} (t - u)^{1/2} \quad \text{Équation 26}$$

z : valence de l'ion en solution F : constante de faraday (C.mol^{-1})

Lorsqu'un germe atteint sa taille critique et que sa croissance continue, une zone de déplétion se forme autour de lui, appelées zones de diffusion planaire. On parle de chevauchement lorsque plusieurs zones de diffusion se recouvrent (Figure 29).

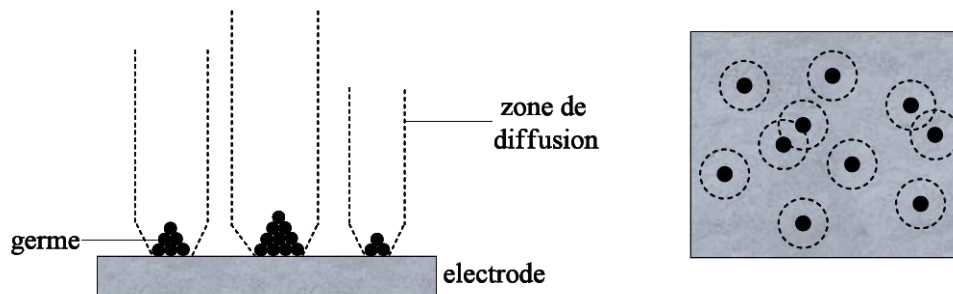


Figure 29 : Schéma représentatif des zones de diffusion

III.2.b. Croissance de plusieurs germes sans chevauchement

Sluyters-Rehbach et al ⁷³ ont été les premiers à considérer le problème général lié à la formation multiple de germes et à leur croissance en absence de chevauchement. Ils expriment le courant total sous cette forme :

$$j(t) = zF\pi \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/2} (2DC)^{3/2} \int_0^t (t - u)^{1/2} \frac{dN}{du} du \quad \text{Équation 27}$$

La solution à l'équation précédente existe seulement pour les deux cas limite de nucléation. Dans le cas d'une germination instantanée, le courant transitoire s'écrit sous la forme :

$$j(t) = zF\pi \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/2} (2DC)^{3/2} N_0 t^{1/2} \quad \text{Équation 28}$$

Dans le cas d'une germination progressive, le courant transitoire s'écrit:

$$j(t) = \frac{2}{3} zF\pi \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} (2DC)^{3/2} AN_0 t^{3/2} \quad \text{Équation 29}$$

III.2.c. Croissance de plusieurs germes avec chevauchement

Zones de diffusion

Lorsque la croissance des germes continue, les zones de diffusion qui les bordent commencent à se chevaucher. Ces zones sont décrites comme des cylindres qui entourent les germes, de rayon supérieur à ceux-ci et d'une hauteur égale à la couche de diffusion, qui correspond à la distance de l'électrode à partir de laquelle la concentration en espèces est la même qu'au cœur de la solution.

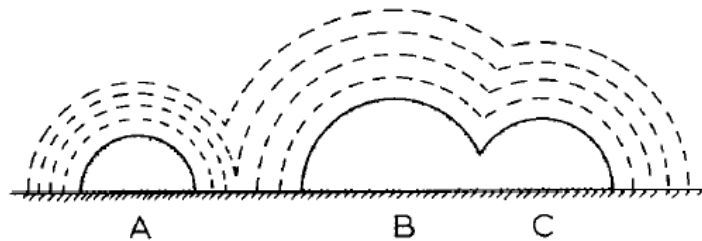


Figure 30 : Représentation schématique des interférences entre zones de diffusion

La Figure 30 montre les interférences entre zones de diffusion pouvant exister entre des germes séparés (A et B) et entre des germes coalescés (B et C). Les lignes en pointillés représentent les équi-concentrations dont les valeurs (de la plus haute à la plus basse) sont égales à C , $\frac{3}{4}C$, $\frac{1}{2}C$ et $\frac{1}{4}C$ (C étant la concentration au cœur de la solution).

La fraction de surface totale θ couverte par les zones de diffusion planaires s'exprime ainsi :

$$\theta = 1 - e^{-\theta_{ex}} \quad \text{Équation 30}$$

θ_{ex} représente la fraction de surface couverte par les zones de diffusion sans prise en compte des zones de chevauchement (donc $\theta < \theta_{ex}$).

Ces interactions doivent être prises en compte et les différents modèles théoriques diffèrent principalement dans leur interprétation des phénomènes de chevauchement de ces zones de diffusion.

Modèle de Scharifker et Hills

Ce modèle est largement utilisé dans la littérature pour décrire les mécanismes de nucléation ⁷⁶⁻⁷⁹. Le courant s'exprime selon l'équation de Cottrell pour un flux de diffusion de géométrie plane sur une surface θ ⁷¹ :

$$j(t) = \frac{zFCD^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} \theta = \frac{zFCD^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} (1 - e^{-\theta_{ex}}) \quad \text{Équation 31}$$

Dans ce modèle, la fraction totale recouverte θ_{ex} varie selon le type de nucléation développé.

Dans le cas d'une germination instantanée, le courant s'exprime de la façon suivante :

$$j(t) = \frac{zFCD^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} (1 - e^{-N\pi kDt}) \quad \text{Équation 32}$$

avec $k = \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{1/2}$

Pour une germination progressive, le courant s'écrit ainsi :

$$j(t) = \frac{zFCD^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} \left(1 - e^{-\frac{AN_0\pi k'Dt^2}{2}}\right) \quad \text{Équation 33}$$

avec $k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{1/2}$

Ce modèle présente tout de même plusieurs restrictions qui limitent son utilisation :

- L'obligation de classer le mode de nucléation.
- L'estimation d'un seul paramètre à la fois (N_0 ou A), en fonction du mode de nucléation choisi.
- La perte d'information dans le cas où les données expérimentales ne correspondent à aucun des deux cas limites.

Modèle de Scharifker et Mostany

Le modèle de Scharifker et Mostany ⁷² ne fait pas de distinction entre la germination instantanée et progressive. Il permet de contourner les restrictions liées au modèle précédent en identifiant simultanément les paramètres N_0 et A . Il est alors possible d'extraire des valeurs quantifiables pour chaque mode de nucléation, qu'il soit instantané, progressif ou intermédiaire. Dans ce modèle, le courant s'exprime selon :

$$j(t) = \frac{zFc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \left[1 - e^{-N_0\pi kDt \left(t - \frac{1-e^{-At}}{A} \right)} \right] \quad \text{Équation 34}$$

Les mécanismes de germination sont dépendants du nombre de germes initiaux, du taux de nucléation et du coefficient de diffusion des ions en solution. C'est ce modèle qui sera utilisé dans cette thèse pour décrire les courbes expérimentales obtenues par chronoampérométrie, car il permet d'obtenir la modélisation la plus proche du signal expérimental.

Autres modèles de nucléation

Il existe également d'autres modèles qui présentent des différences par rapport aux modèles déjà cités. Si le modèle de Scharifker-Mostany pose l'hypothèse que la hauteur des zones de diffusion est différente pour chaque germe, celui de Sluyters-Rehbach ⁷³ suppose que la hauteur des cylindres qui entourent les germes est toujours la même et équivaut à l'épaisseur de la couche de diffusion.

Citons également le modèle d'Heerman et Tarallo ⁷⁴ qui modifie celui de Scharifker-Mostany en émettant le postulat que la taille de ces cylindres de diffusion est fonction à la fois du temps mais également de la vitesse de formation du germe.

Chapitre II: Les ultrasons et leurs modes d'action

Le second chapitre s'intéresse à l'impact des ultrasons sur l'électrodéposition des revêtements. Les différents types d'ultrasons et leurs modes de génération seront détaillés, avant de s'intéresser à l'effet des différents phénomènes qu'ils induisent sur la nucléation et la croissance cristalline des revêtements électrolytiques.

I. Qu'est-ce que les ultrasons ?

I.1. Définition d'une onde

Une onde est la propagation d'une perturbation produisant sur son passage une variation réversible des propriétés physiques locales. Elle transporte de l'énergie sans transporter de matière. On peut distinguer deux types d'ondes :

- **Les ondes électromagnétiques** qui peuvent se propager dans le vide. Parmi elles, on distingue les ondes radios, les micro-ondes, les rayons X et γ , la lumière infrarouge, visible et ultraviolette (Figure 31)...

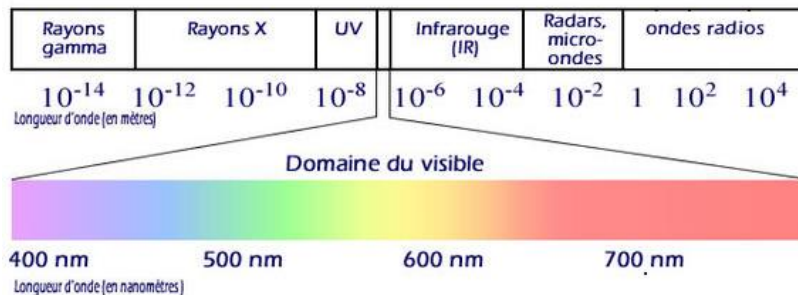


Figure 31 : Les différentes classes d'ondes électromagnétiques

- **Les ondes mécaniques** qui ont besoin d'un milieu de propagation élastique (gaz, liquide ou solide). Elles sont provoquées par la perturbation mécanique de l'équilibre du milieu. Les ondes sonores appartiennent à cette catégorie.

I.2. Les ultrasons

Les ultrasons sont des ondes mécaniques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz environ et quelques centaines de mégahertz. Ces ondes sont inaudibles pour l'oreille humaine. Comme pour toute onde acoustique, le milieu de propagation est soumis à une succession de dépressions et de compressions.

I.2.a. Historique

C'est en 1880 que l'effet piézoélectrique fut découvert par Pierre et Jacques Curie pour le quartz ⁸⁰. La plupart des générateurs d'ultrasons actuels utilisent l'effet piézoélectrique inverse (découvert par Lippmann en 1881).

Ce n'est qu'à la fin de la première guerre mondiale qu'apparait la première application des ultrasons avec l'invention du sonar par Langevin, destiné à la détection des sous-marins ⁸¹. Les effets chimiques des ultrasons ont été étudiés pour la première fois en 1927 par Richard et Loomis ^{82,83}, puis les effets biologiques par Dognon ⁸⁰ en 1930. Après 1940, les recherches sur les ultrasons et leurs effets se sont intensifiées et de nombreuses applications industrielles, militaires ou domestiques sont apparues.

Toutefois, durant les années 60-70, la recherche sur l'emploi des ultrasons en chimie a été délaissée. Elle suscite un regain d'intérêt depuis le début des années 80, avec l'apparition de nombreuses théories concernant la cavitation acoustique, son origine et ses effets physico-chimiques ⁸⁴.

I.2.b. Classification des ultrasons

Il est généralement admis que les ultrasons soient divisés en deux catégories ⁸⁵:

- **Les ultrasons de diagnostic**, aussi appelés ultrasons de faible puissance, dont la fréquence s'étend du mégahertz au gigahertz. La faible puissance de ces ondes (quelques Watt.cm⁻²) n'entraîne pas de modifications irréversibles du milieu de propagation. Le principe des ultrasons de diagnostic consiste à envoyer une impulsion ultrasonore dans le milieu à étudier et de capter l'écho produit par les hétérogénéités et les frontières de ce milieu. Ils sont utilisés pour le Contrôle Non Destructif (CND) qui regroupe les techniques d'échographie médicales, de télémétrie (mesure de distance), de transmission d'informations ou de détection.
- **Les ultrasons de puissance** dont la gamme de fréquence s'étend de 16 kHz à quelques mégahertz. Les intensités acoustiques peuvent atteindre plusieurs centaines de Watts par centimètre carré et de ce fait, l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation engendre de nombreuses modifications physico-chimiques qui sont à l'origine d'applications industrielles variées (nettoyage, applications thérapeutiques, émulsification, dégazage, dépollution de l'eau...).

I.3. Mode de génération

Il existe plusieurs dispositifs permettant de générer des ultrasons. Les plus connus seront présentés dans cette sous-partie ⁸⁶.

I.3.a. Générateur mécanique

Le générateur mécanique le plus simple est le sifflet mis au point par Galton en 1883 ⁸⁶. Il se compose d'un tube, dans lequel un fluide comprimé est expulsé dans une cavité résonnante dont la taille, variable, détermine la fréquence du son émis (Figure 32). Les ondes produites ont une fréquence comprise entre 3 et 50 kHz et leur intensité est suffisamment forte pour induire des effets chimiques en milieu liquide. Ce genre de générateur peut être utilisé pour émulsifier des liquides ou produire des aérosols.

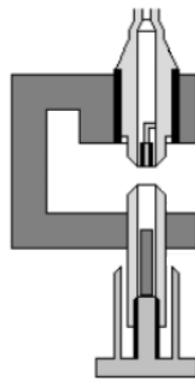


Figure 32 : Schéma du sifflet de Galton

I.3.b. Transducteur piézo-magnétique

Appelé aussi transducteur magnétostrictif, il se compose d'un barreau magnétique (en nickel ou alliage cobalt nickel) placé à l'intérieur d'un solénoïde (Figure 33). L'application d'un courant alternatif à la bobine induit des variations du champ magnétique et par conséquent des déformations périodiques du barreau. Ces transducteurs sont utilisés pour générer des ultrasons basse fréquence (< 100 kHz). Ils ont une résistance thermique élevée (> 180 °C) mais un rendement relativement faible.

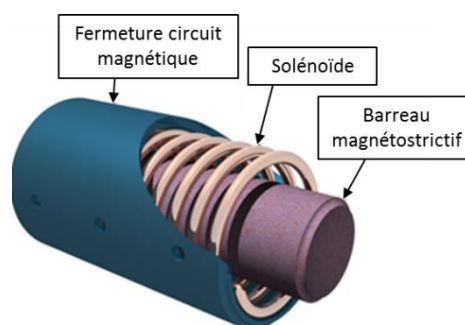


Figure 33 : Représentation 3D d'un transducteur piézo-magnétique

I.3.c. Transducteur piézoélectrique

Un matériau piézoélectrique est un matériau diélectrique capable de se polariser électriquement sous l'effet d'une contrainte mécanique et inversement, de se déformer lorsqu'on lui impose un champ électrique.

L'effet piézoélectrique repose sur le déplacement des charges à l'intérieur d'un matériau subissant une contrainte mécanique (Figure 34). En absence de déformation, les barycentres des charges positives et négatives sont confondus. La déformation de compression génère une séparation des centres des charges positives et négatives, d'où en résulte l'apparition d'un champ électrique ⁸⁷.

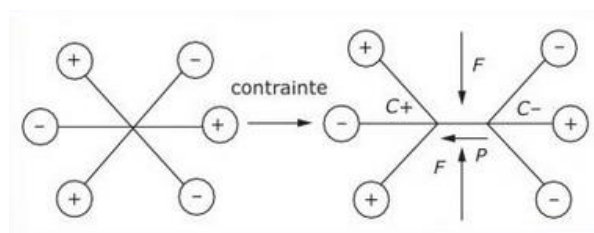


Figure 34 : Représentation des charges à l'intérieur d'un matériau piézoélectrique

L'effet inverse signifie que le matériau se déforme suite à l'apparition d'un champ électrique. Dans ce cas, le champ électrique crée une polarisation interne du matériau, dont la maille cristalline va se déformer pour rétablir l'équilibre. Les transducteurs piézoélectriques utilisent cette propriété pour générer les ultrasons. Actuellement, ce mode de génération est le plus largement utilisé et c'est ce type de transducteur qui a été employé durant cette étude.

Les principaux matériaux piézoélectriques se regroupent en trois classes principales : les cristaux, les polymères et les céramiques. Les plus utilisés industriellement sont les céramiques de type PZT (Zircotitanate de plomb : PbZrTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$...) qui permettent d'atteindre des rendements très élevés. L'inconvénient majeur des PZT réside dans leur faible résistance thermique. En effet il existe une température, appelée « température de Curie » ou « point de Curie », au-delà de laquelle le matériau perd irréversiblement ses propriétés piézoélectriques ⁸⁸.

II. Mise en œuvre et action des ultrasons

Pour bien comprendre les mécanismes de mise en œuvre des ultrasons, il est nécessaire de s'intéresser plus en détail à leur mode de propagation ainsi qu'à leurs différentes interactions avec les milieux traversés.

II.1. Propagation de l'onde

II.1.a. Dans un milieu infini

Caractérisation de l'onde acoustique

La propagation d'une onde acoustique dans un milieu provoque une perturbation infiniment petite par rapport aux conditions régnant dans le milieu non perturbé. Les particules sont alors soumises à un mouvement d'oscillation autour de leurs positions d'équilibre provoquant alternativement des zones de compression et de dépression (Figure 35).

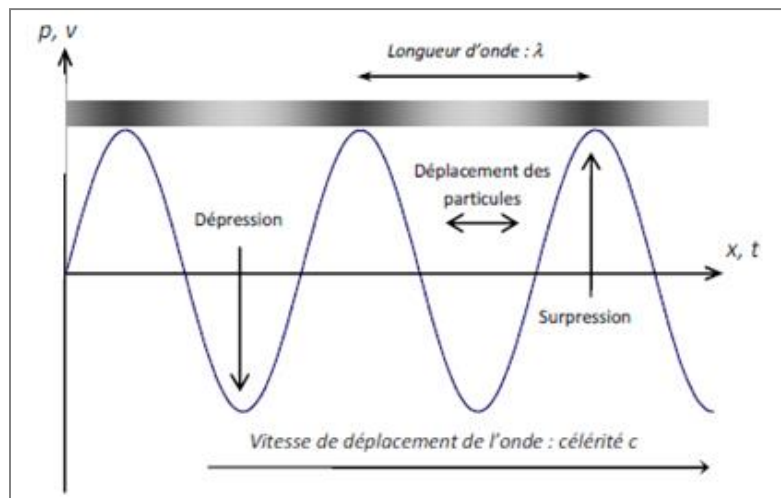


Figure 35 : Propagation d'une onde acoustique

L'onde acoustique est caractérisée par les paramètres suivants :

- La fréquence (Hz) : f
- La longueur d'onde (m) : λ
- La période (s) : $T = \frac{1}{f}$
- La pulsation (rad.s^{-1}) : $\omega = 2\pi f$
- Le nombre d'onde : $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$
- La célérité (m.s^{-1}) : $c = \lambda f$

La célérité d'une onde acoustique est fortement dépendante de la nature et de la température du milieu de propagation (Tableau 6)⁸⁹

	Milieux	Célérité (m.s ⁻¹)
Gaz	Air (0°C)	331
	Air sec (100°C)	366
	Hydrogène (0°C)	1286
	Oxygène (0°C)	317
	Hélium (0°C)	972
Liquide à 25°C	Eau	1493
	Alcool méthylique	1143
	Eau de mer	1533
Solide	Aluminium	5100
	Cuivre	3560
	Fer	5130
	Plomb	1322
	Caoutchouc vulcanisé	54

Tableau 6 : Célérité de l'onde acoustique en fonction du milieu de propagation ⁸⁹

Mode de propagation

On peut classer les ondes en trois différentes classes selon leurs modes de propagation ⁹⁰:

- **Les ondes longitudinales** ou de compression : les molécules constitutives du milieu oscillent dans la même direction que la propagation de l'onde. C'est le seul mode de propagation des ondes dans un liquide.
- **Les ondes transversales** ou de cisaillement : les molécules du milieu vibrent perpendiculairement au sens de propagation de l'onde. Les ondes sonores transversales ne peuvent se propager que dans les solides.
- **Les ondes modales** : elles comprennent les ondes guidées, les ondes de surface et d'interface. Elles possèdent un mode de propagation spécifique pour lequel l'énergie acoustique se propage perpendiculairement à ou aux interface(s).

II.1.b. Dans un milieu fini

Lorsque l'onde se propage dans un milieu fini, plusieurs modifications surviennent par rapport à la propagation de l'onde en milieu infini. L'onde sonore étant réfléchiée aux interfaces, une onde stationnaire peut naître de l'interaction de l'onde incidente et de l'onde réfléchiée ⁸⁸.

Réflexion et réfraction

Quand une onde incidente progressive atteint une interface entre deux milieux de propriétés acoustiques différentes, une partie de l'onde est réfléchiée dans le milieu d'origine sous forme d'onde régressive, tandis que l'autre partie est transmise (ou réfractée) au second milieu sous forme d'onde progressive (Figure 36). La fréquence de l'onde reste inchangée.

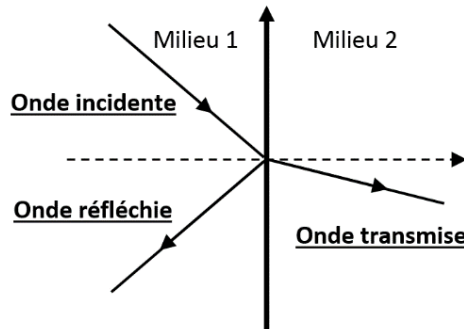


Figure 36 : Réflexion et réfraction de l'onde incidente

Ondes stationnaires

Lorsqu'une onde progressive est réfléchiée dans son milieu d'origine par une interface, l'onde incidente et l'onde réfléchiée interfèrent entre elles et donnent naissance à une onde stationnaire. Au sein d'une telle onde stationnaire, il n'y a plus de propagation d'énergie.

L'onde stationnaire est découpée en différentes zones :

- **Les nœuds de pression** (ou ventre de déplacement) : la pression à l'intérieur du liquide est constante et les molécules du milieu sont animées d'une oscillation maximale autour de leur point d'équilibre.
- **Les ventres de pression** (ou nœuds de déplacement) : les molécules sont immobiles, mais la pression du liquide oscille entre des phases intenses de surpression et de dépression.

Il faut toutefois distinguer deux conditions aux limites (Figure 37) :

- **L'interface est « rigide »** (liquide-solide) : le déplacement des molécules au niveau de la paroi est nul. La paroi se situe sur un nœud de déplacement.
- **L'interface est « libre »** (liquide-liquide ou liquide-air) : la surpression est nulle à l'interface. Elle se situe sur un nœud de pression.

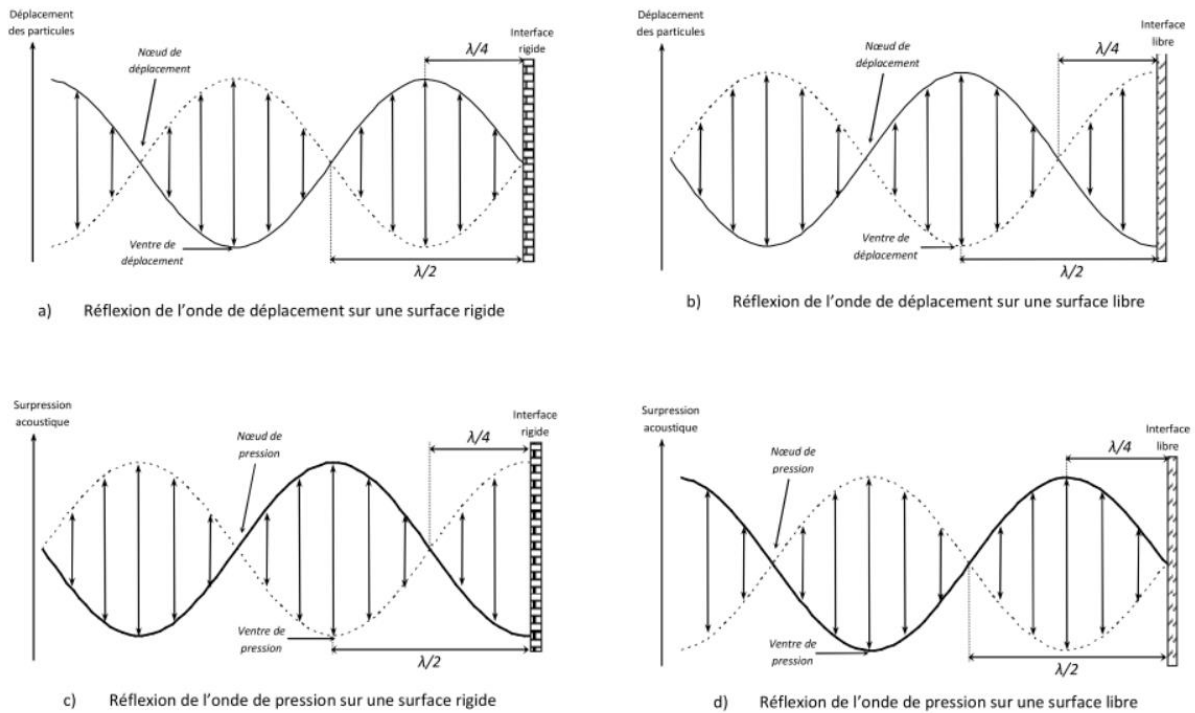


Figure 37: Répartition des nœuds et des ventres de pression/déplacement au sein d'une onde stationnaire

Les nœuds comme les ventres de pression sont séparés entre eux d'une distance égale à $\lambda/2$. Les bulles de cavitation, piégées dans les ventres de pression, s'organisent en « strates » séparées entre elles d'une demi-longueur d'onde. Cette organisation en strates est illustrée par la Figure 38, tirée des travaux de Viennet et al.⁹¹. Les bulles de cavitation se trouvent ici ordonnées en rangées distantes entre elles de 1,5 millimètre, ce qui correspond à la demi-longueur d'onde des ultrasons utilisés (500 kHz).

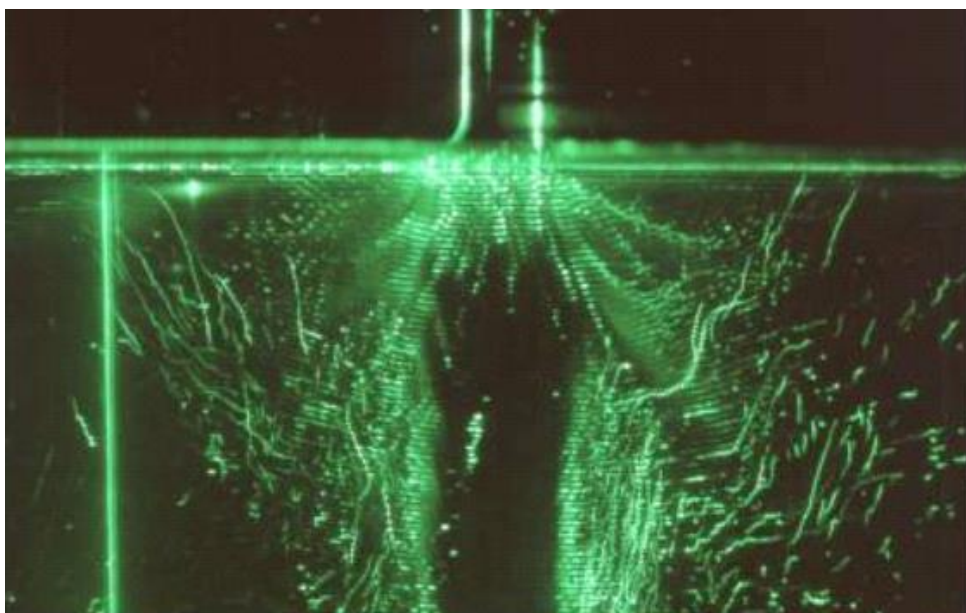


Figure 38: Répartition des bulles de cavitation à l'intérieur d'un champ acoustique⁹¹

Atténuation acoustique

Au sein du fluide, l'énergie acoustique se dissipe de manière graduelle et irréversible. Deux phénomènes sont à l'origine de cette atténuation : l'absorption et la diffusion.

- **L'absorption** de l'onde est due à trois causes :
 - La viscosité du fluide qui est à l'origine du frottement de ces molécules constitutives, entre elles et avec la paroi ⁹².
 - La conductivité thermique responsable des échanges de chaleur entre les zones du fluide comprimées, dont la température augmente, et les zones relaxées, dont la température diminue ⁸⁵.
 - La relaxation moléculaire traduisant un échange d'énergie entre l'onde acoustique et les mouvements internes des molécules (translation, rotation, vibration) ⁹³.

- **La diffusion** du rayonnement ultrasonore peut être attribuée à deux facteurs. Le premier de ces facteurs est constitué par les non linéarités induites par les changements de propriétés acoustiques des liquides, du fait des variations de pression. Le second facteur correspond à la présence d'hétérogénéités dans le milieu de propagation. Ces hétérogénéités sont principalement dues aux bulles de cavitation, qui possèdent elles-mêmes leurs propres mécanismes de dissipation de d'énergie ⁸⁸.

II.2. Interactions ultrasons/liquide

Lors de sa propagation, les interactions de l'onde acoustique avec le milieu de propagation sont à l'origine de différents phénomènes physico-chimiques.

II.2.a. Effets thermiques

L'absorption de l'onde acoustique par le milieu de propagation se traduit par une élévation de la température. La première cause de cet échauffement est due aux échanges thermiques entre les phases de compression et de dépression. En effet, lors d'un cycle acoustique, la chaleur absorbée durant une phase de compression est plus forte que celle cédée lors de la phase de relaxation lui succédant.

La seconde cause de cette élévation de température est imputable aux frottements visqueux ayant lieu entre les différentes couches du liquide mis en mouvement par le passage de l'onde vibratoire. Ce phénomène est donc très dépendant de la nature du liquide, et en particulier de sa viscosité.

L'énergie absorbée par unité de temps et de volume, c'est-à-dire la puissance volumique absorbée (Q_{US}) par le milieu de propagation lors du passage de l'onde acoustique s'exprime par l'équation de Pierce ⁹⁴ :

$$Q_{US} = 2\alpha I_{\alpha} \quad \text{Équation 35}$$

Q_{US} : puissance volumique absorbée ($W.m^{-3}$)

α : coefficient d'absorption (m^{-1})

I_{α} : intensité acoustique ($W.m^{-2}$)

Cette équation traduit la capacité des ultrasons à induire un échauffement dans le milieu de propagation en absence de cavitation. Une partie de cette augmentation de température est directement imputable à l'échauffement des transducteurs piézoélectriques lors de la conversion de l'énergie électrique en énergie acoustique. Cela est d'autant plus vrai lors de l'utilisation de transducteurs basses fréquences.

II.2.b. Courants de convection

L'absorption de l'onde acoustique par le milieu de propagation provoque également la création de courants de convection. Egalement appelés « courants de Eckart » ou « vents ultrasonores », ils proviennent de la mise en mouvement du fluide résultant du passage de l'onde acoustique.

L'énergie absorbée par le liquide initie des courants acoustiques dirigés dans le sens de propagation de l'onde. Eckart donne une expression de la vitesse $U(r)$ des courants de convection en un point repéré par sa position r par rapport à l'axe du transducteur ^{95,96} :

$$U(r) = \frac{\alpha I_{\alpha} R_t^2}{\eta_d c} G(r) \quad \text{Équation 36}$$

c : célérité ($m.s^{-1}$)

R_t : rayon du transducteur (m)

η_d : viscosité dynamique (Pa.s)

Avec $G(r)$ un facteur géométrique dépendant du rayon du transducteur (R_t) et du réacteur (R_c), pour un transducteur plan. Eckart donne les expressions suivantes ⁹⁵ :

$$G(r) = \left[\left(1 - \frac{r^2}{R_t^2}\right) - \left(1 - \frac{R_t^2}{2R_c^2}\right) \left(1 - \frac{r^2}{R_c^2}\right) \ln\left(\frac{R_t}{R_c}\right) \right] \text{ pour } 0 \leq r \leq R_t \quad \text{Équation 37}$$

$$G(r) = \left[\left(1 - \frac{R_t^2}{2R_c^2}\right) \left(1 - \frac{r^2}{R_c^2}\right) \ln\left(\frac{R_t}{R_c}\right) \right] \text{ pour } R_t \leq r \leq R_c \quad \text{Équation 38}$$

Ces courants de convection ont pour effet d'agiter le milieu, ce qui explique l'intérêt qu'on leur porte pour les procédés électrochimiques où l'approvisionnement de l'électrode en espèces électro-actives est essentiel.

II.2.c. Pression de radiation et geyser

La pression de radiation

Tout objet placé dans un champ ultrasonore subit une force de pression appelée pression de radiation. On distingue deux types de pression :

- **La pression de Rayleigh** est définie comme la différence entre la pression moyenne agissant sur une surface en mouvement et la pression qui agirait sur un fluide au repos de même densité ⁹⁷ :

$$P_{rad (rayleigh)} = \frac{(1+\gamma)I_a}{2c} \quad \text{Équation 39}$$

γ : rapport des capacités thermiques $\frac{C_P}{C_V}$ I_a : intensité acoustique ($W.m^{-2}$)

c : célérité ($m.s^{-1}$)

- **La pression de Langevin** est définie comme la différence entre la pression moyenne exercée sur un obstacle soumis à un champ acoustique et la pression qui règnerait dans le même milieu au repos, derrière cet obstacle ⁸⁸:

$$P_{rad (langevin)} = (1 + r_E) \frac{I_a}{c} \quad \text{Équation 40}$$

r_E : coefficient de réflexion de l'énergie.

Le geyser

La pression de radiation est responsable de la formation d'un geyser (fontaine acoustique) à l'interface air/eau. La hauteur de ce geyser est proportionnelle à l'intensité acoustique et dépend fortement de la viscosité du fluide. Si le geyser est suffisamment intense, le liquide peut se nébuliser.

II.2.d. Cavitation acoustique

Principe de la cavitation

La cavitation est un phénomène qui se traduit par la naissance, la croissance et l'implosion de bulles de gaz et de vapeur. Au sein des ventres de pression, qui sont soumis à des cycles de compression et dépression successifs, il y a rupture de la cohésion moléculaire du liquide lors de phases de dépression ce qui donne naissance à des bulles de cavitation. Les conditions de

pression et de température à l'intérieur de ces bulles sont extrêmes, elles peuvent atteindre localement plusieurs milliers de Kelvin et plusieurs centaines de bars ⁹⁸.

Il y a croissance de la bulle lors des phases de dépression par diffusion des gaz dissous vers la bulle, et diminution de la taille de bulle durant les phases de compression par diffusion des gaz de la bulle vers le liquide (Figure 39). Cependant, le volume de gaz entrant dans la bulle lors de la dépression est plus grand que le volume sortant pendant la compression, du fait que l'interface liquide/gaz est alors plus petite. La bulle de cavitation croit donc à chaque cycle de compression/dépression. Lorsque celle-ci atteint une taille critique, elle s'effondre violemment sur elle-même, libérant une grande quantité d'énergie au sein du liquide. L'énergie libérée sera elle-même à l'origine d'autres phénomènes.

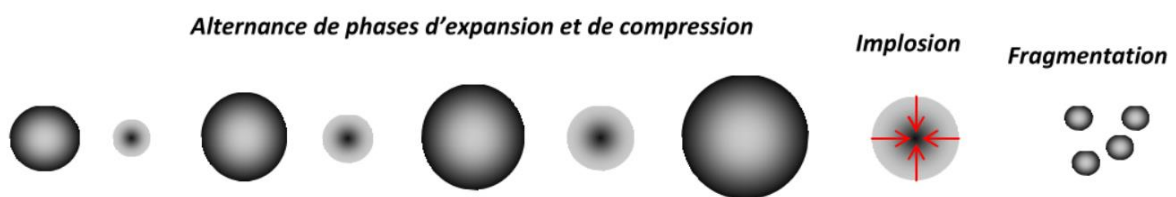


Figure 39: Principe de la cavitation (croissance par diffusion rectifiée)

Selon le mode et la vitesse de croissance, les bulles de cavitation peuvent être classés en deux types ⁹⁹ :

- **Les bulles de cavitation stables** apparaissent principalement à des basses fréquences et à des faibles intensités acoustiques. Les bulles croissent par diffusion rectifiée et leur taille varie très peu à chaque cycle ce qui leur procure une durée de vie relativement longue. Finalement, soit ces bulles coalescent et remontent à la surface du liquide, soit elles implosent. L'implosion étant alors grandement amortie par les gaz la constituant.
- **Les bulles de cavitation inertielles** apparaissent aux hautes fréquences et fortes intensités. Elles se caractérisent par une croissance explosive en un cycle suivie par une violente implosion. La durée de vie de ces bulles est de l'ordre d'une demi-période.

Le comportement des bulles de cavitation est intimement lié aux propriétés de l'onde acoustique (fréquence, intensité) ainsi qu'à la nature du fluide (viscosité, tension de surface).

Ondes de chocs et microjets

L'implosion des bulles de cavitation n'est pas la même au sein du liquide et à proximité d'une paroi rigide. Au sein du liquide, la bulle implose de façon symétrique en générant des ondes

de chocs, alors qu'au voisinage d'une surface, l'implosion devient dissymétrique, provoquant des pics locaux de pression à l'origine des microjets.

A proximité immédiate d'une surface, la bulle s'effondre sur elle-même de façon toroïdale, en créant des microjets dirigés vers la paroi (Figure 40). La vitesse des microjets dépend grandement des conditions de pression au moment de l'implosion, mais il est admis qu'ils peuvent atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde ¹⁰⁰. C'est ce phénomène particulier qui confère un pouvoir nettoyant aux ultrasons.

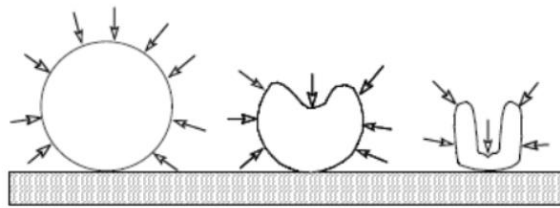


Figure 40: Implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface

Lors de l'implosion d'une bulle de cavitation inertielle, cette dernière émet une onde de choc dans le liquide. Les gaz qu'elle contient amortissent l'effondrement et conduisent à l'oscillation de la bulle, que l'on nomme « bruit acoustique » (Figure 41). La mesure par hydrophone des ondes de choc et des bruits acoustiques est d'ailleurs utilisée pour l'étude des bulles de cavitation. Les ondes de chocs participent également, dans une moindre mesure, à l'effet nettoyant des ultrasons ¹⁰¹.

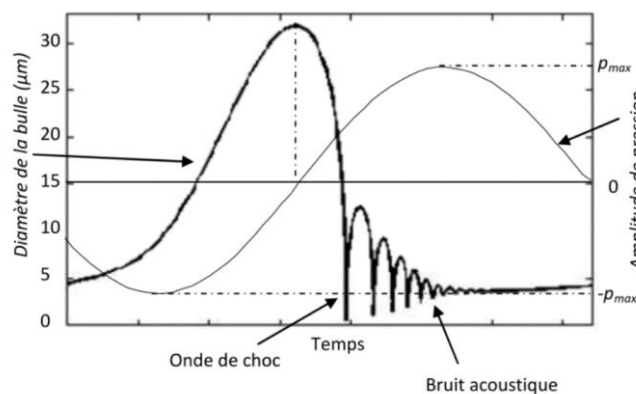


Figure 41: Implosion de la bulle et onde de choc

Sonolyse de l'eau

Lors de l'implosion des bulles de cavitation inertielles, les conditions extrêmes de pression et température (environ 5000K et 1000 atm ⁹⁸), peuvent provoquer la scission des molécules du milieu et donner naissance à des radicaux extrêmement réactifs. Ces radicaux, formés initialement dans la bulle, sont ensuite dispersés dans le milieu par les courants acoustiques.

Dans l'eau, la rupture homolytique des molécules crée des radicaux hydroxyles et hydrogènes¹⁰² :



Ces radicaux, très instables, peuvent ensuite réagir entre eux ou interagir avec d'autres molécules du milieu¹⁰³ :



Selon leur durée de vie, Luche¹⁰⁴ distingue deux types de radicaux :

- Les radicaux H° et OH° dont la durée de vie est supérieure à celle de la bulle de cavitation et qui pourront réagir avec les autres espèces du milieu.
- Les radicaux H° et OH° , dont la durée de vie est inférieure à celle de la bulle de cavitation, et qui se recombineront entre eux dans la bulle pour former de nouvelles espèces en solution (H_2O_2 , H_2O , H_2).

Ces radicaux sont à l'origine de nombreuses réactions d'oxydoréduction car ils sont susceptibles de réagir avec des ions métalliques et des espèces organiques dissoutes dans l'eau. C'est pourquoi les ultrasons sont envisagés pour la détoxification des eaux de rejets. La grande réactivité des radicaux OH° et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 permet la dégradation d'un grand nombre de molécules organiques ou minérales¹⁰⁵.

Bien que ceci n'ait jamais été étudié, il est probable que les espèces chimiques formées durant la sonolyse de l'eau interagissent avec celles contenues dans les solutions d'électrolyse pour former de nouvelles espèces. Les ions cyanures, constituants majoritaires des électrolytes d'argent et d'argent-étain, sont ainsi très sensibles à une irradiation ultrasonore^{106,107}. La sonication d'une solution contenant des ions cyanures provoque l'oxydation de ces ions en ions cyanates selon la réaction¹⁰⁸ :



De la même manière, les radicaux formés durant l'utilisation des ultrasons sont capables de dégrader des complexes métalliques tels que le ferrocyanure de potassium $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ¹⁰⁹. Dans ces conditions, il est fortement probable que les espèces OH° et H_2O_2 puissent interagir avec d'autres complexes métalliques : $(\text{Ag}(\text{CN})_2)^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$...

III. Effets des ultrasons sur les revêtements métalliques

Il est généralement admis que l'électrodéposition sous l'influence d'un champ acoustique permet d'obtenir des revêtements de bonne qualité, présentant une amélioration de la dureté et de la brillance, une meilleure adhésion au substrat, un grain plus fin ou encore une réduction de la porosité et des contraintes internes ^{110,111}. Dans cette partie, nous présenterons un tour d'horizon de la littérature sur les différentes modifications de propriétés apportées par les ultrasons.

III.1. Effets des ultrasons sur les propriétés des revêtements

III.1.a. Structure macro et micrographique

Walker et Walker ¹¹² furent parmi les premiers auteurs à mettre en évidence l'amélioration de la brillance des revêtements électrolytiques par les ultrasons. Ils ont fait l'analogie entre le caractère brillant ou mat des dépôts de cuivre obtenus dans différentes conditions d'agitation avec leur microstructure (Figure 42). Les auteurs ont ainsi attribué cette amélioration de la brillance à une microstructure plus fine, obtenue par l'action combinée des ondes de choc et de la cavitation acoustique sur le revêtement en croissance.

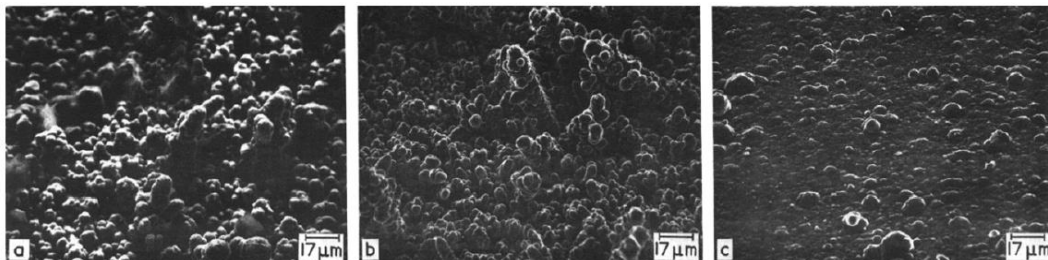


Figure 42: Microstructures de revêtements de cuivre réalisés dans plusieurs conditions : a) sous agitation mécanique ; b) sans agitation ; c) sous agitation ultrasonore ($f=20$ kHz) ¹¹²

Mallik et Ray ¹¹³ confirment l'impact positif des ultrasons sur des films minces de cuivre. Les mêmes revêtements obtenus en conditions silencieuses ou en présence d'ultrasons présentent des microstructures complètement différentes. Alors que les dépôts produits sans agitation ont une structure dendritique ramifiée, les revêtements réalisés sous ultrasons présentent une structure formée d'un empilement de grains de plus ou moins grande taille (Figure 43). Les auteurs expliquent cette différence par un meilleur transfert de matière à l'interface en présence d'ultrasons, qui permet de favoriser le processus de nucléation par rapport à celui de croissance.

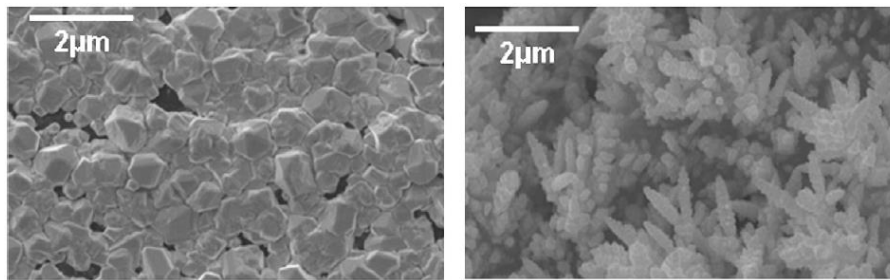


Figure 43: Microstructures de revêtements de cuivre réalisés en présence (gauche) et en absence (droite) d'ultrasons ($f=30$ kHz) ¹¹³

La position de l'échantillon à revêtir par rapport au champ acoustique semble toutefois avoir une importance sur l'aspect des revêtements. En effet, Touyeras et al ¹¹¹ ont obtenu des revêtements de nickel présentant une alternance de zones brillantes et mates, alors que le substrat était placé perpendiculairement à la surface du transducteur. Cette structure périodique a pour répétition la demi-longueur d'onde des ultrasons générés. La structure des revêtements au niveau des ventres de pression (zones brillantes), siège de la cavitation acoustique, est beaucoup plus lisse que celle obtenue au niveau des nœuds de pression (Figure 44). En accord avec les résultats obtenus par Walker et Walker, l'action de la cavitation à l'interface semble bien lisser et affiner la microstructure des revêtements. Des essais préliminaires ont mis en avant le même phénomène (**Annexe I**).

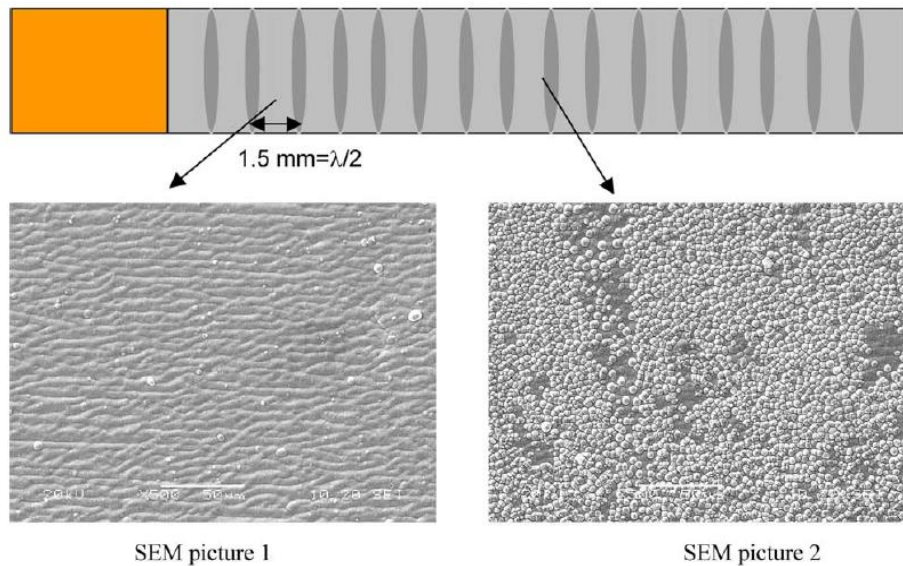


Figure 44: Aspects et microstructures d'un revêtement de nickel : zone brillante à gauche et zone mate à droite ($f=500$ kHz) ¹¹¹

III.1.b. Orientation et texture

Ce phénomène de localisation des zones de cavitation a également été remarqué par Tudela et al ¹¹⁴ sur des anodes de nickel qui ont subi une dégradation accélérée au niveau des ventres de pression. L'effet des ultrasons sur les propriétés du revêtement se manifeste dans leur cas par une modification de l'orientation cristalline du nickel. Des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs auteurs ^{115,116} pour l'électrodéposition de revêtements composites de nickel. Les auteurs remarquent que l'utilisation des ultrasons favorise la croissance selon l'orientation [110] alors qu'une agitation mécanique ou l'absence d'agitation privilégiera l'orientation [100].

Toujours pour des revêtements de nickel, Kobayashi ¹¹⁷ montre que la texture relative (orientation préférentielle de revêtement par rapport à une poudre) varie grandement selon la densité de courant utilisée, mais aussi en fonction de la fréquence des ultrasons (Figure 45).

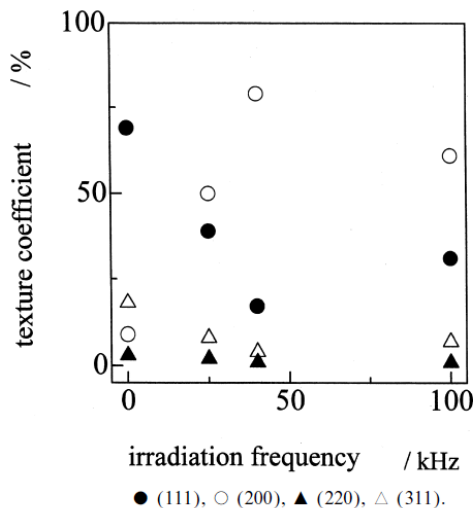


Figure 45: évolution de la texture d'un revêtement de nickel en fonction de la fréquence d'irradiation ¹¹⁷

III.1.c. Dureté et contraintes internes

D'une manière générale, il est largement accepté que les ultrasons augmentent la dureté des revêtements électrolytiques, bien qu'il existe des divergences à ce sujet, tant sur l'amplitude de cette amélioration que sur les effets qui en sont responsables. Plusieurs explications ont été proposées pour expliquer ce phénomène. L'une d'elle attribue l'augmentation de la dureté à l'incorporation de particules étrangères au dépôt lors de l'électrodéposition en présence d'ultrasons. D'autres théories justifient cette augmentation par la production de revêtements avec des grains plus fins ou encore à un accroissement des contraintes internes du revêtement ¹¹⁰.

En ce qui concerne les contraintes internes, les résultats obtenus sont souvent contradictoires. Les ultrasons semblent parfois avoir un effet bénéfique, c'est notamment le cas pour Ohsaka et al ¹¹⁸ qui voient en la réduction du nombre de fissures dans un dépôt d'iridium, une influence directe des ultrasons sur la diminution des contraintes internes (Figure 46). Au contraire, Zaidman ¹¹⁹ a trouvé que les contraintes résiduelles des revêtements de fer augmentaient avec l'intensité ultrasonore. Il a attribué cette augmentation à l'effet de la cavitation sur la surface qui entraîne la croissance de micro-distorsions et dislocations du réseau cristallin.

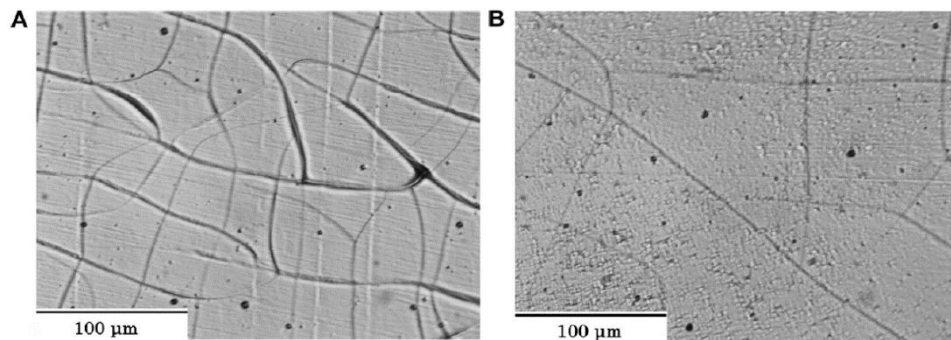


Figure 46: Microfissures d'un revêtement d'iridium réalisé en absence (gauche) et présence (droite) d'ultrasons ($f=20$ kHz) ¹¹⁸

III.2. Effets induits sur le procédé d'électrodéposition

En plus de modifier les propriétés fonctionnelles des revêtements, les ultrasons ont également un effet sur le procédé d'électrodéposition lui-même. Ainsi, les ultrasons peuvent entre autre modifier le rendement cathodique en inhibant la réaction parasite de production d'hydrogène ou agir sur la répartition en épaisseur des revêtements en augmentant le transfert de matière.

III.2.a. Rendement cathodique

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'effet des ultrasons sur le rendement d'électrodéposition ¹²⁰⁻¹²². Les ultrasons permettent, dans la plupart des cas, d'augmenter le rendement et de ce fait, la vitesse de déposition. Walker et Walker expliquent ce gain par la capacité des ultrasons à éliminer les bulles d'hydrogène et les films d'oxydes présents en surface de l'électrode, libérant ainsi des sites actifs utiles à l'électrodéposition ¹¹⁰.

L'utilisation des ultrasons pour l'électrodéposition du cuivre à partir d'un électrolyte acide permet ainsi d'augmenter le rendement de 84 à 100% ¹²³. Dans le cas d'un dépôt d'iridium

(Figure 47), les ultrasons autorisent des densités de courant plus élevées qu'avec une agitation mécanique, sans perte de rendement cathodique ¹¹⁸.

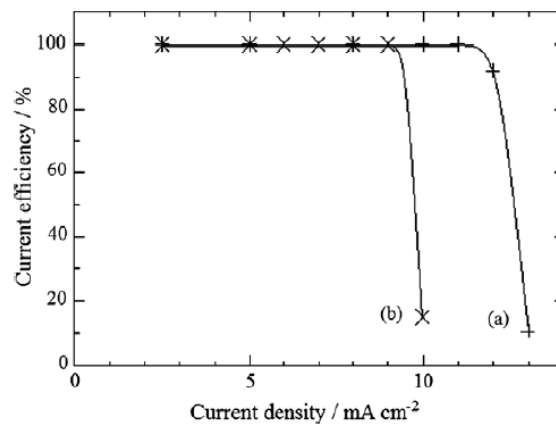


Figure 47: Rendements cathodiques obtenus lors d'un dépôt d'iridium a) en présence d'ultrasons ($f=20$ kHz) b) sans ultrasons ¹¹⁸

III.2.b. Taux de pénétration

Les ultrasons permettent également d'améliorer l'homogénéité en épaisseur des revêtements ainsi que le taux de pénétration dans les formes complexes. Concernant la répartition en épaisseur, la Figure 48 montre l'exemple de coupes transverses de deux revêtements, l'un réalisé sous agitation mécanique et l'autre sous agitation acoustique. Le revêtement réalisé sous ultrasons présente une bien meilleure homogénéité en épaisseur, couplée à une rugosité moyenne beaucoup plus faible ¹²⁴.

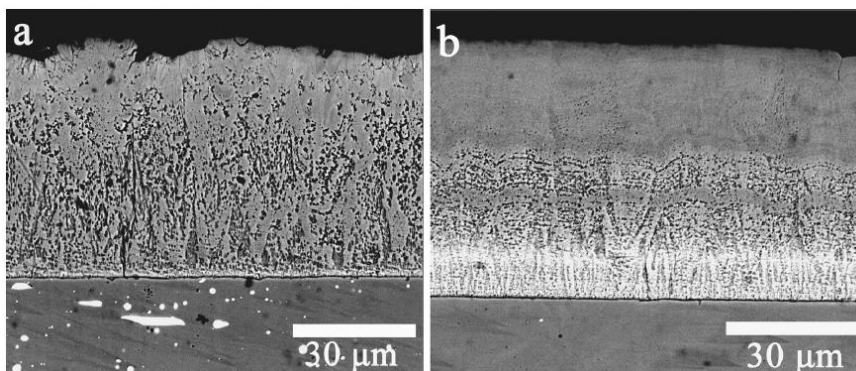


Figure 48: coupes transverses de deux revêtements de cobalt-tungstène réalisés sous agitation différente a) agitation mécanique b) agitation ultrasonore ($f=20$ kHz) ¹²⁴

Le constat est similaire si on s'intéresse au taux de pénétration dans les formes complexes. Jensen et al ¹²⁵ se sont intéressés à l'électrodéposition du nickel dans des empreintes millimétriques (Figure 49).

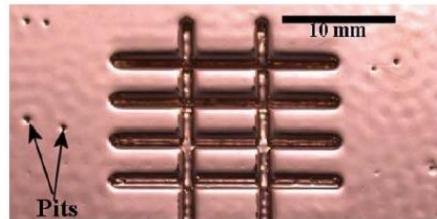


Figure 49: Empreintes millimétriques ¹²⁵

Dans un tel cas, l'utilisation des ultrasons permet d'améliorer grandement la répartition en épaisseur et le taux de pénétration à l'intérieur de l'empreinte. Alors qu'en absence d'ondes sonores, le métal électro-déposé se concentre au fond de la rainure avec un minimum d'épaisseur au niveau des arrêtes, le revêtement réalisé sous ultrasons est complètement homogène tout au long du profil (Figure 50).

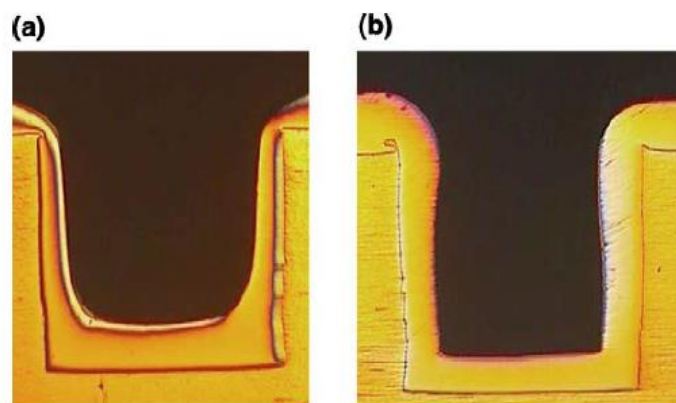


Figure 50: Répartition de l'épaisseur d'un revêtement de nickel dans une rainure millimétrique
a) sans ultrasons b) en présence d'ultrasons ($f=1$ MHz) ¹²⁵

Ce phénomène s'explique par la production de courant de convection ultrasonore à proximité de la surface qui renforce les phénomènes d'échange de matière au voisinage de la cathode.

III.2.c. Composition en éléments alliés

Dans le cas de l'électrodéposition d'un alliage ou codépôt, il est possible que les ultrasons modifient sensiblement la proportion d'éléments alliés. Mahmood et al ¹²⁶ se sont intéressés aux revêtements de nickel-cobalt et nickel-fer. Dans leur cas, l'utilisation des ultrasons a une incidence directe sur la teneur en éléments alliés (Figure 51).

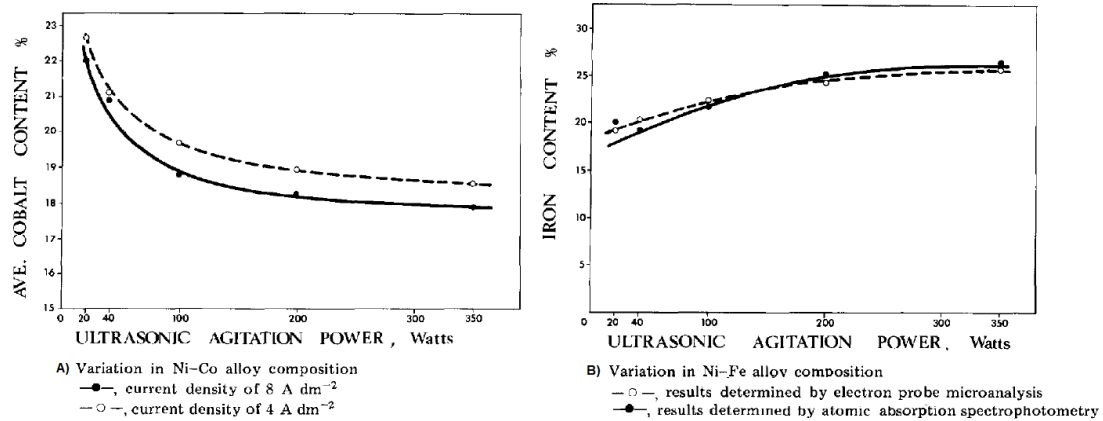


Figure 51: Effets des ultrasons sur la composition de revêtement de Ni-Co et Ni-Fe ($f=13$ kHz) ¹²⁶

III.3. Influences sur les mécanismes d'électrodéposition

Les mécanismes d'électrodéposition sont également touchés par les différents effets liés à l'utilisation des ultrasons. Les cinétiques réactionnelles comme le processus de germination des revêtements électrolytiques s'en trouvent modifiés.

III.3.a. Cinétique de transfert de matière

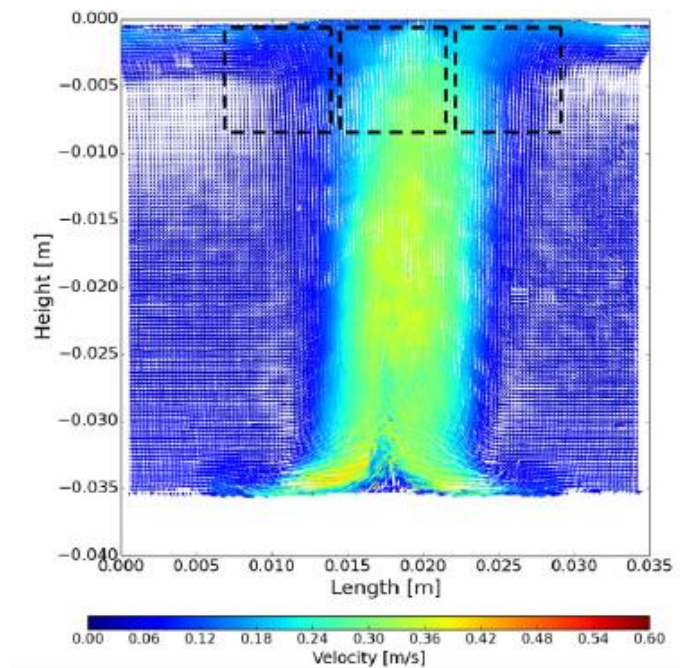


Figure 52: Répartition des vitesses locales au sein d'un champ acoustique ($f=20$ kHz) ¹²⁷

Les phénomènes de cavitation acoustique comme de convection provoqués par le passage de l'onde sonore génèrent une agitation locale et globale de l'électrolyte. La distribution de l'agitation au sein d'un réacteur n'est pas uniforme, elle est généralement plus importante

dans l'axe du transducteur, et aura tendance à diminuer lorsque la distance par rapport à la source augmente¹²⁸⁻¹³⁰. La Figure 52 montre un exemple de la répartition des vitesses locales dans un liquide soumis à un champ ultrasonore.

Pollet et ses coauteurs^{122,131,132} se sont intéressés aux constantes de vitesse de réduction des ions métalliques. Ils rapportent que l'utilisation des ultrasons augmente considérablement les vitesses de réaction par rapport à une absence totale d'agitation. Les résultats sont un peu plus mitigés par comparaison avec une agitation mécanique, bien que dans certains cas, l'agitation acoustique soit plus efficace.

Pollet et Hihn ont par ailleurs élaboré une méthode électrochimique permettant de comparer les vitesses d'agitation locales à l'intérieur d'un réacteur. La méthode consiste à mesurer les courants limites de diffusion d'espèces électroactives faiblement concentrées, par l'utilisation de couples oxydant/réducteur réversibles et rapides tels que $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. La densité de courant limite mesurée (de réduction ou d'oxydation) est ensuite transformée en une vitesse d'agitation, équivalente à celle d'un écoulement normal à l'électrode, grâce à la relation suivante¹³³ :

$$U_{app} = \frac{1}{(0,45.n.F.C_{sol})} \cdot D^{-\frac{4}{3}} \cdot \nu^{\frac{1}{3}} \cdot R_{elec} \cdot |j_D|_{lim}^2 \quad \text{Équation 46}$$

U_{app} : vitesse apparente du flux au sein de la solution ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

n : valence de l'élément déposé

C_{sol} : concentration de l'ion métallique ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

F : constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

D : coefficient de diffusion de l'ion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

ν : viscosité cinématique ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

R_{elec} : résistance électrique (Ω)

j_D : densité de courant limite ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)

Cette méthode permet de mesurer la somme de l'agitation attribuée aux courants acoustiques et au phénomène de cavitation à la surface de l'électrode. La mesure de l'agitation directement imputée aux courants acoustiques peut être réalisée par *Particle Image Velocimetry* (PIV) et permet alors de séparer les contributions respectives de chacun de ces phénomènes¹³⁴.

III.3.b. Nucléation

Bien que peu d'études aient été conduites sur l'influence des champs acoustiques durant les premiers instants de croissance des revêtements, il semble que les ultrasons bouleversent les mécanismes de nucléation. Lors de l'électrodéposition du nickel, Das et al¹³⁵ ont observé un mode de nucléation instantanée en trois dimensions. L'utilisation des ultrasons durant

l'électrolyse a permis d'obtenir des revêtements plus couvrants, et avec un nombre de germes plus important qu'en conditions silencieuses.

Floate et al ¹³⁶ se sont intéressés quant à eux à la germination du cobalt et ont relevé que l'agitation ultrasonore a une incidence importante sur le comportement de nucléation. En effet, les ultrasons privilégient exclusivement une germination instantanée alors qu'en leur absence, le comportement varie entre une germination progressive ou instantanée en fonction du potentiel électrique appliqué. Les auteurs supposent que cette différence de comportement découle de l'effet ablatif des ultrasons qui pourrait détacher les clusters nouvellement formés et peu adhérents de la surface, favorisant de ce fait la croissance des germes déjà en place. Cette hypothèse est en désaccord avec le postulat de certains auteurs selon lesquels les ultrasons favoriseraient le processus de nucléation par rapport à celui de croissance cristalline ^{112,113} (cf Paragraphe III.1.a, page 55).

Avec pour objectifs l'analyse de la nucléation dans des conditions de convection forcée, et en particulier dans le cas des ultrasons, Hyde et al ^{137,138} ont développé une nouvelle équation qui dérive du modèle de Scharifker et Mostany :

$$j(t) = zFc \frac{D}{\delta} \left[1 - e^{-B\sqrt{t} \left(1 - e^{-At} \sum_0^{\infty} \frac{(At)^n}{n!(2n+1)} \right)} \right] \quad \text{Équation 47}$$

avec B, un paramètre d'optimisation défini par l'équation suivante :

$$B = 2\sqrt{2}\pi \left(\frac{Mc}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} \delta N_0 \quad \text{Équation 48}$$

z : valence de l'élément déposé

F : constante de Faraday (C.mol⁻¹)

c : concentration de l'ion métallique (mol.cm⁻³)

D : coefficient de diffusion de l'ion (cm².s⁻¹)

δ : épaisseur de la couche de diffusion (cm)

t : temps (s)

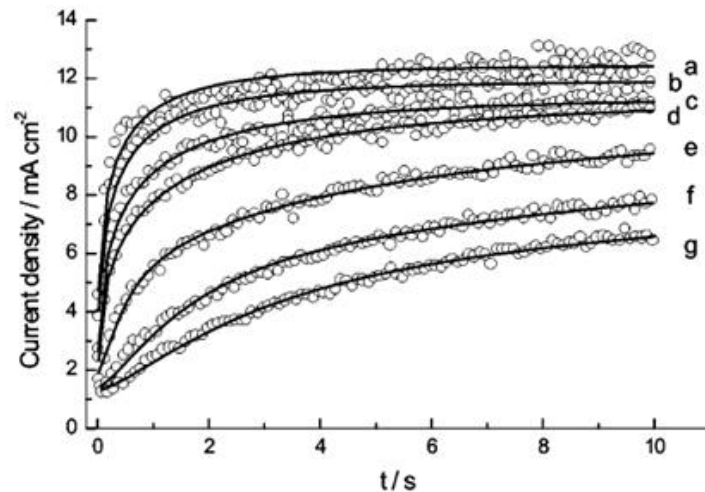
M : masse molaire de l'élément déposé (g.mol⁻¹)

ρ : masse volumique de l'élément (g.cm⁻³)

N₀ : densité maximale de germes (germes.cm⁻²)

A : constante de vitesse de germination (s⁻¹)

Dans cette relation, l'équation de Cottrell a été remplacée par une autre équation qui prend cette fois en compte l'épaisseur de la couche de diffusion et le flux constant de matière dirigé du cœur de la solution vers l'interface.



Sonicated (66 W cm^{-2}) current density transients recorded at a potential of: (a) -1.50 ; (b) -1.45 ; (c) -1.40 ; (d) -1.35 ; (e) -1.30 ; (f) -1.25 ; (g) -1.20 V. Open circles show experimental data; solid lines show optimised fits.

Figure 53: Courbes expérimentales de nucléation en présence d'ultrason et leurs courbes simulées ($f=20 \text{ kHz}$)¹³⁷

Les courbes simulées obtenues se superposent correctement avec les valeurs expérimentales (Figure 53). En présence d'ultrasons, le taux de nucléation est semblable à celui obtenu en conditions statiques et inférieur à celui d'une agitation mécanique. Ceci s'explique par l'effet ablatif des ultrasons sur les sites actifs.

Conclusion

L'électrodéposition de revêtements métalliques fait intervenir deux étapes complexes : la nucléation et la croissance. La nucléation, qui se déroule durant les tous premiers instants de l'électrolyse, correspond à la formation des premiers amas d'atomes, plus communément appelé germes. Elle est historiquement classée en deux types : la nucléation instantanée, où les germes sont tous créés simultanément, et la nucléation progressive, où les germes apparaissent graduellement. Toutefois, l'avènement avec le temps de nouveaux modèles de nucléation autorise l'existence de modes de nucléation dits intermédiaires, à mi-chemin entre ces deux cas extrêmes. La germination est immédiatement suivie de l'étape de croissance, elle-même divisée en plusieurs catégories : on parle de croissance en deux dimensions lorsque le revêtement croît « couche atomique par couche atomique », et de croissance en trois dimensions lorsque les atomes se développent en formant des « îlots ». Les processus de nucléation et de croissance sont inter-connectés et comme tous deux sont dépendants d'un grand nombre de paramètres, il est très difficile de prévoir les microstructures et propriétés des revêtements élaborés par électrolyse.

Bien que le plus utilisé soit l'électrolyte au cyanure d'argent, il existe quantité d'autres formulations permettant d'obtenir des revêtements d'argent. Chacune d'entre elles conduira à l'élaboration d'un dépôt de morphologie et structure cristalline singulières. Le sel d'argent utilisé, le pH de la solution, la température, la densité de courant appliquée... sont autant de paramètres qui peuvent influencer sur les propriétés finales des revêtements. L'électrodéposition d'un alliage se révèle encore plus sensible aux conditions d'électrodéposition. La composition de l'électrolyte et le potentiel de déposition constituent à eux deux, les paramètres les plus influents sur la composition de l'alliage. Les revêtements d'argent-étain obtenus par électrolyse peuvent ainsi varier dans une très large de gamme de composition selon l'application recherchée, en modifiant seulement ces deux variables.

L'utilisation des ultrasons fait partie des variables à prendre en compte. Le passage de l'onde acoustique à travers le milieu de propagation génère de nombreux effets capables d'influencer la nucléation et la croissance des revêtements électrolytiques. L'augmentation de la température du milieu, la création de courants convectifs et l'implosion des bulles de cavitation constituent autant de phénomènes susceptibles d'intervenir sur les mécanismes d'électrodéposition des matériaux métalliques.

Partie B : Matériel et méthodes

Introduction

La seconde partie de ce manuscrit s'intéresse aux techniques expérimentales, à la méthodologie et aux principaux appareils qui ont été utilisés lors de ce travail. Elle s'articule en trois chapitres qui présentent tour à tour les outils utilisés durant les différentes étapes d'obtention et d'analyse des revêtements.

Le premier chapitre propose un aperçu du matériel et des équipements utilisés durant l'étape d'électrodéposition, tel que le montage expérimental, les différents types de transducteurs ou encore les différents substrats et leurs préparations de surface spécifiques. La composition des électrolytes y est également détaillée, au même titre que les conditions d'électrodéposition.

La démarche et les méthodes d'analyse correspondant à l'étude du système « en cours d'électrodéposition » sont exposées dans le deuxième chapitre. Cela concerne notamment la caractérisation de l'activité acoustique, étape indispensable à la bonne compréhension du mode d'action des ultrasons, mais aussi l'étude des électrolytes, qui influent directement sur les phénomènes d'électrodéposition. La méthode électrochimique et le traitement des données permettant l'étude de ces phénomènes durant les tous premiers instants y seront également détaillés.

Enfin le dernier chapitre est dédié aux différentes techniques de caractérisation des revêtements. Il présente les différents moyens mis en œuvre pour mesurer la composition ainsi que les propriétés morphologiques et structurales des métaux et alliages électrodéposés.

Chapitre I: Elaboration des revêtements

Dans ce chapitre, on se propose de détailler le matériel, les électrolytes utilisés, ainsi que la méthodologie employée pour l'obtention des revêtements d'argent et d'argent-étain étudiés dans la suite de ce manuscrit.

I. Matériel

I.1. Caractéristiques du montage

I.1.a. Montage à 3 électrodes

De manière à pouvoir imposer un courant tout en suivant l'évolution du potentiel de déposition, le montage électrochimique est constitué de trois électrodes (Figure 54):

- **L'électrode de travail** est constituée d'une électrode tournante avec un embout de platine d'un diamètre de 5 mm. L'électrode sera statique ou mobile selon les conditions hydrodynamiques retenues. La position de l'électrode en vis-à-vis par rapport au transducteur ultrasonore perturbe considérablement le champ acoustique. L'établissement de l'onde stationnaire est perturbé par l'obstacle que constitue l'électrode et qui joue ici le rôle de surface rigide (Partie A Chapitre II:II.1.b).
- **La contre-électrode** permet le passage du courant. Un fil de platine enroulé sous forme d'un disque (pour ne pas perturber le champ acoustique) et placé face à l'électrode de travail assurera ce rôle.
- **L'électrode de référence** permet de mesurer le potentiel. L'électrode de référence sera soit une électrode à l'oxyde mercurique Hg/HgO, soit un fil de platine qui jouera alors le rôle de pseudo-référence.

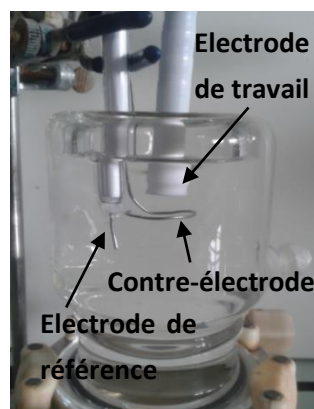


Figure 54: Montage à trois électrodes

Le potentiostat utilisé pour l'élaboration des revêtements est un modèle *PGP 201* de la marque Radiometer.

I.1.b. Les substrats utilisés

Différents substrats ont été utilisés lors de l'élaboration des revêtements. La grande majorité de ceux-ci ont été réalisés sur des pastilles de platine, qui constitue le métal de référence en électrochimie du fait de son inaltérabilité. Mais une petite partie a été élaborée sur un laiton de grade $\text{Cu}_{59}\text{Zn}_{39}\text{Pb}_2$, de façon à se situer dans des conditions plus proche de la réalité industrielle. Il s'agit d'un laiton horloger où l'addition d'une petite quantité de plomb permet d'améliorer son usinabilité. Le diamètre des pastilles (platine et laiton) est de 5 mm, ce qui correspond à une surface active de $19,62 \text{ mm}^2$. Pour les mesures d'uniformité en épaisseur, certaines pastilles de laiton ont été usinées de manière à obtenir une rainure de 500 μm de largeur et de profondeur en leur centre (Figure 55).



Figure 55: Pastille de laiton rainurée

D'autres revêtements ont également été produits sur des plaques (40 x 20 x 5 mm) en laiton du même grade (Figure 56).



Figure 56: Plaque de laiton brute (gauche), ayant subi un pré-argentage (centre) et recouvert du dépôt d'argent (droite)

Pour se rapprocher des configurations de pièces rencontrées dans le tissu industriel local, c'est-à-dire des petites pièces de formes complexes présentant parfois des trous borgnes, rainures ou cavités, ces plaques présentaient huit rainures de dimensions différentes, dont les cotes sont résumées dans le Tableau 7. La largeur et la profondeur des rainures tout comme le rapport largeur/profondeur sont variables, ainsi l'uniformité en épaisseur et la pénétration des revêtements peuvent être évaluées dans des formes dites complexes, pour ces diverses configurations.

Rainure n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Largeur	1 mm	1 mm	1 mm	0,5 mm	0,5 mm	0,3 mm	0,3 mm	0,2 mm
Profondeur	3 mm	2 mm	1 mm	2 mm	1 mm	1 mm	0,3 mm	0,3 mm

Tableau 7: Largeur et profondeur des rainures sur la plaque de laiton

I.1.c. Préparation de surface

Avant l'électrodéposition, toutes les pastilles subissent une préparation de surface qui leur garantit un état de surface initial identique. Cette étape est récapitulée dans le Tableau 8. Les échantillons ainsi obtenus présentent un aspect poli-miroir. Les ultrasons utilisés ici permettent d'éliminer de façon mécanique les particules d'alumine issues du polissage.

Préparation de surface	
Polissage	Granulométrie 1 μm
Rinçage éthanol dans bac à ultrasons 20 kHz	5 minutes
Rinçage eau distillée dans bac à ultrasons 20 kHz	5 minutes
Séchage	Air comprimé

Tableau 8: Préparation de surface des échantillons

Les substrats en laiton subissent également une étape de préparation complémentaire d'activation/pré-argentage ayant lieu juste avant l'électrodéposition (Tableau 9). Cette opération supplémentaire permet de dissoudre les éventuels oxydes de surface afin de s'assurer d'une bonne adhésion entre le laiton et le revêtement.

Substrat en laiton	
Activation HCl 17%	30 secondes
Rinçage eau distillée	10 secondes
Neutralisation KOH 10%	30 secondes
Rinçage eau distillée	10 secondes
Pré-argentage 1A/dm ²	10 secondes

Tableau 9 : Préparation complémentaire des substrats en laiton

I.2. Transducteurs

De manière à pouvoir comparer les effets induits par des ultrasons de basse ou de haute fréquence, plusieurs types de transducteurs ont été employés.

I.2.a. Ultrasons haute-fréquence

Les ultrasons de haute fréquence sont générés par un transducteur multifréquence plan E/805/T (Figure 57) de la marque Meinhardt Ultraschalltechnik. Trois fréquences sont disponibles (575, 856 et 1135 kHz), mais la fréquence la plus employée dans ce travail a été 575 kHz.

Il est admis que la fréquence permettant d'obtenir les effets les plus importants se situe à 300 kHz¹³⁹, c'est pourquoi la fréquence la plus proche de cette valeur a été retenue.



Figure 57: Transducteur et générateur/amplificateur haute-fréquence

I.2.b. Ultrasons basse-fréquence

Les ultrasons de basse fréquence sont générés par le système ultrasonore *NextGen* de Sinaptec (Figure 58). Les ultrasons ainsi produits ont une fréquence de 20 kHz.

La fréquence de 20 kHz a été choisie car elle permet d'obtenir un effet mécanique maximal.



Figure 58: Sonotrode et générateur basse-fréquence

I.3. Réacteurs

Afin d'étudier l'effet d'échelle existant lors du passage d'un montage de laboratoire à une installation industrielle ou semi-industrielle, deux réacteurs différents ont été utilisés : une cellule en verre de faible volume, et une cuve en acier de plusieurs litres.

I.3.a. Cellule de laboratoire

La plupart des manipulations ont été réalisées avec une cellule électrochimique de laboratoire d'une contenance de 150 ml. Elle possède une double enveloppe en verre où la circulation d'un fluide caloporteur permet de maintenir constante la température de l'électrolyte. Un système de fixation adaptable permet de changer le transducteur au gré des manipulations (Figure 59). L'électrode se trouve toujours à la même position mais sa distance par rapport au transducteur varie selon les configurations.

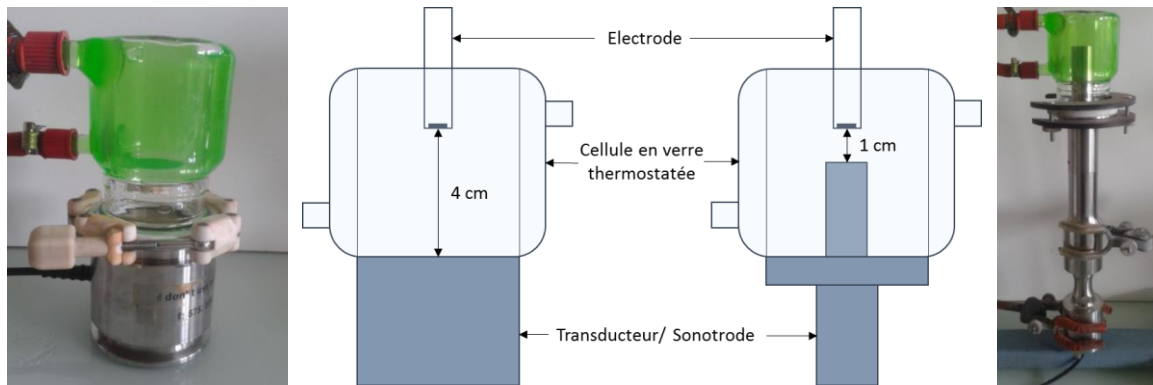


Figure 59: Cellule de laboratoire dans les différentes configurations

I.3.b. Cuve pilote

De manière à appréhender les effets d'échelle, des essais ont ensuite été réalisés dans une cuve en acier inoxydable de trois litres (Figure 60). Cette cuve présente également une double enveloppe ainsi qu'un revêtement intérieur en téflon permettant de protéger l'acier des attaques chimiques de l'électrolyte.

Un système de fixation permet encore une fois de substituer les différents transducteurs et une pompe permet de générer une agitation par circulation. La cuve a été dimensionnée en prenant en compte les contraintes matérielles liées à l'électrolyse (position des anodes, brassage de l'électrolyte...), tout en conservant une grande liberté quant au positionnement de l'échantillon par rapport au transducteur.

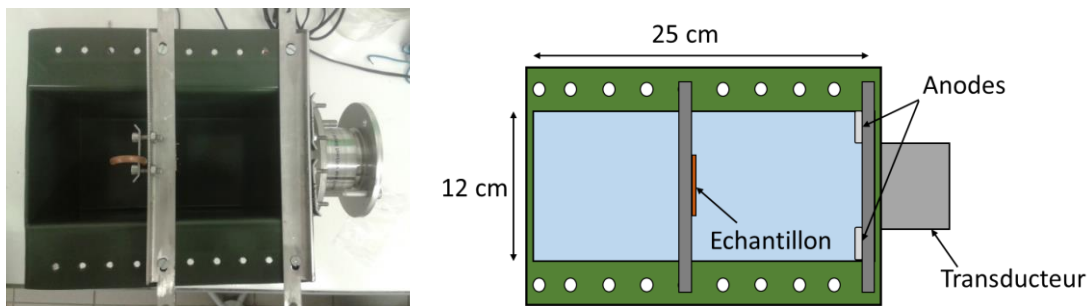


Figure 60: Cuve pilote en configuration « haute-fréquence »

II. Electrolytes étudiés

II.1. Formulation du bain d'argent

L'électrolyte d'argent a été formulé à partir d'une base au cyanure d'argent. Le carbonate de potassium sert ici de sel support pour améliorer la conductivité. Le pH est maintenu à un niveau très alcalin (supérieur à 14) grâce à la potasse. L'électrodéposition se déroule à température ambiante (20 °C).

Le détail de la composition de la solution est noté dans le tableau suivant :

Composé	Concentration	
	$mol.L^{-1}$	$g.L^{-1}$
AgCN	0,35	47
KCN	2	130
K ₂ CO ₃	0,1	14
KOH	0,1	5,6

Tableau 10: Composition de l'électrolyte d'argent

L'élaboration de l'électrolyte se déroule selon cette procédure :

- Remplir le contenant à la moitié du volume final avec de l'eau distillée.
- Dissoudre successivement l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium, le cyanure de potassium puis le cyanure d'argent.
- Ajuster au volume final avec de l'eau distillée.

II.2. Formulation de l'électrolyte d'argent-étain

L'électrolyte d'argent-étain dérive de la formulation proposée par Kubota et Sato ^{8,35}. Les concentrations des différentes espèces ont été modifiées de manière à ce que les revêtements aient une composition élémentaire comprise dans la plus large gamme possible. La méthode ayant abouti au choix de ces concentrations sera expliquée dans la partie C. La composition de la solution est donnée dans le Tableau 11. L'électrodéposition se déroule à 20 °C.

Composé	Concentration	
	$mol.L^{-1}$	$g.L^{-1}$
AgCN	0,01	1,34
KCN	0,05	3,26
SnCl ₂ .2H ₂ O	0,12	22,8
K ₄ P ₂ O ₇	0 à 2,4	0 à 793

Tableau 11: Composition de l'électrolyte d'argent- étain

L'élaboration de l'électrolyte se déroule selon une suite d'étapes successives :

- Dissoudre le pyrophosphate de potassium dans la moitié du volume final d'eau distillée. Puis ajouter le chlorure d'étain.
- Ajuster le pH de la solution aux alentours de 8 avec de l'acide chlorhydrique.
- Dans un autre récipient, dissoudre le cyanure de potassium dans un quart du volume final d'eau distillée. Dissoudre le cyanure d'argent.
- Mélanger les deux solutions et ajuster au volume final.
- Vérifier le pH et l'ajuster à **9** avec de l'hydroxyde de potassium si besoin.

III. Méthode d'élaboration des revêtements

Les revêtements d'argent et d'argent-étain ont tous été réalisés par chronopotentiométrie. C'est une technique d'électrochimie qui consiste à imposer un courant et à mesurer en retour l'évolution du potentiel de dépôt.

La possibilité d'utiliser différentes densités de courant a été compensée par l'utilisation d'une quantité de charge identique pour tous les essais. Il en résulte que les épaisseurs déposées sont les mêmes mais le temps d'obtention des revêtements peut varier de quelques secondes à plusieurs heures.

Les revêtements d'argent ont été réalisés pour des densités de courants comprises entre 1 et 100 mA.cm⁻² et pour une charge de 4,6 Coulombs (C) qui correspond à une épaisseur de 25 µm. Les différents paramètres expérimentaux sont répertoriés dans le Tableau 12.

Densité de courant (mA.cm ⁻²)	1	2,5	5	7,5	10
Courant	196 µA	491 µA	981 µA	1,47 mA	1,96 mA
Temps	6h 31m	2h 37m	1h 18m	52m 12s	39m 6s
Densité de courant (mA.cm ⁻²)	15	25	50	75	100
Courant	2,94 mA	4,91 mA	9,81 mA	14,7 mA	19,6 mA
Temps	26m 6s	15m 47s	7m 48s	5m 12s	3m 54s

Tableau 12: Paramètres expérimentaux pour l'électrodéposition de l'argent

L'électrodéposition de l'argent-étain s'est déroulée pour une charge constante de 2,23 C (ce qui correspond à une épaisseur d'environ 10 µm pour une teneur de l'alliage de 50/50) en faisant varier la densité de courant entre 5 et 100 mA.cm⁻². L'épaisseur du dépôt peut légèrement varier selon la composition de l'alliage mais reste toujours comprise entre 9 et 12 µm, ce qui reste une marge d'erreur acceptable.

Le Tableau 13 récapitule les différents paramètres expérimentaux employés pour l'obtention des revêtements alliés.

Densité de courant (mA.cm ⁻²)	5	10	25	50	100
Courant	981 µA	1,96 mA	4,91 mA	9,81 mA	19,6 mA
Temps	37m 51s	18m 56s	7m 34s	3m 47s	1m 54s

Tableau 13: Paramètres expérimentaux pour l'électrodéposition de l'argent-étain

Tous les revêtements ont été réalisés à une température constante de 20 °C.

Chapitre II: Caractérisation des sono-réacteurs et des électrolytes

I. Mesure de l'activité acoustique

Dans cette partie, les méthodes de caractérisation de l'activité acoustique seront détaillées. L'énergie transmise par les ultrasons est déterminée par calorimétrie ou par dosimétrie, tandis que l'activité radicalaire peut être visualisée grâce à la sonochimiluminescence du luminol. L'intensité des courants convectifs est quant à elle mesurée par voie électrochimique.

I.1. Calorimétrie

I.1.a. Principe

La calorimétrie est une technique largement utilisée en sonochimie, elle se base sur l'hypothèse selon laquelle toute l'énergie acoustique transmise au milieu liquide se transforme en chaleur. Ainsi, en mesurant l'élévation de la température induite par l'absorption de l'onde ultrasonore, il est possible de remonter à la puissance acoustique transmise au liquide grâce à la formule suivante :

$$P_m^{cal} = mC_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0} \quad \text{Équation 49}$$

P_m^{cal} : puissance acoustique déterminé par calorimétrie (W)

T : température du milieu (K)

m : masse d'eau dans le réacteur (kg)

t : temps de sonication (s)

C_p : chaleur spécifique de l'eau à pression constante ($4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Il faut toutefois rester prudent quant à son interprétation car d'autres phénomènes, tel que l'échauffement du transducteur, peuvent participer à l'élévation de la température du milieu (surtout à basse fréquence).

I.1.b. Mesure calorimétrique

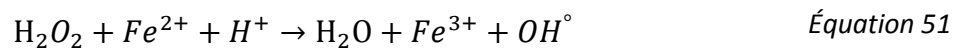
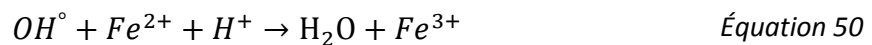
La mesure de calorimétrie est réalisée grâce à un thermocouple placé dans le réacteur, en dehors du champ acoustique (pour éviter l'absorption de l'onde par le capteur). En considérant le réacteur comme adiabatique, la mesure de l'élévation de température en fonction du temps permet de remonter à la puissance acoustique transmise (Équation 49). Le volume de prise d'essai est ici de 500 mL.

I.2. Dosimétrie

Comme nous l'avons vu précédemment (Partie A, Chapitre II:II.2.d), l'implosion des bulles de cavitation libère des radicaux hydroxyles et du peroxyde d'hydrogène par sonolyse de la molécule d'eau. La détermination de la quantité de ces espèces par dosimétrie est un moyen de caractériser l'activité chimique des ultrasons. Il existe de nombreuses méthodes permettant ce dosage¹⁰³ et nous avons choisi dans ce travail de comparer les résultats obtenus par deux méthodes : la dosimétrie de Fricke et la dosimétrie des ions iodures.

I.2.a. Dosimétrie de Fricke

Son principe repose sur le dosage par spectrophotométrie UV des ions Fer (III) issus de l'oxydation des ions Fer (II) par les radicaux hydroxyles et par le peroxyde d'hydrogène¹⁰³:



On peut déduire de la concentration en ions Fe^{3+} , la concentration de radicaux OH° et de peroxyde d'hydrogène produits:

$$[Fe^{3+}] = [OH^\circ] + 2[H_2O_2] \quad \text{Équation 52}$$

La concentration en ions Fe^{3+} sera un indicatif de la quantité de radicaux et de peroxyde d'hydrogène formés. Iida¹⁰³ détermine le rendement sonochimique $G(Fe^{3+})$, c'est-à-dire la quantité de radicaux formés par unité d'énergie acoustique :

$$G(Fe^{3+}) = \frac{[Fe^{3+}]}{P_a t} V \quad \text{Équation 53}$$

$[Fe^{3+}]$: concentration en Fe^{3+} (mol.L⁻¹)

V : volume de liquide (l)

P_a : puissance acoustique (W)

t : temps (s)

À partir de l'Équation 52, on obtient la relation suivante :

$$G(Fe^{3+}) = G(OH^\circ) + 2G(H_2O_2) \quad \text{Équation 54}$$

La dosimétrie de Fricke a été réalisée avec la solution suivante :

- 10^{-3} mol.L⁻¹ de $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ (sel de Mohr)
- $0,4$ mol.L⁻¹ de H_2SO_4
- 10^{-3} mol.L⁻¹ de $NaCl$

La solution est préalablement dégazée, puis des prélèvements sont effectués toutes les cinq minutes durant la sonication. L'absorbance (à 304 nm) de ces prélèvements est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible *Uviline 9400* de la marque SECOMAN. L'absorbance de la solution étant une fonction linéaire de la concentration en Fer (III), une droite d'étalonnage sera préalablement tracée à partir de solutions de chlorure de fer dont les concentrations sont comprises entre 50 et 250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

I.2.b. Dosimétrie des ions triiodures

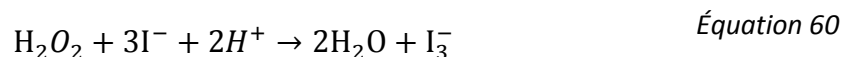
Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation des ions iodures par les radicaux OH° . S'ensuit une suite de réactions (Équation 55 à Équation 58) qui aboutit à la formation d'ions triiodure colorés ¹⁰³ :



On en déduit la relation suivante :

$$G(\text{I}_3^-) = \frac{1}{2} G(\text{OH}^\circ) \quad \text{Équation 59}$$

Le peroxyde d'hydrogène produit pendant la sonication réagit très lentement avec l'ion iodure :



Cependant, en présence de l'ion molybdate qui agit comme un catalyseur, la réaction devient très rapide. L'Équation 59 devient alors :

$$G(\text{I}_3^-)_m = \frac{1}{2} G(\text{OH}^\circ) + G(\text{H}_2\text{O}_2) \quad \text{Équation 61}$$

L'absorbance (à 355 nm) d'une solution de KI (0,1 mol.L^{-1}) désaérée est relevée toutes les 5 minutes de sonication. La droite d'étalonnage est réalisée à partir de solutions de I_3^- (I_2 + KI en excès) de concentrations comprises entre 30 et 150 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. L'ion molybdate peut être ajouté à la solution sous forme de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à une concentration de 10^{-3} mol.L^{-1} .

I.2.c. Droites d'étalonnage

Les droites de calibration nécessaires à l'utilisation de ces deux techniques ont été tracées dans la Figure 61. Elles permettront par la suite de remonter à la concentration de Fe^{3+} et I_3^- formés par oxydation durant l'utilisation des ultrasons.

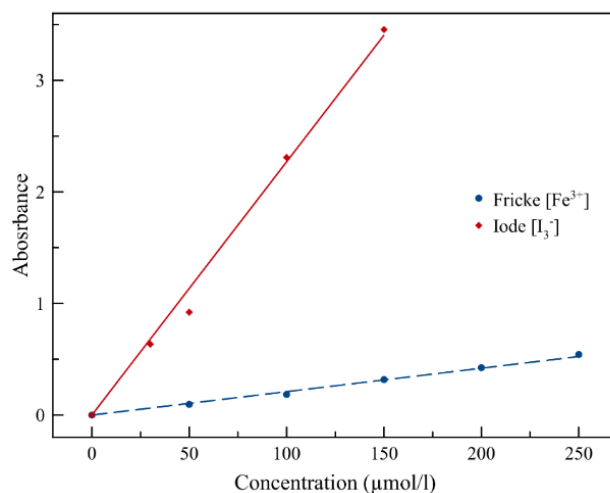


Figure 61: Droites d'étalonnage de la dosimétrie Fricke et des ions triiodure

I.3. Transfert de matière

I.3.a. Principe

La propagation des ultrasons dans le milieu réactionnel engendre une agitation du liquide. Pour quantifier la perturbation hydrodynamique du fluide, des mesures électrochimiques en présence d'espèces peu concentrées ont été effectuées. Le choix d'un système rapide couplé à une faible disponibilité en espèces électroactives permet de se placer sous contrôle diffusionnel. En imposant au système le transfert de matière comme cinétique limitante, le courant mesuré par électrochimie est alors directement proportionnel aux mouvements du liquide. L'électrode devient donc un capteur local de l'agitation.

I.3.b. Mesure électrochimique

Le système choisi pour cette étude est le système réversible $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. La solution utilisée est composée de ferricyanure et de ferrocyanure de potassium (5 mmol.L^{-1}) en présence d'hydroxyde de sodium ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). L'utilisation d'un électrolyte support permet de négliger le transfert par migration des ions ferriques et ferreux, le transfert de matière à l'interface se produit donc uniquement par diffusion et convection.

La voltammétrie linéaire du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a été réalisée entre -300 et 300 mV à une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} . Le montage utilisé est un montage à trois électrodes.

L'électrode de référence est une pseudo-référence en platine et la contre électrode est un fil de platine. L'électrode de travail est une électrode tournante dont la surface électroactive est un disque de platine de surface identique à celle de pastilles utilisées pour réaliser les revêtements (19,62 mm²). Le potentiostat utilisé est un modèle *PGZ 301* de la marque Radiometer.

I.3.c. Calibration de la méthode

L'utilisation d'une électrode tournante permet de générer divers niveaux d'agitation en faisant varier la vitesse de rotation. D'après la loi de Levich, l'intensité du courant mesurée au niveau du palier de diffusion est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode tournante^{38,140}:

$$j_{lim} = nFSD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2} \quad \text{Équation 62}$$

j_{lim} : courant limite de diffusion (A)

n : nombre d'électrons échangés (mol)

F : constante de Faraday (C.mol⁻¹)

S : surface de l'électrode (cm²)

D : coefficient de diffusion (cm².s⁻¹)

ν : viscosité cinématique (cm².s⁻¹)

C : concentration en espèce électroactive (mol.cm⁻³)

ω : vitesse de rotation de l'électrode (rad.s⁻¹)

Ainsi, il est possible de comparer les courants limites de diffusion pour ces différentes vitesses de rotation à ceux obtenus en présence d'ultrasons, dans l'optique de se placer à un même niveau d'agitation.

I.3.d. Calcul de la vitesse d'agitation linéaire

L'équation de Pollet et Hihn (Équation 46, partie A, Chapitre II:III.3.a) permet par ailleurs de relier ce courant de diffusion à une vitesse d'agitation linéaire correspondant à la vitesse d'un flux d'électrolyte¹³³. Le fait de convertir une vitesse de rotation en vitesse linéaire permet de calculer une vitesse d'agitation mécanique équivalente à celle des courants ultrasonores.

I.4. Chimiluminescence du luminol

I.4.a. Principe

L'implosion des bulles de cavitation entraîne la formation de nombreuses espèces chimiques (Équation 41 à Équation 44) dont plusieurs espèces radicalaires susceptibles de réagir avec le milieu dans lequel elles se trouvent. Le luminol (ou 3-aminophtalhydrazide) est connu pour émettre une lumière bleue (430 nm) visible à l'œil lorsqu'il est oxydé⁸⁸.

La réaction entre le luminol et les radicaux hydroxyles conduit à la formation de l'ion aminophtalate qui se désactive par phosphorescence (Figure 62: Réaction d'oxydation du luminolFigure 62).

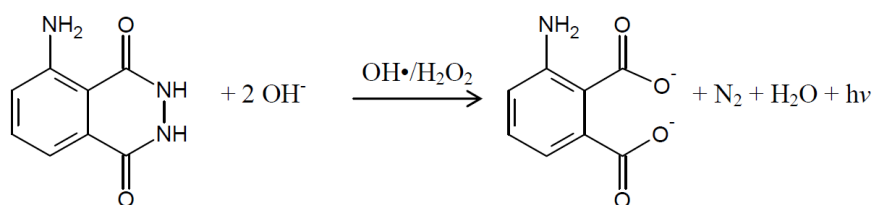


Figure 62: Réaction d'oxydation du luminol

Cette méthode expérimentale permet de visualiser les zones chimiquement actives et révèle la morphologie des champs cavitationnels au sein du réacteur. Notons tout de même que certaines bulles de cavitation sont naturellement luminescentes. Les pressions et les températures extrêmes rencontrées lors de l'implosion de la bulle transforment l'énergie acoustique en énergie lumineuse ¹⁴¹. Cependant, l'intensité de sonoluminescence est trop faible pour être facilement détectée (nécessite un photomultiplicateur).

I.4.b. Détection de la sonochimiluminescence

Pour mesurer l'activité cavitationnelle des transducteurs, une solution contenant du luminol (10^{-3} mol.L⁻¹) et de la soude (10^{-1} mol.L⁻¹) est placée dans les réacteurs. Un appareil photo CANON PowerShot G2 permet d'obtenir la photographie des zones de cavitation. L'appareil est placé sur un trépied de façon à conserver le même angle de vue tout en limitant les vibrations. L'ouverture du diaphragme est de F2.5, l'obturateur reste ouvert 10 secondes avec une sensibilité ISO 400. La salle de manipulation est placée dans le noir complet durant toute la durée des prises de vue.

II. Caractérisation des électrolytes

Les électrolytes d'argent et d'argent-étain ont tous été caractérisés par électrochimie, en s'intéressant tout particulièrement à l'effet des différents constituants sur la réponse électrochimique. De manière à obtenir le meilleur rapport de complexation possible pour l'étain, la solution d'argent-étain a également été étudiée par spectrophométrie UV-visible.

II.1. Comportement électrochimique

II.1.a. Principe

Le comportement électrochimique des électrolytes a été étudié par voltammétrie cyclique. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les processus électrochimiques se produisant sur la plage de potentiel étudiée.

Le voltamogramme correspond à un enregistrement de la réponse en courant (mA) du système suite à la perturbation provoquée par un balayage en potentiel (mV). L'allure des courbes obtenues est un reflet des différents phénomènes ayant lieu à l'interface. La partie cathodique renseigne sur le processus de réduction, ce qui permet de choisir les potentiels ou densités de courant à appliquer pour obtenir les revêtements souhaités, tandis que la région anodique met en évidence les mécanismes d'oxydation du métal ou de l'alliage déposé.

II.1.b. Paramètres expérimentaux

Les voltammétries cycliques ont été réalisées entre -1800 et 1200 mV, en partant d'un potentiel initial de 0 mV par rapport au potentiel libre. La partie cathodique a été enregistrée avant la partie anodique. La contre-électrode est un fil en platine, l'électrode de référence est une électrode au mercure/oxyde mercurique (Hg/HgO) dont le potentiel est de +174 mV/ESH et l'électrode de travail est un disque de platine de 5mm de diamètre, monté sur électrode tournante.

L'électrode restera toutefois **immobile** lors de la réalisation des voltammétries. L'absence d'agitation permet en effet de mieux distinguer les pics correspondant aux différentes réactions électrochimiques. En présence d'une agitation mécanique ou d'ultrasons, les pics de réduction prennent la forme de paliers, ce qui rend les interprétations beaucoup plus difficiles.

II.2. La spectrophotométrie UV-visible

Le degré de complexation des solutions a été étudié par spectrophotométrie UV-visible. La technique est basée sur les propriétés de certaines molécules à absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser une étude structurale des complexes en s'intéressant à leurs spectres d'absorption.

Le spectrophotomètre permet d'accéder aux informations d'absorbance dans le domaine ultraviolet et visible, entre 190 et 750 nm. Les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible sont sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et son coefficient d'extinction molaire (ϵ_{max}) à un λ_{max} donné. Ces deux valeurs sont caractéristiques

d'un site de la molécule, appelé chromophore, qui possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visibles.

Les différentes solutions analysées par spectrophotométrie UV-visible ont subi un balayage en longueur d'onde entre 190 et 450 nm, de façon à déterminer la longueur d'onde d'absorbance des complexes et l'intensité maximale (I_{\max}) de leur pic d'absorption.

III. Nucléation

Les phénomènes de nucléation ont été étudiés à partir des courbes expérimentales de chronoampérométrie. L'allure de ces courbes renseigne sur les différents phénomènes qui se produisent à l'électrode.

III.1. Principe de la chronoampérométrie

Cette méthode consiste à imposer une perturbation de potentiel et à enregistrer l'évolution du courant en réponse à cette perturbation. La courbe ainsi obtenue est appelée courbe transitoire de courant (Figure 63).

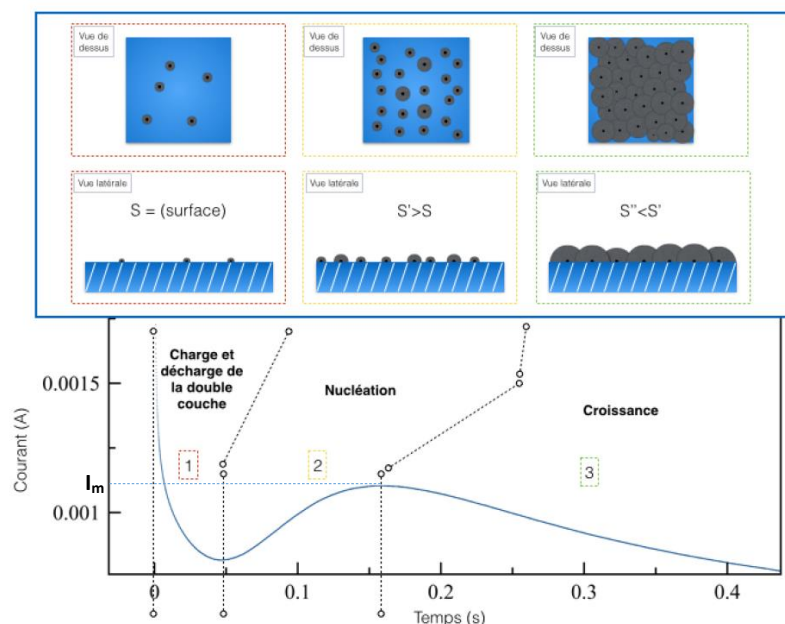


Figure 63: Allure d'une courbe de chronoampérométrie

Elle peut être décomposée en plusieurs parties correspondant aux différents phénomènes de nucléation et de croissance du revêtement intervenant dans les premiers instants de l'électrodéposition:

- La première partie de la courbe se rapporte à la charge de la double couche en un temps extrêmement court (<1 ms), suivi immédiatement de sa décharge. Durant la décharge de la double couche, la nucléation a déjà commencé, ce qui correspond à la légère inflexion de la courbe à la toute fin de l'étape.
- L'augmentation du courant observé en seconde partie est liée à la formation de nouveaux germes ainsi qu'à la croissance de ceux déjà existants. Cette augmentation s'explique par l'augmentation de la surface active résultant de la formation de clusters éloignés les uns des autres.
- Le courant atteint son maximum I_m avant de diminuer durant la phase de croissance (partie 3). La diminution du courant se justifie par une réduction de la surface active après coalescence des germes pendant leur croissance.

Le nombre de germes initiaux, le coefficient de diffusion des espèces électro-actives, le taux de nucléation ou le substrat sont autant de paramètres influant l'allure de la courbe.

III.2. Paramètres expérimentaux

Les différentes courbes de chronoampérométrie ont été réalisées à potentiel constant durant un temps relativement court (moins de 30 secondes). Les potentiels ont été choisis après lecture de la courbe de voltammétrie cyclique. Le potentiostat utilisé est un modèle *SP 300* de la marque BioLogic.

L'électrode auxiliaire est un fil de platine, et l'électrode de référence est une électrode Hg/HgO. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux d'une surface de 7 mm^2 . Le choix du substrat découle du fait que la cinétique de nucléation sur électrode de platine est beaucoup trop rapide pour être observée par les appareils électroniques actuels.

Le carbone vitreux permet de ralentir cette cinétique, afin qu'elle devienne suffisamment lente pour que le phénomène soit observable grâce un potentiostat. L'adhérence est très faible sur ce substrat, les revêtements se décolent généralement par simple rinçage, il est donc impossible de caractériser les germes et revêtements obtenus par chronoampérométrie. Bien que le comportement obtenu sur ce substrat puisse différer de celui obtenu sur une électrode métallique, la comparaison des résultats obtenus dans différentes conditions d'agitation permettra tout de même de mettre en évidence l'action des ultrasons.

Les paramètres de nucléation sont obtenus par identification paramétrique des courbes expérimentales. Ceci consiste à identifier les paramètres inconnus en simulant un modèle théorique et en le comparant aux courbes expérimentales. En pratique, après avoir défini le

modèle théorique correspondant au phénomène étudié, un algorithme d'optimisation permet d'identifier les paramètres inconnus en simulant une courbe au plus proche de la courbe expérimentale, en testant tous les paramètres ou combinaisons de paramètres permettant de s'approcher de la solution optimale.

Chapitre III: Caractérisation des revêtements

Les différents revêtements obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes de façon à obtenir un grand nombre d'informations, telles que l'épaisseur de métal déposé, la composition élémentaire, ou encore la microstructure et l'orientation cristalline du revêtement.

I. Caractéristiques morphologiques et d'épaisseur

La morphologie des revêtements a été analysée par microscopie électronique à balayage et les mesures d'épaisseur par observation microscopique après coupe métallographique. Ces mesures ont été confirmées par gravimétrie, qui permet de calculer les rendements d'électrolyse.

I.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet d'étudier la morphologie de surface des revêtements. L'analyse des électrons secondaires émis après interaction du faisceau d'électrons primaires avec la matière informe sur la topographie de l'échantillon. Ces électrons possèdent une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles de la surface (10 nm), pour cette raison, ils sont très sensibles aux variations du profil de surface et permettent d'obtenir une cartographie détaillée de la morphologie des revêtements.

Les MEB utilisés sont les microscopes *Environmental FEI Quanta 450 W* de l'institut Femto ST et *JEOL JSM-5510LV* de l'institut UTINAM. L'énergie du faisceau d'électrons primaires était de 24 kV. Les images ont été réalisées en mode « électrons secondaires » pour des grossissements de x500, x1000 et x5000.

I.2. Détermination visuelle de l'épaisseur

L'épaisseur des revêtements a été mesurée à l'intérieur des rainures sur les substrats usinés. Après électrodeposition, les échantillons ont été enrobés dans de la résine avant de subir une coupe métallographique. Ils ont ensuite été polis jusqu'à l'obtention d'une surface poli-miroir avant d'être observés, soit par microscopie optique, soit par microscopie électronique.

I.2.a. Coupe métallographique

Les pastilles de laiton ont été enrobées dans la résine *DuroCit*[®] et les plaques dans la résine *Epofix*[®]. Les compositions et les temps de séchage des différentes résines sont répertoriés dans le Tableau 14.

Durocit[®]		Epofix[®]	
Constituants/Paramètres	Proportions	Constituants/Paramètres	Proportions
Poudre / résine	14 g	Résine	25 g
Liquide n°1 / durcisseur A	8 g	Durcisseur	3 g
Liquide n°2 / durcisseur B	4 g		
Temps de séchage	30 min	Temps de séchage	8 h

Tableau 14 : Proportions des constituants et temps de séchage des différentes résines d'enrobage

Les échantillons ainsi enrobés ont été ensuite polis jusqu'à leur centre de façon à pouvoir mesurer l'épaisseur de revêtement dans la rainure et au milieu de l'échantillon. La gamme de polissage est résumée dans le Tableau 15.

Gamme de polissage	
Papier abrasif granulométrie 240	Jusqu'au centre de l'échantillon
Papier abrasif granulométrie 600	2 minutes
Papier abrasif granulométrie 1200	4 minutes
Papier abrasif granulométrie 2400	4 minutes
Feutrine + liquide diamant 9 µm	4 minutes
Feutrine + liquide diamant 3 µm	4 minutes
Feutrine + liquide diamant 1 µm	2 minutes

Tableau 15: Gamme de polissage des échantillons

I.2.b. Microscopie optique/électronique

A la fin de la séquence de polissage, les échantillons présentent un aspect poli-miroir (Figure 64). La mesure d'épaisseur par microscopie devient alors aisément possible.

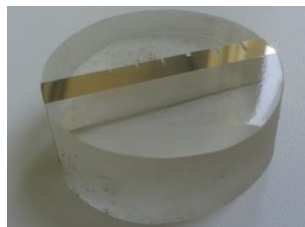


Figure 64: Coupe métallographique d'une plaque

L'acquisition des images des rainures est ensuite effectuée grâce à un microscope optique (AxioTech) ou avec un microscope électronique.

I.2.c. Mesure de l'uniformité en épaisseur

L'uniformité des revêtements à l'intérieur de la rainure a été mesurée grâce au logiciel « *Surface* ». C'est un logiciel réalisé sous JAVA qui permet de transposer l'épaisseur du revêtement tout au long de la rainure en un profil développé d'épaisseur en s'accommodant des angles de celle-ci. A partir des images obtenues par microscopie, le logiciel permet de tracer une ligne de base équivalente à la limite substrat/revêtement. Le programme va alors discriminer la frontière entre le revêtement et la résine par différence de contraste, en tout point orthogonal à la ligne de base, puis après une rapide conversion d'échelle (pixel en microns), il est possible de récupérer le profil d'épaisseur « déroulé » tout au long de la rainure.

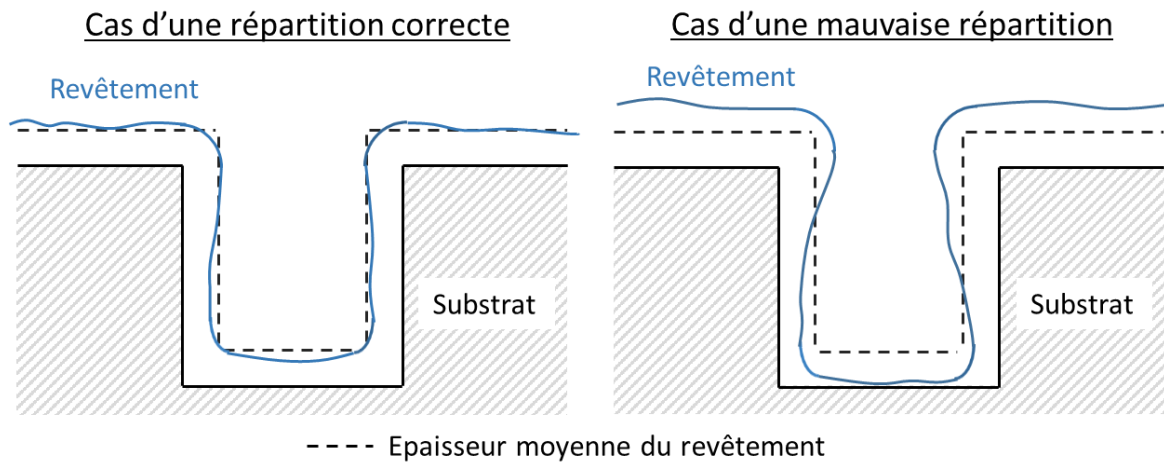


Figure 65: Schéma de différents profils d'épaisseur rencontrés

Les profils obtenus permettent en général d'estimer si la répartition est bonne ou mauvaise (Figure 65) mais ne permettent pas de discriminer deux profils relativement proches. L'intérêt étant de mesurer l'uniformité en épaisseur des revêtements, il était nécessaire de trouver des paramètres pouvant servir de critère de dispersion. Deux indicateurs d'homogénéité, dont le mode de calcul est inspiré des mesures de rugosité, ont été spécialement élaborés pour quantifier cette uniformité : les différences d'épaisseur arithmétique (ΔE_a ; Équation 63) et quadratique (ΔE_q ; Équation 64)

$$\Delta E_a = \frac{1}{l} \int_0^l |E_{moyenne} - E(x)| dx \quad \text{Équation 63}$$

$$\Delta E_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l (E_{moyenne} - E(x))^2 dx} \quad \text{Équation 64}$$

ΔE_a : Dépaisseur arithmétique

ΔE_q : Dépaisseur quadratique

l: longueur du profil

Pour une meilleure comparaison des résultats, ces indices ont également été rapportés à l'épaisseur moyenne déposée :

$$\frac{\Delta E_a}{E_m} = \frac{\frac{1}{l} \int_0^l |E_{moyenne} - E(x)| dx}{E_{moyenne}} \quad \text{Équation 65}$$

$$\frac{\Delta E_q}{E_m} = \frac{\sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l (E_{moyenne} - E(x))^2 dx}}{E_{moyenne}} \quad \text{Équation 66}$$

I.3. La gravimétrie

La gravimétrie permet de déterminer le rendement cathodique de l'électrolyte par comparaison entre la masse de métal réellement déposée et la masse théorique. La méthode consiste à peser l'échantillon avant et après l'électrodéposition et à comparer la masse obtenue avec celle calculée à partir de la loi de Faraday (Équation 5). Le rapport de ces deux masses est alors égal au rendement cathodique du bain (Équation 7).

II. Caractéristiques structurales

La structure cristalline des revêtements, leur orientation cristalline préférentielle ou encore la teneur des différentes phases constitutives ont été caractérisés par diffraction des rayons X. L'orientation préférentielle a également été corrélée avec la texture des revêtements, obtenue par diffraction des électrons rétrodiffusés.

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de connaître l'organisation cristalline de la matière. Le faisceau incident de rayon X interagit avec le nuage électronique des atomes du matériau étudié. Parmi toutes les interactions possibles, la « diffusion élastique » ou « diffusion de Rayleigh » se montre particulièrement intéressante. Dans ce mode d'interaction, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique et sont diffusés dans toutes les directions en gardant la même énergie et la même longueur d'onde.

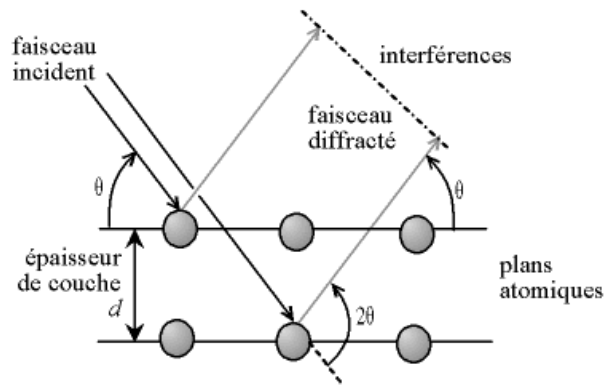


Figure 66: Schéma explicatif du phénomène de diffraction

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à intervalles réguliers, alors ces interférences peuvent être constructives dans certaines directions, destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction (Figure 66) et donnent des informations sur les paramètres cristallins du matériau étudié.

L'acquisition des diffractogrammes s'effectue par irradiation d'un échantillon avec des rayons X de longueur d'onde λ , tout en faisant varier l'angle d'incidence θ du faisceau incident. La position sur le diffractogramme des rayons ainsi diffractés est directement reliée aux plans réticulaires de la structure cristalline. Ce phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation 67}$$

d : distance inter-réticulaire

θ : angle entre le plan atomique et le faisceau dévié

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X

L'indexation des diffractogrammes permet d'établir la liste des phases cristallines en présence par comparaison avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). A partir des informations collectées dans cette base, il est également possible de déterminer l'orientation préférentielle des revêtements. La méthode consiste à normaliser l'intensité des différents pics présents sur les diffractogrammes expérimentaux par rapport à l'intensité théorique des pics indexés dans les données JCPDS.

La Figure 67 montre l'exemple d'un diffractogramme obtenu expérimentalement comparé à celui d'un revêtement sans orientation cristalline particulière de la base de données. La différence de hauteurs des différents pics suggère que l'échantillon analysé n'est pas orienté aléatoirement, mais qu'il présente au contraire une orientation préférentielle.

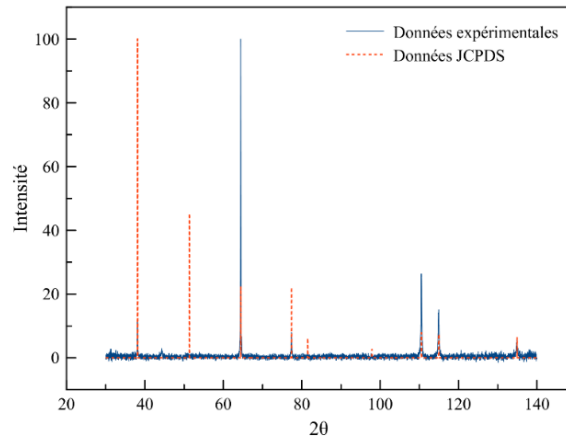


Figure 67: Diffractogramme expérimental et diffractogramme théorique

L'utilisation de l'indice de texture (Relative Texture Coefficient) N_{hkl} , déduit du rapport entre les intensités de pics des plans hkl de l'échantillon étudié S et d'un revêtement orienté aléatoirement R (*argent*, JCPDS : 01-071-3762), permet de quantifier le degré d'orientation de l'échantillon dans une direction particulière ^{26,142} :

$$N_{(hkl)} = \frac{\left(\frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}\right)_S}{\left(\frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}\right)_R} \quad \text{Équation 68}$$

I_{hkl} : intensité du pic du plan cristallin hkl

$\sum I_{hkl}$: somme des intensités de pic de tous les plans hkl

Si les indices de texturation des différents plans de l'échantillon sont plutôt faibles et relativement semblables, cela signifie que le revêtement ne présente pas d'orientation particulière. Si au contraire l'indice de texturation relatif d'un plan cristallin est très élevé par rapport aux autres, alors le revêtement sera fortement orienté dans cette direction.

L'appareil de mesure qui a été utilisé est un *D8 Advance* de la marque Bruker. Les diffractogrammes ont été obtenus par variation de l'angle 2θ entre 30 et 140°, à un pas de 0,02° et à une vitesse de 0,1 s/pas. L'anode utilisée est en cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$).

II.2. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Cette technique permet de s'intéresser à l'orientation cristalline des revêtements. L'analyse se déroule dans la chambre du microscope électronique où l'échantillon est incliné de 70° par rapport à la lentille du microscope. Le faisceau d'électrons incident vient frapper la surface avant qu'une partie de ces électrons soient rétrodiffusés.

Les électrons sont rétrodiffusés selon la loi de Bragg (Équation 67) avant de venir percuter et de laisser une empreinte sur un écran phosphorescent. Un diagramme de diffraction est

obtenu une fois que suffisamment d'électrons rétrodiffusés selon différents plans cristallins (par rapport à la normale au substrat) aient laissé leurs marques singulières sur l'écran. L'indexation des plans s'effectue alors par l'acquisition des lignes de Kikuchi (Figure 68). L'analyse EBSD permet d'obtenir une cartographie de l'orientation cristalline de l'échantillon ainsi que des informations sur sa texture en utilisant les figures de pôles.

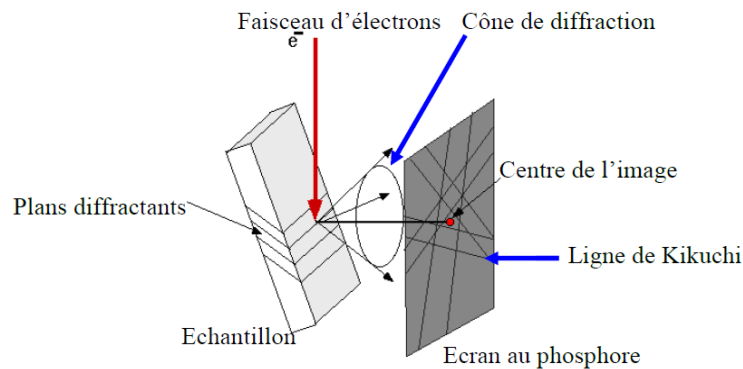


Figure 68: Diffraction des électrons et lignes de Kikuchi

Pour obtenir des diagrammes de diffraction de bonne qualité, une préparation minutieuse de la surface est nécessaire avant de réaliser l'analyse. Les échantillons ont été polis mécaniquement de manière à obtenir une surface poli-miroir. La gamme de polissage est semblable à celle présentée dans le Tableau 15 mais seules les étapes sur feutrine sont alors réalisées. Les cartographies ont été faites sur une zone de $15 \times 15 \mu\text{m}$ avec un pas de 30 nm et les figures de pôles ont été obtenues à partir de scans $150 \times 150 \mu\text{m}$ à un pas de 200 nm .

III. Analyse de composition

La composition élémentaire des revêtements d'argent-étain a été mesurée grâce à plusieurs techniques. La spectrométrie de fluorescence X et l'analyse de dispersion en énergie (EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) permettent d'accéder à la composition élémentaire, tandis que le logiciel TOPAZ, qui exploite les diffractogrammes de DRX permet de remonter à la distribution quantitative des différentes phases constitutives du revêtement.

III.1. Spectrométrie de fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale qui permet de déterminer avec précision la composition chimique moyenne d'un échantillon. Elle exploite le phénomène de désexcitation de la matière. En effet, lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement de forte énergie tel que les rayons X, les atomes constitutifs du matériau

subissent une ionisation en perdant un ou plusieurs électrons situés sur les premières couches électroniques. La structure électronique de l'atome devenant alors instable, un électron d'une couche périphérique va venir combler la lacune en libérant de l'énergie par désexcitation radiative en émettant un photon X (Figure 69). L'énergie des photons ainsi émis est caractéristique du ou des éléments du matériau excité. Cette technique permet une analyse globale et en profondeur de la composition de l'échantillon.

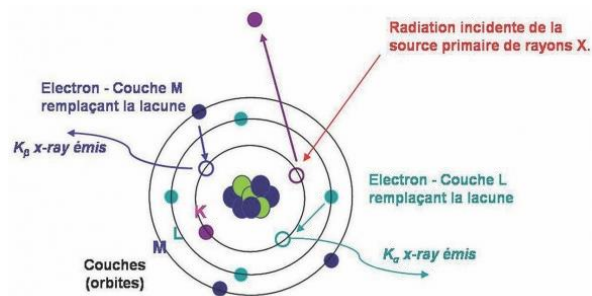


Figure 69: Principe de la fluorescence X

Le rayonnement primaire est engendré par un générateur à tube à rayons X et le rayonnement secondaire est mesuré par l'intermédiaire d'un détecteur. L'appareil utilisé est le XDAL de la marque Fischer avec le logiciel de traitement des données XDAL FTM.

III.2. Analyse de dispersion en énergie (EDS)

L'analyse de dispersion en énergie se déroule dans l'enceinte du microscope électronique. Cette technique est basée sur le même principe que la fluorescence X à la différence que l'ionisation du matériau est cette fois obtenue par un bombardement d'électrons. Tandis que la spectrométrie de fluorescence X donnait la composition globale de l'échantillon, l'analyse EDS permet de déterminer une composition élémentaire locale, en surface.

III.3. Logiciel TOPAS

Le logiciel TOPAS permet de réaliser un affinement Rietveld des diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X^{143,144}. Le logiciel va alors chercher à obtenir une réponse virtuelle la plus proche possible du diffractogramme expérimental en modifiant la proportion des différentes phases cristallines présentes. L'affinement peut également prendre en compte les éventuelles orientations cristallines préférentielles d'une ou plusieurs phases.

La technique permet ainsi d'obtenir la distribution des différentes phases du revêtement, mais également la composition élémentaire globale à la surface de l'échantillon, qui sera ensuite comparée aux résultats obtenus par fluorescence X.

Conclusion

Cette partie fait un inventaire du matériel et des différentes techniques utilisées dans ce travail de thèse. Les paramètres opératoires, comprenant les formulations des électrolytes d'argent et d'argent-étain, les divers substrats employés, leur gamme de préparation, ainsi que les différents systèmes ultrasonores ayant servi, y sont répertoriés.

Les méthodes de caractérisation de l'activité acoustique y sont décrites. Ces analyses permettent de réaliser une comparaison des effets occasionnés par l'utilisation des différents transducteurs. Les techniques électrochimiques ayant été utilisées y sont également détaillées, en particulier la chronoampérométrie, qui permet de remonter aux paramètres de germination tels que le nombre total de germes et la vitesse de nucléation.

Enfin, les principes physiques régissant le fonctionnement des différentes méthodes de caractérisation de surface des revêtements y sont présentés. Les différentes techniques de caractérisation de surface utilisées sont complémentaires. La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés permet de confirmer les textures observées par diffraction des rayons X. En termes de composition, l'analyse de dispersion en énergie (EDS) permet une analyse locale d'une zone particulière du revêtement tandis que la spectrométrie de fluorescence des rayons X offre une analyse globale de l'ensemble du dépôt. L'extrapolation des diffractogrammes via l'utilisation du logiciel TOPAS donne également une analyse globale en composition. Les compositions massiques en élément acquises par ces deux dernières techniques ne sont d'ailleurs jamais éloignées de plus de 6%, ce qui constitue une marge d'erreur tout à fait acceptable.

Partie C : Résultats

Introduction

Cette troisième partie se focalise sur les résultats expérimentaux obtenus durant cette thèse. Elle est construite autour de trois thèmes indépendants: la cristallographie des revêtements d'argent, la répartition en épaisseur de tels revêtements dans des formes dites complexes et l'électrodéposition de l'alliage d'argent-étain.

Le premier chapitre est consacré aux propriétés cristallines de revêtements d'argent élaborés dans diverses conditions hydrodynamiques. Une attention particulière sera portée à la correspondance entre la morphologie du revêtement et son orientation cristalline préférentielle. L'évolution de la morphologie et de la structure cristalline sera étudiée en fonction de la densité de courant, mais également en fonction des conditions d'agitation du milieu: absence d'agitation, agitation mécanique ou ultrasonore. On s'intéressera enfin au processus de croissance, par le suivi de la cristallographie des revêtements suivant l'épaisseur déposée, et à l'étape de germination, en utilisant les modèles de nucléation.

Le second chapitre est dédié à l'étude de la pénétration des revêtements dans les formes complexes telles que les corps creux. L'uniformité des dépôts électrolytiques sera évaluée en observant la distribution de l'épaisseur en surface et à l'intérieur d'une rainure. L'influence de l'agitation, mécanique ou ultrasonore, sera mise en avant en se plaçant dans plusieurs conditions hydrodynamiques. On s'intéressera également à l'effet d'un changement d'échelle sur la répétabilité des résultats.

Enfin, le dernier chapitre s'intéresse à l'électrodéposition d'un alliage d'argent-étain. Les différentes étapes du cheminement ayant conduit à la formulation de l'électrolyte seront exposées et son comportement électrochimique étudié. Les deux parties de l'électrolyte, correspondant au complexe d'argent d'une part, et au complexe d'étain d'autre part, seront d'abord analysées individuellement puis ensemble. Pour finir, on étudiera les caractéristiques morphologiques et cristallographiques de l'alliage électrodéposé suivant les conditions d'électrodéposition (densité de courant et agitation).

Chapitre I: Morphologie et structure cristalline des revêtements d'argent

Ce premier chapitre est consacré à l'électrodéposition et à la caractérisation de revêtements d'argent. Il débute par l'étude des phénomènes électrochimiques se déroulant durant l'électrolyse de la solution d'argentage, et lors de la dissolution des revêtements. L'argent sera électrodéposé sur du platine dans différentes conditions hydrodynamiques qui seront définies et décrites en terme de niveau d'agitation et d'activité ultrasonore. L'influence de la densité de courant sur la morphologie et la structure des dépôts d'argent sera étudiée dans chacune de ces conditions. On s'intéressera également à l'effet du substrat, en réalisant des revêtements sur laiton, et à l'influence de l'épaisseur déposée sur l'orientation cristallographique des revêtements. Enfin, le chapitre se terminera par une étude sur les mécanismes de germination prenant place aux premiers instants de l'électrodéposition.

I. Etude préalable du système

Avant de réaliser les revêtements, la première étape consiste à mettre au point l'électrolyte d'argent à partir d'une formulation bien connue, et à le caractériser par voie électrochimique. En second lieu, il a été nécessaire de définir les conditions hydrodynamiques dans lesquelles les revêtements allaient être réalisés. Les ultrasons génèrent plusieurs phénomènes qui provoquent l'agitation du milieu de propagation. Pour se placer dans des conditions hydrodynamiques équivalentes en présence ou non d'ultrasons, il a donc fallu mesurer l'agitation générée par les ultrasons et déterminer un niveau d'agitation mécanique équivalent.

I.1. Formulation et caractérisation de l'électrolyte

I.1.a. Formulation du bain d'argent

L'électrolyte utilisé est une solution d'argent cyanurée issue de la littérature dont la méthode de formulation est détaillée en Partie B, Chapitre I:II.1.

I.1.b. Etude des phénomènes électrochimiques

Influence des différents composants

L'électrolyte d'argent a été caractérisé par voltammétrie cyclique dont la méthodologie est détaillée dans la Partie B, Chapitre II:II.1. Chaque constituant de l'électrolyte a été étudié séparément afin d'évaluer la contribution de chacun sur le comportement du système complet lors de l'électrodéposition. La Figure 70 présente les différentes courbes obtenues.

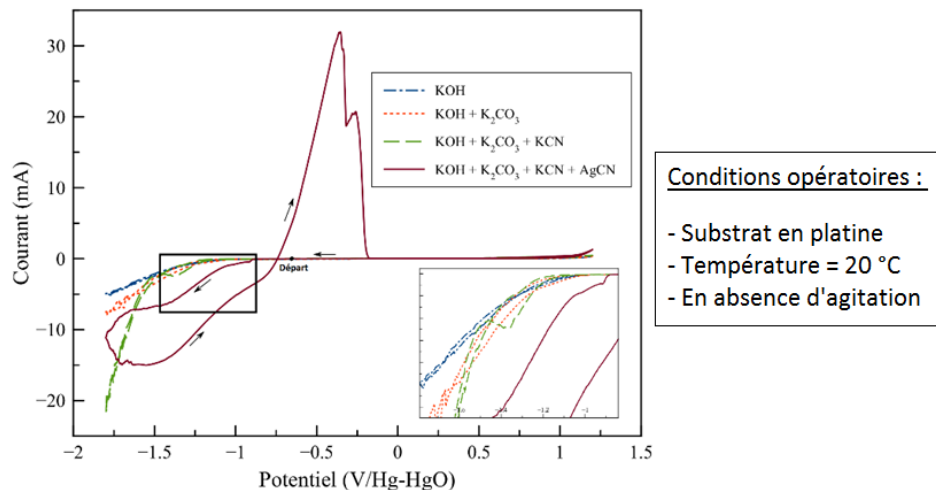
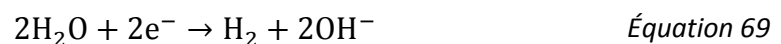
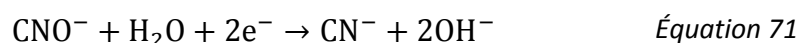


Figure 70 : Comportement électrochimique de l'électrolyte d'argent ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$)

Le signal correspondant à l'hydroxyde de potassium seul en solution (courbe bleue – traits mixtes) donne la fenêtre d'électroactivité du solvant. Sa réduction débute à environ -1250 mV/Hg-HgO selon l'Équation 69 et son oxydation à 1080 mV/Hg-HgO (Équation 70). Les autres réactions électrochimiques dont le potentiel thermodynamique se situe au-delà de ces valeurs se trouveront toujours en compétition avec l'électrolyse du solvant.



L'ajout de carbonate de potassium (courbe orange – pointillés) ne modifie pas la réponse électrochimique. Par contre, l'addition de cyanure de potassium (courbe verte – tirets) entraîne l'apparition d'un pic de réduction à -1360 mV/Hg-HgO qui correspond à la réduction des ions cyanates en ions cyanures selon l'Équation 71). Les ions cyanates proviennent par ailleurs de l'oxydation naturelle, au contact de l'air, des cyanures libres présents dans l'électrolyte.



L'étude du système complet (courbe violette – traits pleins) commence par la réduction à partir du potentiel d'équilibre et présente trois pics ou inflexions à -915, -1000 et -1360 mV/Hg-HgO. Si le troisième pic est déjà identifié comme étant la réduction des cyanates en cyanures, les autres phénomènes sont liés à la réduction des différents complexes d'argent présents³⁶.

D'après les travaux d'Azzam et Shimi⁴², dans les conditions de concentrations en ions Ag^+ et CN^- (respectivement 0,35 et 2mol.l^{-1}), les espèces présentes sont $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (cf Figure 11, Partie A, Chapitre I:II.2.b).

Les valeurs de potentiels mesurées sont conformes à celles attendues dans le cas de l'argent^{36,145} et indiquent que l'électrode a une surtension d'environ 270 mV pour la réduction de ces deux complexes, en tenant compte de leurs potentiels thermodynamiques (-634 mV/Hg-HgO pour $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et -738 mV/Hg-HgO pour $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$). L'écart de potentiel séparant les deux pics de réduction est conservé : le premier pic à -915 mV/Hg-HgO correspond dans ce cas à la réduction de l'espèce bicoordinée et le second, à -1000 mV/Hg-HgO, à la réduction de l'espèce tricoordinée.

Lors du balayage anodique qui suit, il y a apparition de deux pics d'oxydation de l'argent, partiellement confondus. Le premier commence à un potentiel de -740 mV/Hg-HgO avec un maximum d'intensité à -360 mV/Hg-HgO tandis que le maximum du second se situe à -260 mV/Hg-HgO.

Les voltammétries obtenues dans les autres conditions hydrodynamiques sont présentées en **Annexe II**.

Etude des revêtements obtenus par chronoampérométrie

De manière à visualiser la contribution de chacun des phénomènes cathodiques précédemment cités sur l'électrodéposition de l'argent, plusieurs dépôts ont été réalisés par chronoampérométrie à des potentiels fixes. La microstructure des revêtements obtenus pour une charge de 1 coulomb et à des potentiels de -915, -1000, -1500 et -1800 mV est présentée dans la Figure 71.

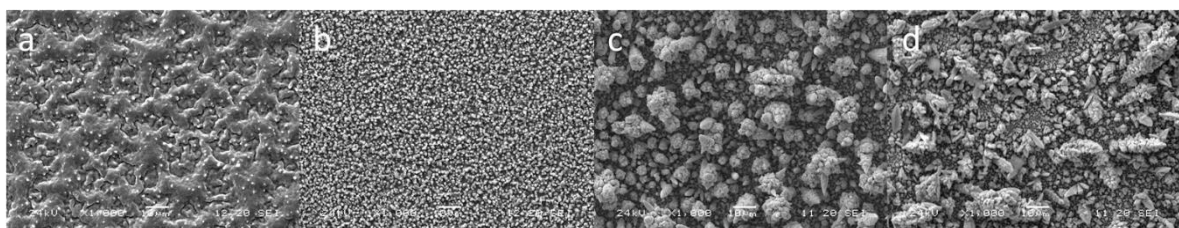


Figure 71 : Morphologies des revêtements obtenus par chronoampérométrie : a) -915 mV ; b) -1000 mV ; c) -1500 mV ; d) -1800 mV (grossissement x1000)

Lorsque l'on se place au niveau du premier pic de réduction, à -915 mV, la microstructure du revêtement obtenue est très compacte avec quelques amorces d' « aiguilles ». Le revêtement obtenu à -1000 mV, au niveau du second pic de réduction, présente quant à lui une microstructure aciculaire typique des revêtements d'argent obtenus à partir d'un électrolyte cyanuré. Dans les deux cas, les rendements cathodiques sont proches de 100% (obtenus par pesée), confirmant que toute la quantité d'électricité a été utilisée à la réduction des ions argent.

A -1500 mV et -1800 mV, les revêtements présentent une microstructure dendritique caractéristique des revêtements « brûlés » souvent obtenus à ces potentiels. La réduction du dihydrogène accapare la majorité de la quantité d'électricité disponible (rendement cathodique chutant respectivement à 62% et 46%). La présence de bulles de dihydrogène adsorbées à la surface durant l'électrodéposition est confirmée par l'existence de zones où le substrat est quasi-apparent sur la Figure 71d.

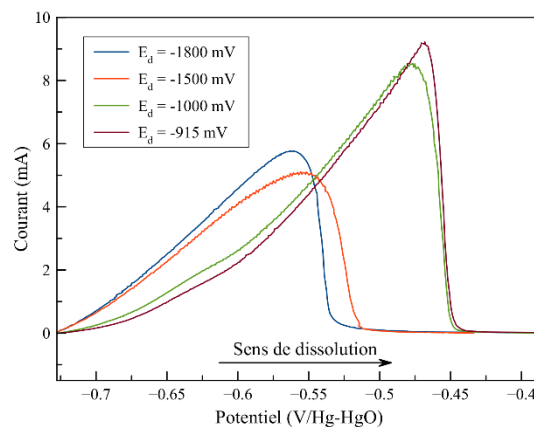


Figure 72 : Dissolution anodique des revêtements d'argent ($v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

L'étude de la dissolution anodique de ces revêtements (Figure 72), dans le même milieu et directement après électrodéposition, révèle l'existence de deux comportements distincts à mettre en relation avec la structure des revêtements. Les revêtements réalisés à des potentiels de -1500 et -1800 mV (de morphologie dendritique) possèdent un unique pic de dissolution commençant à -725 mV et dont le maximum se situe à environ -570 mV.

En ce qui concerne les revêtements réalisés pour des potentiels de -915 et -1000 mV, la dissolution commence au même potentiel, mais il y a présence de deux pics à -640 mV et -475 mV. Le premier pic (-640 mV), est très faible et prend la forme d'une légère inflexion sur les courbes. Il se situe à une valeur proche de celui observé dans le cas des revêtements dendritiques, et peut être attribué à la dissolution des irrégularités typiques d'une structure épitaxiale (dendrites ou aiguilles). Le deuxième pic (-475 mV), d'intensité importante, est lié à la dissolution d'une couche de revêtement couvrante et homogène qui n'était pas présente

pour les dépôts obtenus aux potentiels plus négatifs. Le fait que le pic soit décalé vers des potentiels plus positifs rend compte de la difficulté accrue à dissoudre cette couche.

La quantité d'électricité utilisée à la dissolution des revêtements correspond à un rendement cathodique compris entre 93 et 96% dans le cas des revêtements compacts et proches de 59% pour les revêtements dendritiques, ce qui confirme les valeurs obtenues par pesée.

Analyse dynamique des phénomènes anodiques

La réponse électrochimique obtenue précédemment est spécifique aux quatre potentiels de réalisation des dépôts. Pour essayer de mettre en évidence les différents phénomènes correspondant à la dissolution de ces diverses microstructures, une méthode différente consiste à analyser la réponse anodique de revêtements obtenus après différents balayages cathodiques. A la place de réaliser les dépôts à un potentiel fixe, ceux-ci ont été obtenus en stoppant graduellement la voltammétrie à des potentiels correspondants à plusieurs étapes de l'électrodéposition. La séquence est la suivante : à partir du potentiel d'abandon, on réalise un balayage cathodique à une vitesse de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'à un potentiel donné qui correspond à la « borne cathodique », suivi d'un retour anodique sans marquer de temps d'arrêt.

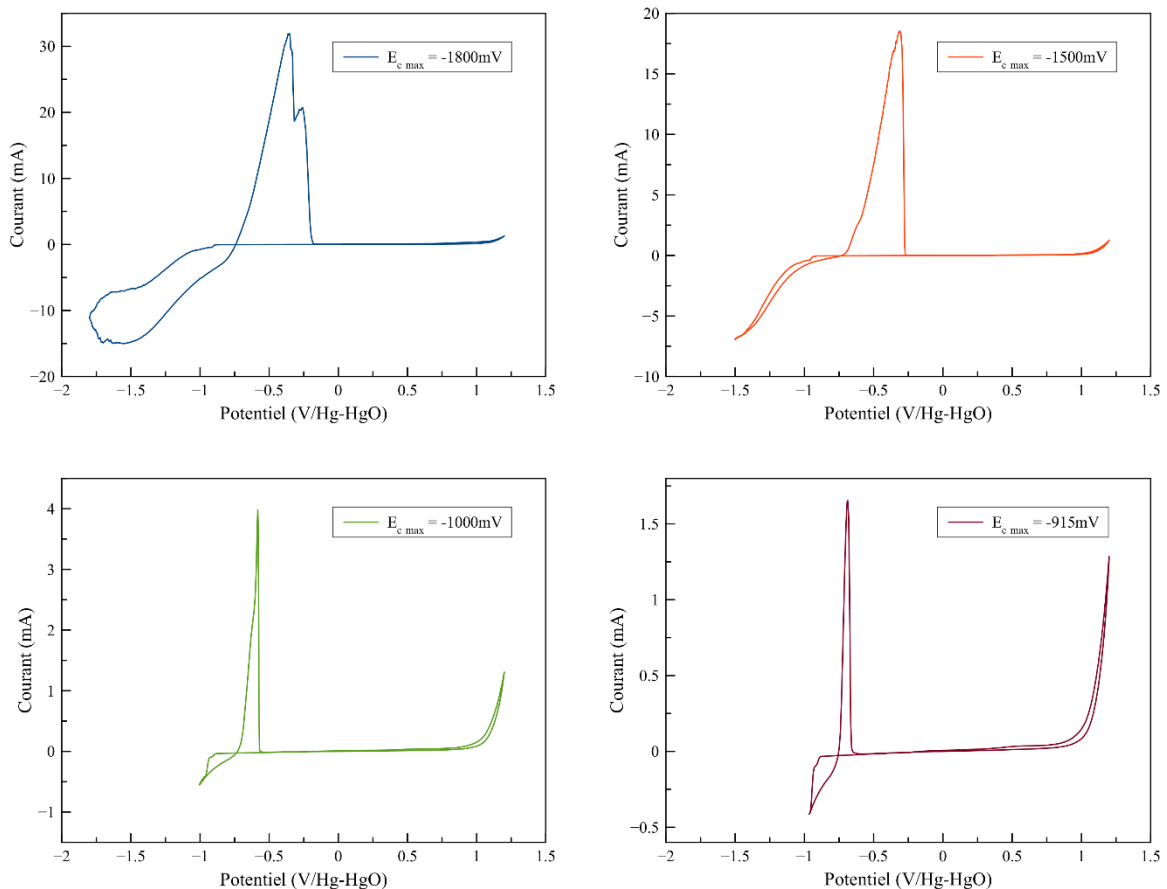


Figure 73 : Dissolutions anodiques après différents balayages cathodiques ($v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

La Figure 73 présente les différentes réponses électrochimiques obtenues pour quatre potentiels. Pour chaque dépôt, la quantité de charge correspondante varie amplement et les courbes de dissolution qui en résultent ne sont pas du tout à la même échelle.

La taille relative des deux pics d'oxydation varie fortement suivant le potentiel maximal (borne cathodique) atteint lors de la réduction. Le premier pic anodique semble décroître progressivement au profit du second au fur et à mesure que la limite cathodique diminue. L'intensité du premier pic devient faible lorsque le balayage cathodique s'arrête à -1500 mV et il n'existe plus qu'un seul pic anodique après un balayage cathodique maximal de -915 mV, ce qui suggère, au vu de la morphologie du revêtement (Figure 74d), que le premier pic a complètement disparu. La présence de ces deux pics d'oxydation peut être attribuée à la dissolution de deux microstructures différentes. Le fait que la dissolution commence toujours à un potentiel de -725 mV, quel que soit le nombre de pics d'oxydation, suggère que la dissolution de la microstructure la plus « noble » ne débute qu'après dissolution totale de la microstructure la moins « noble »¹⁴⁶.

La morphologie des revêtements obtenus par balayage cathodique est présentée dans la Figure 74. Pour une borne cathodique de -1800 mV, la structure dendritique du revêtement est typique d'une électrodéposition réalisée à fortes densités de courant, où le transfert de matière est le phénomène limitant²⁶. Pour un balayage cathodique maximal de -915 mV au contraire, le revêtement présente une structure très compacte. Entre ces deux profils, la structure est intermédiaire : les dendrites sont progressivement remplacées par une structure en aiguilles, puis une couche plus compacte au fur et à mesure que le balayage cathodique se limite à la zone proche du potentiel de réduction de l'argent.

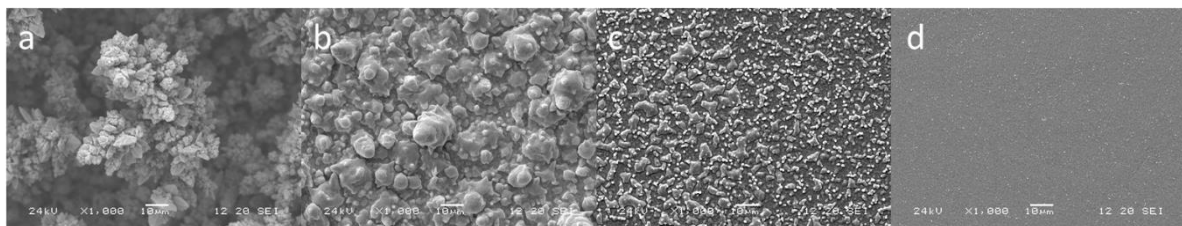


Figure 74 : Morphologie des revêtements obtenus lors des balayages cathodiques : a) jusqu'à -1800 mV ; b) jusqu'à -1500 mV ; c) jusqu'à -1000 mV ; d) jusqu'à -915 mV (grossissement x1000)

La mise en relation de ces différentes structures avec les pics de dissolution anodique (Figure 73) conforte l'hypothèse selon laquelle le premier pic anodique pourrait correspondre à la dissolution d'une structure colonnaire (dendrites ou aiguilles). Une fois ces excroissances dissoutes, le second pic correspondrait à la dissolution de la couche compacte sous-jacente, ce qui expliquerait la présence d'un seul pic d'oxydation pour le revêtement de plus faible balayage cathodique (Figure 74d).

Cette théorie est confirmée par la dissolution partielle du revêtement dendritique (Figure 75). La dissolution anodique se concentre dans un premier temps sur les dendrites dont la taille diminue progressivement. Une fois le premier pic d'oxydation passé, les dendrites ont quasiment disparu pour ne laisser place qu'à quelques sommets vifs. Ces excroissances disparaissent également dans la dernière étape de dissolution, au profit d'une couche relativement compacte.

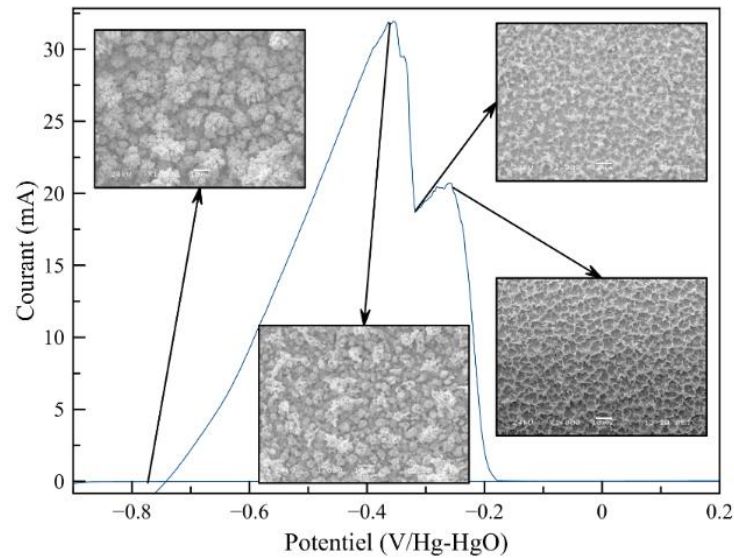


Figure 75 : Dissolution partielle du revêtement dendritique (grossissement $\times 1000$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

1.2. Les différents modes d'agitation

Pour étudier l'impact des conditions hydrodynamiques sur l'élaboration des revêtements, quatre conditions particulières ont été définies et sont décrites ci-après :

- Condition standard : absence d'agitation
- Ultrasons haute fréquence
- Agitation mécanique à vitesse équivalente
- Ultrasons basse fréquence

Les paramètres des trois dernières conditions (puissance ultrasonore ou agitation mécanique) ont été ajustés pour obtenir une vitesse d'agitation équivalente. Les conditions expérimentales pour la détermination des conditions d'agitation, basées sur la voltammétrie linéaire du couple Fe(II)/Fe(III), ont été détaillées précédemment (Partie B, Chapitre II:1.3).

I.2.a. Condition standard : absence d'agitation

En absence d'agitation, le signal électrochimique caractéristique de la limitation de la cinétique par le transfert de matière est présenté sur la Figure 76. La vitesse de balayage étant très faible ($1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), des paliers de courant sont obtenus puisque la réaction est limitée par le phénomène de diffusion. Evidemment, en augmentant la vitesse de balayage ($>50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), un pic dont la décroissance obéirait à la loi de Cottrell serait obtenu. Malgré le choix de la pseudo-référence en platine, imposée pour sa robustesse face aux ultrasons, les paliers sont bien définis et la courbe passe par le point ($E=0$; $I=0$). Les paliers de diffusion se situent à -26 et $+25\ \mu\text{A}$ et correspondent ici uniquement aux mouvements induits par l'agitation thermique et la diffusion. La solution étant fraîchement préparée, il n'y a pas de décalage dû à une oxydation parasite du fer (II).

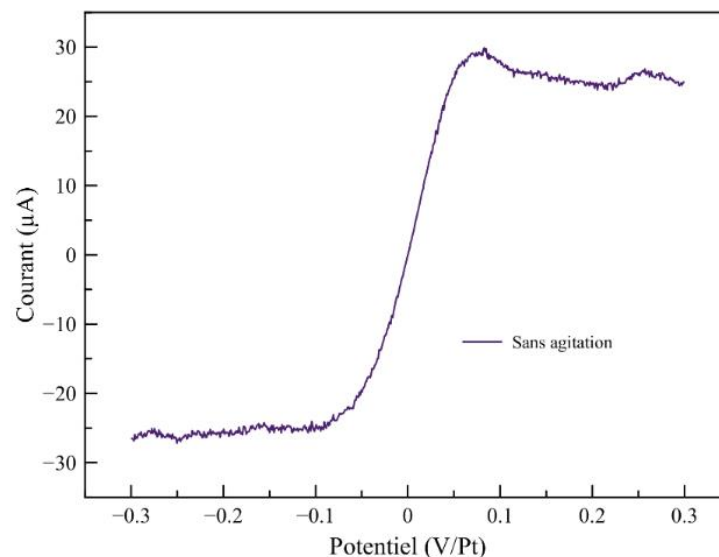


Figure 76 : Transfert de matière en absence d'agitation

I.2.b. Les ultrasons haute fréquence

Les ultrasons haute fréquence constituent la seconde condition d'agitation de notre étude. La fréquence utilisée est de 575 kHz et la puissance électrique (140 W en entrée d'amplificateur) a été choisie de manière à ce que les effets produits par les ultrasons soient facilement détectables (présence de bulles de cavitation et de courants de convection).

Agitation ultrasonore

L'agitation liée à l'activité ultrasonore a été mesurée par transfert de matière sur une électrode située dans l'axe du transducteur à une distance de 4 centimètres, puis comparée à la condition standard. La réponse électrochimique obtenue en présence d'ultrasons haute fréquence est présentée dans la Figure 77 (points bleus).

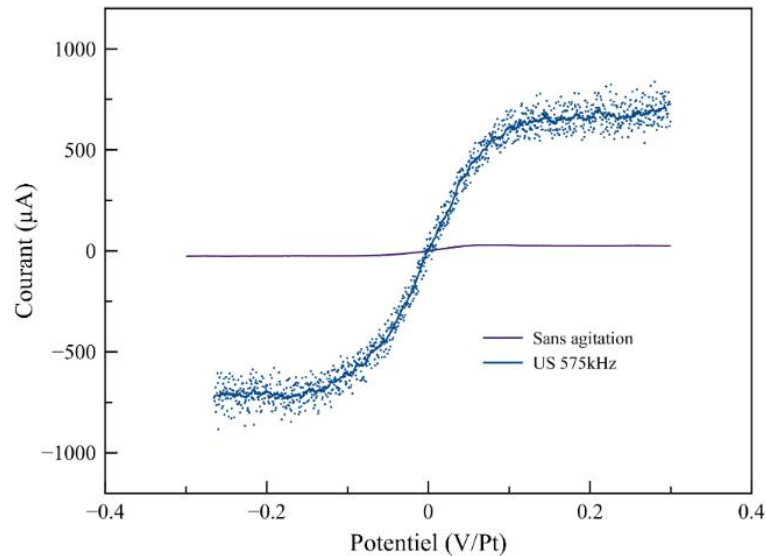


Figure 77 : Transfert de matière en présence d'ultrasons haute fréquence

En présence d'ultrasons, le courant limite obtenu est la somme de deux contributions, l'une stationnaire et l'autre transitoire ^{147,148}. La contribution indépendante du temps correspond au courant limite moyen tandis que la contribution dépendante du temps correspond à l'amplitude de variation des oscillations observables au niveau des paliers de diffusion du voltampérogramme. Cependant le temps d'échantillonnage du potentiostat est bien inférieur à ces variations et on ne peut pas directement les relier aux phénomènes de cavitation individuels. Dans toute l'étude nous prendrons la valeur moyenne comme étant la somme de ces deux contributions. Les courants des paliers de réduction et d'oxydation sont respectivement de -700 et +700 µA, ce qui correspond à une intensité 28 fois plus forte que celle liée à l'agitation thermique/diffusion.

Caractérisation de l'activité acoustique à haute fréquence

Il est nécessaire de caractériser l'activité ultrasonore correspondant aux paramètres que l'on vient de fixer pour la condition hydrodynamique « réacteur haute fréquence » (puissance électrique, volume et dimension du réacteur...). En premier lieu, la puissance acoustique transmise au liquide est déterminée par calorimétrie. Puis l'activité cavitationnelle est mesurée en suivant le nombre de radicaux formés in situ par dosimétrie des ions fer (III) et des ions triiodures, tandis que la distribution des zones actives est visualisée par sonochimiluminescence du luminol.

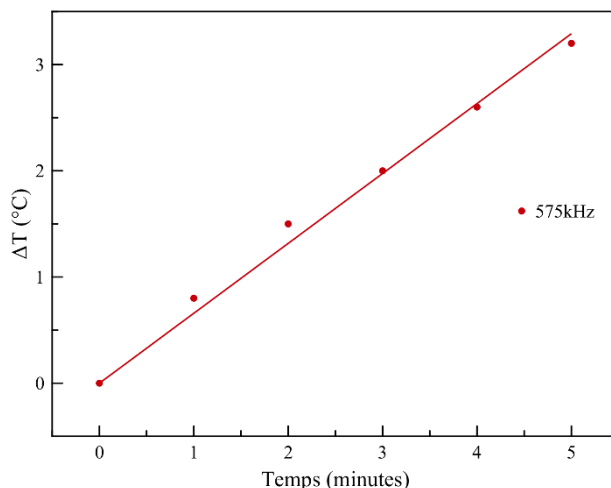


Figure 78 : Courbe de calorimétrie à 575 kHz

La Figure 78 présente la courbe de calorimétrie obtenue durant les cinq premières minutes de sonication haute fréquence. La température du liquide s'élève de 3,2°C ce qui correspond à une puissance transmise de 22,3 W. Si on rapporte cette puissance à la quantité de liquide, cela donne une puissance volumique égale à **150 W.l⁻¹**.

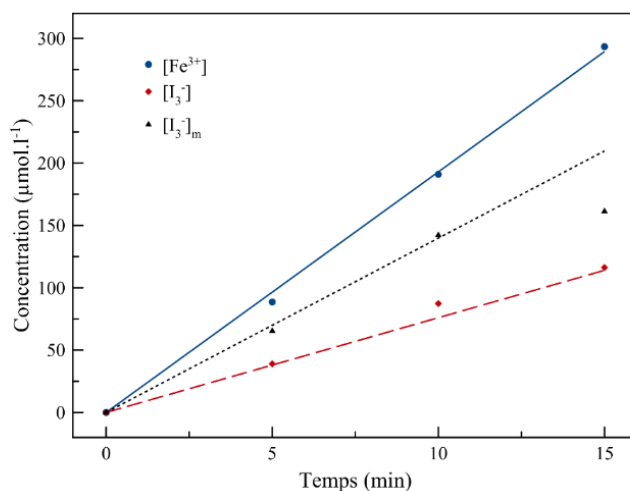


Figure 79 : Evolution de la concentration en espèces Fe³⁺ et I₃⁻ durant une sonication haute fréquence (f=575 kHz, P=150 W.l⁻¹)

Le suivi des concentrations des ions fer (III) et triiodure en fonction temps de sonication est décrit par la Figure 79. L'apparition de ces différentes espèces est directement lié à la quantité de radicaux hydroxyles et de peroxyde d'hydrogène formés durant la sonication (selon les Équation 50-Équation 51 et Équation 55-Équation 58, Partie B, Chapitre II:I.2) ¹⁰³.

La formation d'espèces oxydées durant la sonication haute fréquence est relativement importante. Le rendement sonochimique G(I₃⁻) est égal à 8,10.10⁻¹⁰ mol.J⁻¹, ce qui équivaut à une production de OH° égale à **1,62.10⁻⁹ mol.J⁻¹** (selon l'Équation 59). Lorsque l'on est en

présence de molybdate (Partie B, Chapitre II:I.2.b), le rendement sonochimique $G(I_3^-)_m$ est égal à $1,59.10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$ et correspond à la formation simultanée de radicaux OH° et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . La différence entre ces deux rendements correspond à la formation de peroxyde d'hydrogène soit $7,83.10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ (selon l'Équation 59 et l'Équation 61).

Le rendement sonochimique basé sur l'évolution de la concentration en $Fe(III)$, $G(Fe^{3+})$ ($2,19.10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$), rend compte de la formation globale de radicaux hydroxyle et peroxyde d'hydrogène rapportée à la puissance transmise. En considérant le rendement de production des radicaux OH° comme étant égal à celui obtenu dans le cas de la dosimétrie à l'iode, la production de peroxyde d'hydrogène mesurée par cette méthode est de $2,87.10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$. En comparant les valeurs obtenues par les deux techniques de dosimétrie, on peut voir qu'elles sont du même ordre de grandeur et très proches de celles obtenues par Koda¹⁴⁹ et Merouani¹⁵⁰ pour une sonication haute fréquence comprise entre 400 et 500 kHz.

La Figure 80 montre la distribution de ces radicaux au sein du réacteur. Les images de sonochimiluminescence ont été acquises pour différentes puissances acoustiques, qui encadrent la puissance utilisée, de façon à visualiser l'évolution de cette répartition.

Le transducteur se trouve ici dans la partie inférieure des images. L'augmentation de la puissance transmise entraîne une formation plus importante de radicaux et une répartition plus homogène de ceux-ci dans tout le réacteur. A très faible puissance, ils restent localisés dans une zone proche du transducteur, alors qu'à plus forte puissance, ils occupent tout l'espace disponible. C'est le cas de la puissance de 150 W.L^{-1} , qui correspond à la puissance acoustique mesurée précédemment. Bien que la technique de sonochimiluminescence ne permette pas de visualiser les courants de convection, on constate tout de même que l'activité acoustique se trouve ici répartie uniformément dans l'ensemble du réacteur, ce qui permet d'affirmer que la localisation de l'électrode n'a, dans ce cas, pas une grande importance.

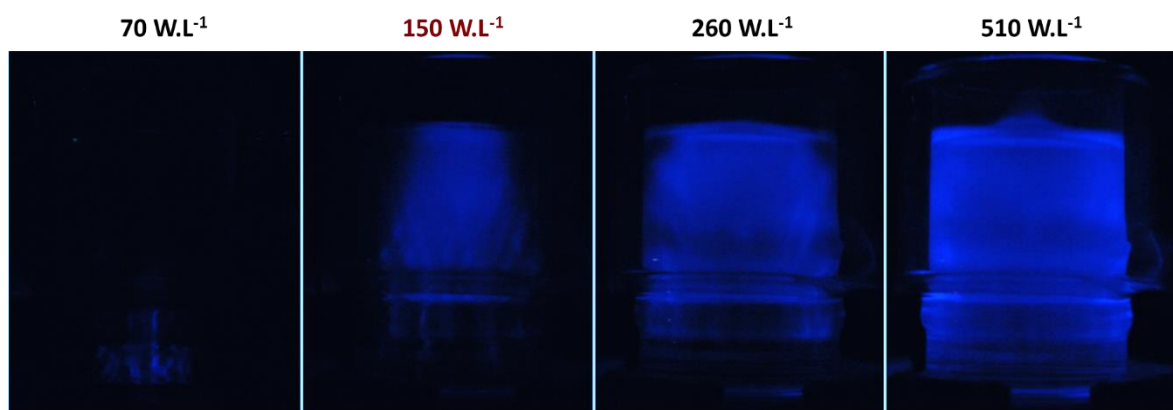


Figure 80 : Sonochimiluminescence des ultrasons haute fréquence ($f = 500 \text{ kHz}$)

I.2.c. Vitesse hydrodynamique équivalente

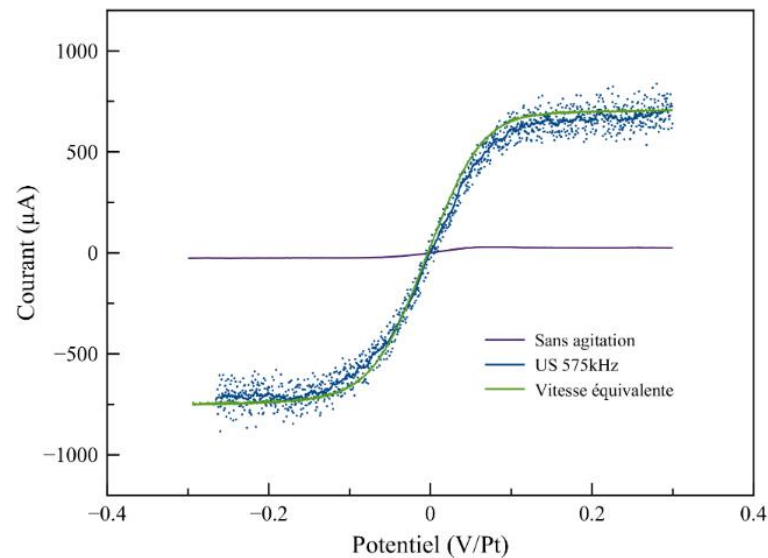


Figure 81 : Transfert de matière à vitesse hydrodynamique équivalente

Le niveau d'agitation défini par la mesure de transfert de matière dans la condition « ultrasons haute fréquence » (paliers de 700 μA pour le système électrochimique donné et à la puissance choisie) devra être le même pour les conditions hydrodynamiques ultérieures. C'est pourquoi on se propose de définir une vitesse d'agitation mécanique équivalente à celle produite par les ultrasons, en déterminant la vitesse de rotation d'une électrode qui conduit à la même réponse électrochimique. La vitesse de rotation correspondant à ce niveau d'agitation est de 3000 tours par minute (Figure 81) et sera utilisée dans la suite de ce travail pour comparer l'action des ultrasons à celle d'une agitation mécanique simple. En utilisant l'équation de Pollet-Hihn (Équation 46) ¹³³, cela correspond à un déplacement d'électrolyte normal à l'électrode de **1,07 m.s⁻¹**.

I.2.d. Les ultrasons basse fréquence

Transfert de matière équivalent

La démarche inverse a été effectuée dans le cas des ultrasons basse fréquence. Il s'agit ici de choisir la puissance acoustique (60 W en sortie d'amplificateur) produisant le même niveau d'agitation qu'une électrode tournant à 3000 tours/minute, c'est-à-dire d'obtenir un niveau d'agitation global identique à haute fréquence et basse fréquence (Figure 82).

Ces paliers apparaissent toutefois avec un décalage de potentiel (100 mV environ) dans le cas des ultrasons basse fréquence. La forme de la courbe semble indiquer que la chute ohmique du système a augmenté dans cette condition, mais le phénomène reste inexpliqué. Bien que

le signal soit légèrement différent, les plateaux de diffusion obtenus se situent au même niveau que ceux des autres conditions, ce qui témoigne d'un degré d'agitation identique.

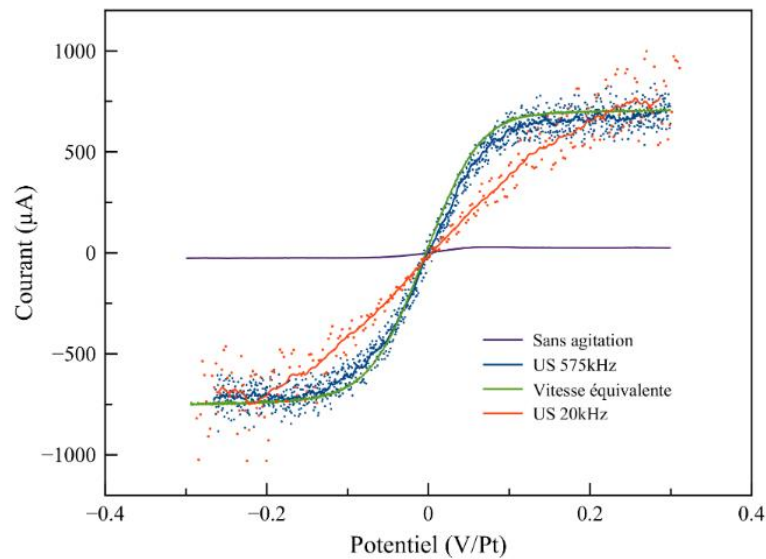


Figure 82 : Transfert de matière en présence d'ultrasons basse fréquence

Caractérisation de l'activité acoustique à basse fréquence

La Figure 83 rend compte de l'allure des courbes de calorimétrie et dosimétrie dans le cas d'une sonication basse fréquence. L'élévation de température durant la mesure calorimétrique est de $3,4^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond à une puissance de $23,7\text{ W}$ ou 190 W.L^{-1} en rapportant au volume. La puissance acoustique obtenue est proche de celle mesurée dans le cas des ultrasons haute fréquence (150 W.L^{-1}). Si on tient compte du fait que l'échauffement du transducteur est plus important lors de l'utilisation des ultrasons basse fréquence, les puissances mesurées peuvent être considérées comme identiques.

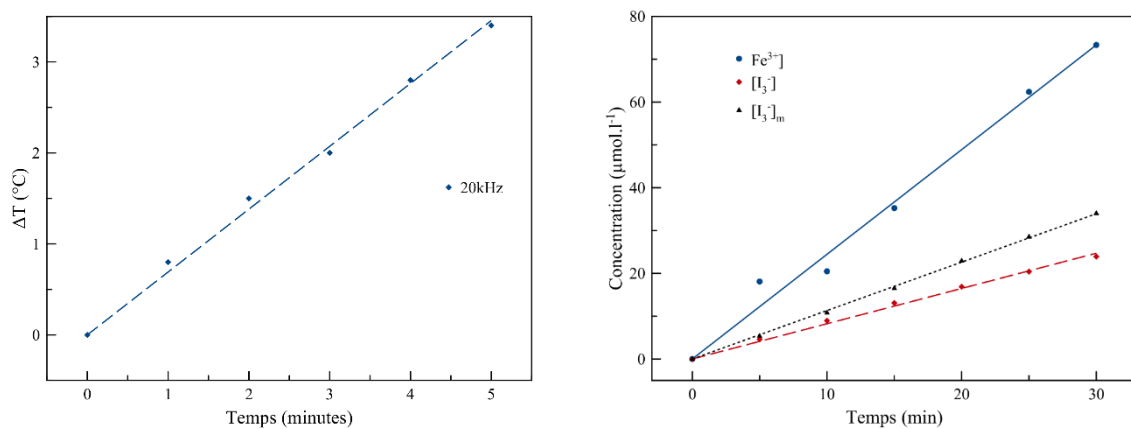


Figure 83 : Courbes de calorimétrie et de dosimétrie pour les ultrasons basse fréquence ($f=20\text{ kHz}$, $P=190\text{ W.L}^{-1}$)

Les rendements sonochimiques $G(I_3^-)$, $G(I_3^-)_m$ et $G(Fe^{3+})$ sont bien inférieurs à ceux obtenus dans la configuration « haute fréquence », respectivement de $7,01 \cdot 10^{-11}$, $9,97 \cdot 10^{-11}$ et $2,15 \cdot 10^{-10}$ mol.J⁻¹. La production de radicaux hydroxyles est alors égale à $1,40 \cdot 10^{-10}$ mol.J⁻¹ et celle de peroxyde d'hydrogène est comprise entre $2,96 \cdot 10^{-11}$ et $3,74 \cdot 10^{-11}$ mol.J⁻¹. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles obtenues par Koda¹⁴⁹ pour une sonication basse fréquence de 20 à 40 kHz. Il en ressort qu'à même puissance transmise, les ultrasons basse fréquence produisent une quantité de radicaux 10 fois inférieure aux ultrasons haute fréquence¹⁴⁹.

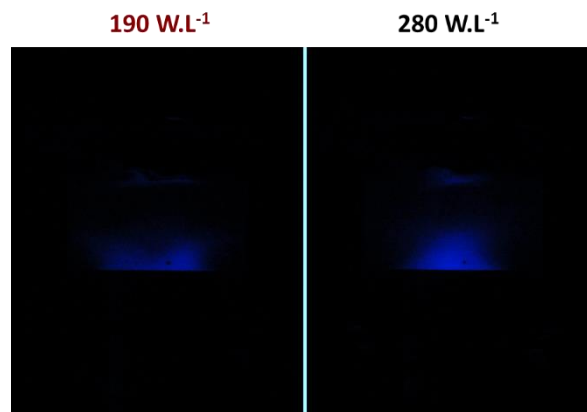


Figure 84 : Sonochimiluminescence des ultrasons basse fréquence

Enfin, si l'augmentation de la puissance semble bien augmenter légèrement le nombre de radicaux présents, leur formation reste confinée à la surface de la sonde ultrasonore comme l'indique la sonochimiluminescence du luminol (Figure 84).

Cela confirme les résultats obtenus par dosimétrie. L'utilisation des ultrasons basse fréquence génère peu de radicaux hydroxyles et de peroxyde d'hydrogène, et leur présence reste plutôt limitée à un cône proche de la surface de la sonotrode. Dans le cas des ultrasons basse fréquence, l'activité acoustique est très localisée et le positionnement de l'électrode est dès lors beaucoup plus sensible.

I.2.e. Synthèse

Quatre modes d'agitation différents ont finalement été retenus. Le premier, qui constitue la condition de référence, est représenté par une absence totale d'agitation. L'approvisionnement en ions métalliques étant dans ce cas uniquement assuré par la convection naturelle et la diffusion des espèces, l'électrodéposition de revêtements métalliques sera rapidement limitée par le transport de matière.

Les trois autres modes d'agitation se situent au contraire en conditions de convection forcée, pour lesquelles l'approvisionnement de l'interface en espèces électroactives est bien plus conséquent. L'agitation générée par des ultrasons de basse fréquence (20 kHz et 190 W.l⁻¹) et de haute fréquence (575 kHz et 150 W.l⁻¹) est **identique** et correspond à une agitation

mécanique produite par une électrode tournant à **3000 tours par minutes** que l'on appelle « **vitesse hydrodynamique équivalente** ». Le fait de se placer au même niveau d'agitation permet une comparaison pertinente de l'action des ultrasons par rapport à une agitation mécanique classique.

II. Influence de l'agitation et de la densité de courant

On s'intéresse désormais à l'effet des quatre conditions hydrodynamiques décrites précédemment sur l'électrodéposition de revêtements d'argent. Ceux-ci ont été réalisés sur substrat de **platine** à différentes densités de courant et ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et diffraction des électrons rétrodiffusés.

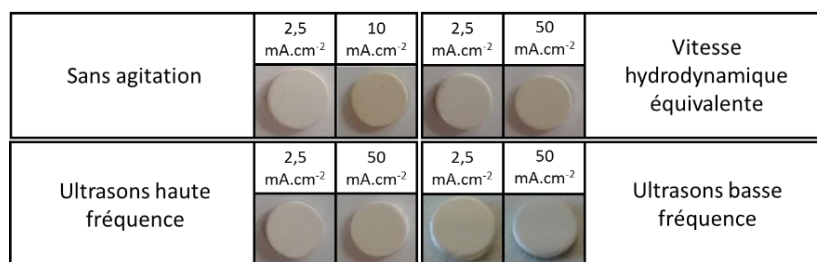


Figure 85 : Exemples d'aspect des revêtements d'argent obtenus pour différentes conditions d'agitation et densités de courant

Tous les revêtements produits présentent un aspect blanc et mat (

Figure 85). La couleur varie du blanc au blanc jaunâtre lorsque la densité de courant est élevée et que le revêtement commence à « brûler ». C'est le cas de la pastille réalisée à 10 mA.cm⁻² en absence d'agitation.

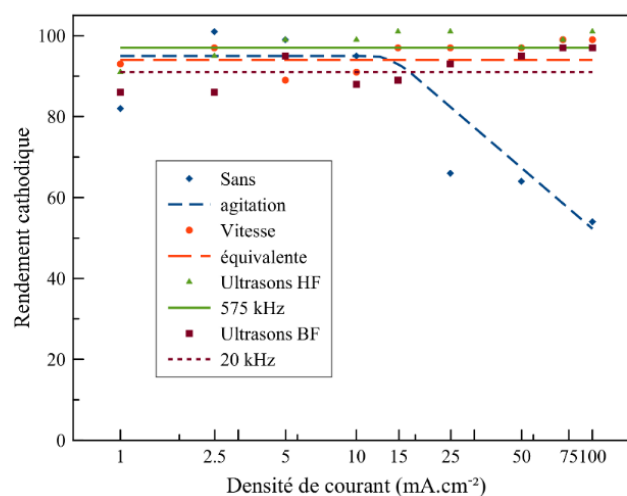


Figure 86 : Evolution du rendement cathodique

Cette dégradation de l'aspect aux fortes densités de courant peut être corrélée avec l'évolution du rendement cathodique (Figure 86). En absence d'agitation, le rendement chute à partir de 10 mA.cm^{-2} , signifiant ainsi que l'approvisionnement par diffusion des espèces à l'interface n'est plus suffisant. Cette limite n'est jamais atteinte dans les autres conditions hydrodynamiques. Le rendement proche de 100% montre que la convection générée par les ultrasons ou par agitation mécanique équivalente apporte un renouvellement suffisant en ions argent au niveau de l'interface.

II.1. Influence de la densité de courant en absence d'agitation

Les revêtements d'argent ont tout d'abord été réalisés en absence totale d'agitation. Cette condition particulière d'agitation constitue la situation de référence et permettra par la suite de visualiser les effets additionnels apportés par la convection, puis par les bulles de cavitation. L'absence d'agitation constitue la condition la plus étudiée dans la littérature. Elle permettra ainsi de mettre en place et d'affiner la méthode de caractérisation systématique des revêtements, et servira de standard pour la suite de l'étude.

II.1.a. Structure cristallographique

Les diffractogrammes des revêtements réalisés en absence d'agitation, en fonction de la densité de courant, sont présentés dans la Figure 87. Il est possible d'identifier neuf plans cristallins d'intensités relatives différentes : (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422). L'intensité des pics varie significativement en fonction de la densité de courant appliquée, ce qui suggère que l'orientation cristallographique préférentielle des revêtements change avec la densité de courant.

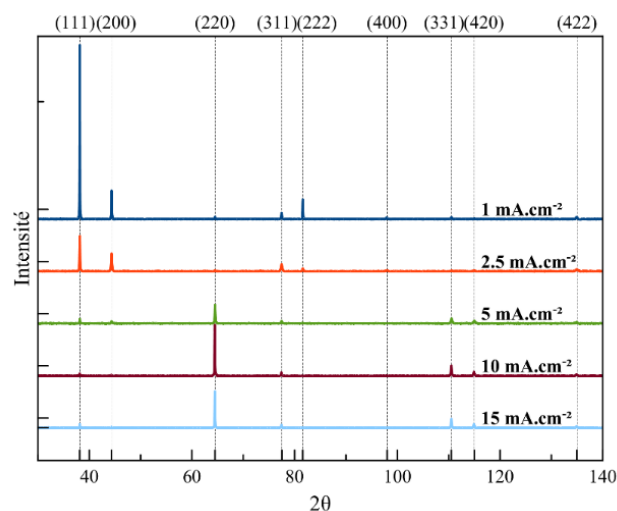


Figure 87 : Diffractogrammes de revêtements d'argent réalisés en absence d'agitation et pour différentes densités de courant

Pour faciliter leur lecture, les résultats seront présentés sous forme d'indice de texture $N_{(hkl)}$ (Équation 68, Partie B, Chapitre III:II.1) dans la Figure 88. Cet indice permet de mettre en évidence le degré d'orientation d'un revêtement selon les différentes directions cristallines.

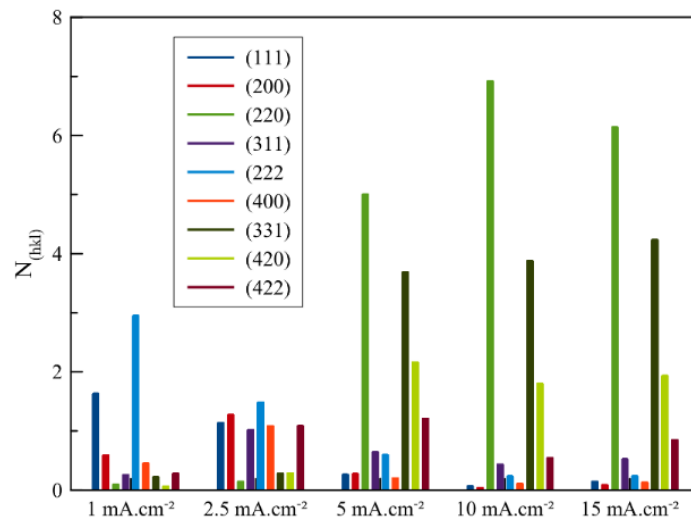


Figure 88 : Indice $N_{(hkl)}$ des différents plans cristallins observés pour les revêtements d'argent obtenus en absence d'agitation et pour différentes densités de courant

Bien que des tendances soient décelables, le très grand nombre de plans cristallins rend la figure difficile à lire. De plus, l'intensité de réflexion pour les plans cristallins situés aux grands angles 2θ est faible. Du fait de ce manque de précision, une petite variation dans l'intensité peut causer un changement important de l'indice $N_{(hkl)}$. Plutôt que de limiter la lecture du diffractogramme aux plus petits angles et de n'utiliser qu'une partie des pics, les différents plans cristallins ont été regroupés par famille en sommant leurs indices $N_{(hkl)}$ lorsque c'est possible, c'est-à-dire lorsque les différences dans les orientations sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude du diffractomètre. S'il est pertinent de grouper deux par deux les plans parallèles (200) et (400), ou (111) et (222), la simplification concernant les plans cristallins (220), (331) et (420) tout comme les plans (311) et (422) est moins triviale. Cependant, ces simplifications sont confortées par le fait que les plans regroupés dans les différentes familles d'orientation varient de la même façon en fonction de la densité de courant. Finalement, des indices de texture $N_{[hkl]}$ analogues aux indices $N_{(hkl)}$, sont obtenus en définissant¹¹⁴ :

$$N_{[111]} = N_{(111)} + N_{(222)} \quad \text{Équation 72}$$

$$N_{[100]} = N_{(200)} + N_{(400)} \quad \text{Équation 73}$$

$$N_{[110]} = N_{(220)} + N_{(311)} + N_{(420)} \quad \text{Équation 74}$$

$$N_{[311]} = N_{(311)} + N_{(422)} \quad \text{Équation 75}$$

La représentation des orientations cristallines devient dès lors plus lisible (Figure 89).

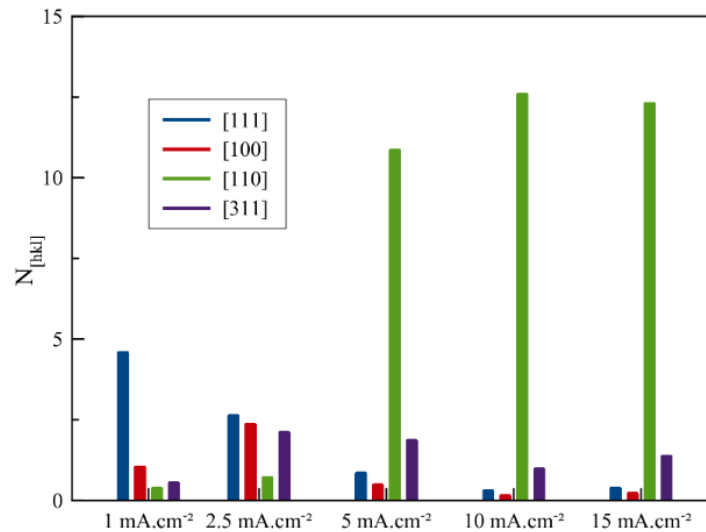


Figure 89 : Indices cumulés $N_{[hkl]}$ des orientations cristallines relatives aux plans cristallins observés

En traçant l'évolution de l'orientation cristalline définie par $N_{[hkl]}$ en fonction de la densité de courant (Figure 90), le graphique montre que l'orientation des revêtements est très sensible à la densité de courant appliquée. Trois comportements différents peuvent être définis :

- Pour les très faibles densités de courant, à 1 mA.cm⁻², les échantillons ont une faible orientation préférentielle selon la direction [111].
- Pour les fortes densités de courant, supérieures ou égales à 5 mA.cm⁻², les revêtements sont fortement orientés dans la direction [110].
- A 2,5 mA.cm⁻², il y a apparition d'une structure de transition présentant une orientation aléatoire

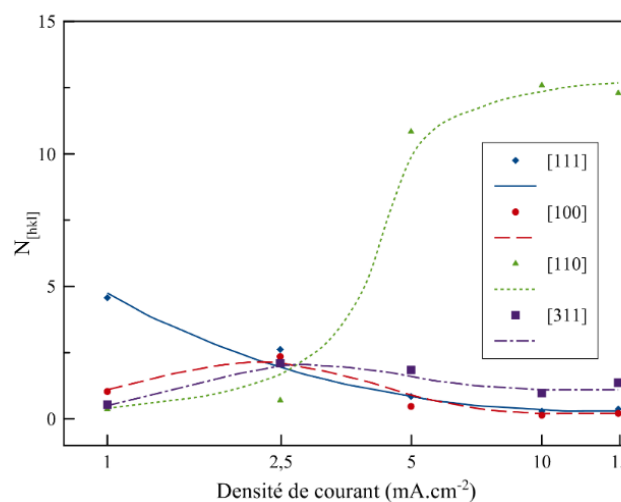


Figure 90: Evolution de l'indice $N_{[hkl]}$ en fonction de la densité de courant en absence d'agitation (25 μm)

II.1.b. Morphologie

La Figure 91 montre la microstructure de ces trois comportements. Pour les fortes densités de courant (10 mA.cm^{-2} , Figure 91c), les revêtements d'argent cristallisent dans une structure aciculaire (ou en « aiguilles ») ²⁹. Watanabe a obtenu une morphologie comparable en travaillant à forte densité de courant lors de l'électrodéposition de l'argent en milieu sulfurique ²⁶. La formation de cette structure découle d'une croissance colonnaire selon la direction [110], qui prend place perpendiculairement à la surface du substrat ^{26,70}. Cette explication concorde avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X où les revêtements produits à forte densité de courant possèdent une forte orientation préférentielle dans cette direction.

A 1 mA.cm^{-2} , la morphologie est compacte (Figure 91a), avec une large distribution en taille de cristaux polygonaux comme on peut en rencontrer dans les alliages or-argent ¹⁵¹, ou comparable à une morphologie en pyramide tronquée comme c'est le cas pour les revêtements de nickel ¹⁵². Cette croissance préférentielle suivant la direction [111] est typique d'une croissance latérale ⁷⁰, ce qui explique la structure relativement compacte du revêtement à cette densité de courant. Watanabe ²⁶ rapporte que l'apparition d'une texture [111] s'accompagne d'une diminution de la taille de grain par rapport à une texture [110], ce qui est en bon accord avec les images de microstructures.

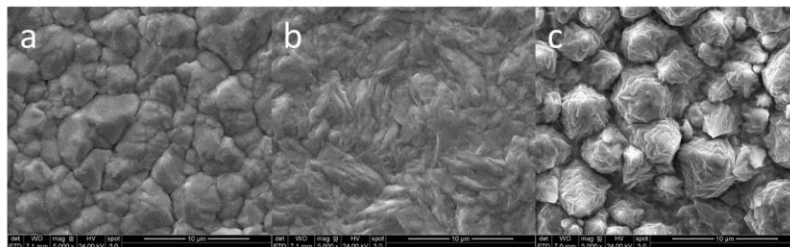


Figure 91 : Images MEB des revêtements obtenus sans agitation: a) 1 mA.cm^{-2} ; b) $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$; c) 10 mA.cm^{-2} (grossissement x5000)

Entre ces deux morphologies types, à $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, la microstructure est très fine (Figure 91b). Cette finesse peut s'expliquer par l'orientation aléatoire du revêtement, qui croît alors simultanément dans toutes les directions. Il faut également noter que la dureté des revêtements dits compacts (80 HV) est plus grande que ceux possédant une structure « en aiguille » (60 HV).

Cette variation de l'orientation cristalline en fonction de la densité de courant a été reliée par Pangarov ¹⁵³ aux conditions de dépôt et au type de maille dans lesquelles cristallisent les revêtements électrolytiques. Dans les cas des métaux à structure cubique face centrée, il a calculé, pour les dépôts réalisés aux faibles surtensions cathodiques (reliées aux faibles

densités de courant), que l'énergie de formation d'un germe orienté selon la direction [111] était plus faible que celle d'un germe orienté dans la direction [110]. Aux fortes surtensions, le phénomène s'inverse et l'énergie de formation d'un germe dans la direction [110] devient thermodynamiquement plus favorable. Ces calculs sont en parfait accord avec les résultats obtenus.

II.1.c. Texture

Des cartographies EBSD ont été réalisées de manière à confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Des revêtements ont été produits à deux densités de courant, de façon à obtenir des cartographies correspondant aux deux organisations antagonistes: des revêtements d'orientation plutôt aléatoire et des échantillons avec une orientation plus prononcée.

Les résultats obtenus en absence d'agitation sont présentés dans la Figure 92. La légère orientation préférentielle du revêtement élaboré à 1 mA.cm^{-2} suggérée par la diffraction des rayons X est confirmée par la cartographie EBSD et la figure de pôles inverse associée (Figure 92a). Ceci est complété par des cristaux orientés dans une autre direction par rapport à la normale au substrat. En accord avec Shkatulyak ¹⁵⁴, la « tache » jaune-verte se situant à mi-distance des sommets 111 et 001 représente une très fine orientation selon [311].

Au contraire, une nette orientation préférentielle selon la direction [110] est observée pour l'échantillon préparé à 10 mA.cm^{-2} (Figure 92b), ce qui corrobore également les résultats de diffraction de rayons X. A noter que la préparation de surface de cet échantillon était insuffisante, ce qui explique les importants effets d'ombrage de la cartographie.

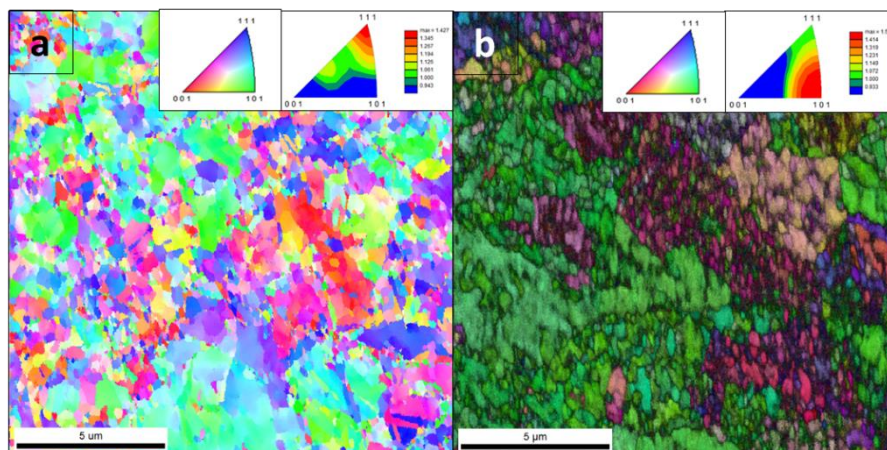


Figure 92 : Cartographies EBSD et figures de pôles inverses de revêtements élaborés en absence d'agitation : a) 1 mA.cm^{-2} ; b) 10 mA.cm^{-2}

II.2. Influence de la densité de courant en présence d'agitation

Les résultats présentés dans cette section ont été réalisés en présence d'une irradiation ultrasonore à 20 kHz ($P=190 \text{ W.L}^{-1}$) et à 575 kHz ($P=150 \text{ W.L}^{-1}$). Ils seront systématiquement comparés à ceux obtenus dans des conditions hydrodynamiques équivalentes, c'est-à-dire en conditions silencieuses et en présence d'une agitation mécanique de 3000 tours/minute produite par une électrode tournante. Cette condition particulière jouera le rôle de témoin. D'un point de vue hydrodynamique, tous les échantillons ont été exposés à des conditions identiques de convection permettant ainsi d'isoler les effets propres à l'utilisation des ultrasons.

II.2.a. Vitesse hydrodynamique équivalente

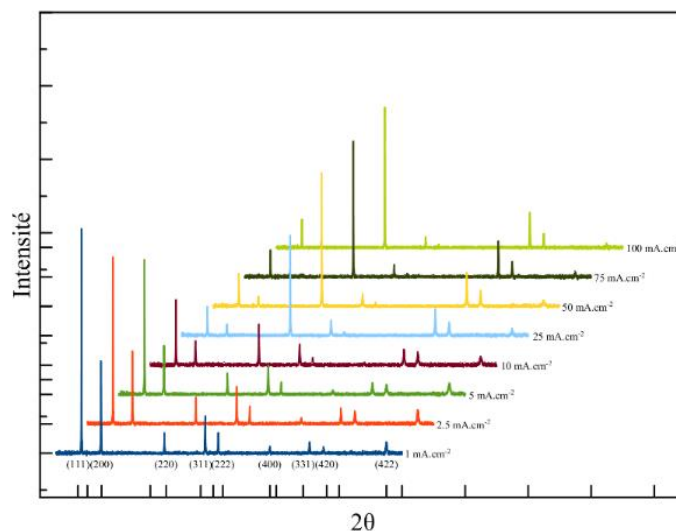


Figure 93 : Diffractogrammes de revêtements d'argent réalisés à vitesse hydrodynamique équivalente

La Figure 93 représente les diffractogrammes obtenus pour des échantillons réalisés à différentes densités de courant, pour une vitesse hydrodynamique équivalente. Comme pour la condition standard, la même tendance globale est observée, avec de grandes variations des orientations [111], [100], [110] et [311] en fonction de la densité de courant.

En regardant la distribution des orientations cristallines préférentielles selon la densité de courant, des différences apparaissent (Figure 94). A faible densité de courant, les valeurs de l'indice $N_{[hkl]}$ des différentes directions sont relativement proches, indiquant une structure aléatoire. Ceci est confirmé par la Figure 95a où la microstructure de revêtement apparaît compacte et très fine.

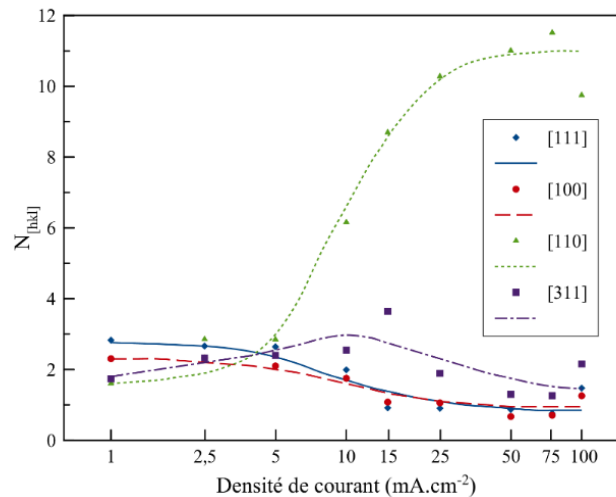


Figure 94 : Evolution de l'indice $N_{[hkl]}$ vs. densité de courant en présence d'une vitesse hydrodynamique équivalente (25 μm)

En augmentant la densité de courant, une transition apparaît aux alentours de 5 mA.cm⁻², au-dessus de laquelle l'orientation [110] est prédominante et conduit à une structure en aiguille clairement visible à 50 mA.cm⁻² (Figure 95c).

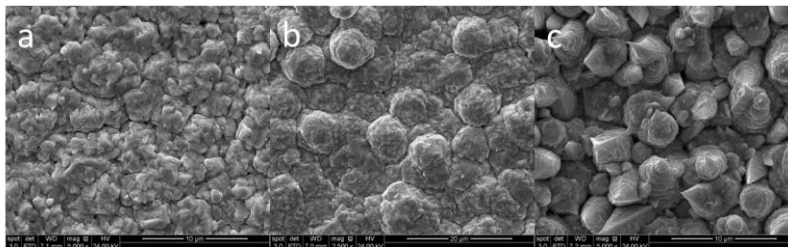


Figure 95 : Images MEB des revêtements obtenus à vitesse hydrodynamique équivalente : a) 2,5 mA.cm⁻²; b) 10 mA.cm⁻²; c) 50 mA.cm⁻² (grossissement x5000)

Un résultat important tient dans l'élargissement de la gamme de densité de courant de travail, qui augmente globalement en même temps que le niveau d'agitation. La transition entre les revêtements structurés et non-structurés se déplace de 2,5 mA.cm⁻² en absence d'agitation, à 5 mA.cm⁻² en convection forcée. La Figure 95b montre d'ailleurs une morphologie intermédiaire appelée structure « en chou fleur » dans la littérature^{29,151}.

II.2.b. Conditions ultrasonores

Les valeurs d'indice de texture $N_{[hkl]}$ obtenues en fonction de la densité de courant en présence d'ultrasons 575 et 20 kHz sont présentées dans la Figure 96.

A 575 kHz, on observe la même tendance globale qu'avec l'électrode tournante, c'est-à-dire deux domaines distincts : une orientation préférentielle selon la direction [110] pour les fortes densités de courant (confirmée par la structure en aiguilles de la Figure 97c), et une texture

moins prononcée pour les plus faibles. Néanmoins, contrairement aux échantillons obtenus à vitesse d'agitation équivalente, qui présentaient une orientation complètement aléatoire, les revêtements présentent ici une légère prédominance de la direction [111]. Ceci est confirmé par les clichés MEB réalisés à 2,5 et 10 mA.cm⁻², où l'on retrouve la même structure en pyramide tronquée que celle observée en absence d'agitation (Figure 97a et b). Cependant, le résultat le plus important réside dans le décalage du seuil séparant les deux principaux types d'organisations, qui se déplace de 5 à 15 mA.cm⁻², pour exactement le même niveau d'agitation.

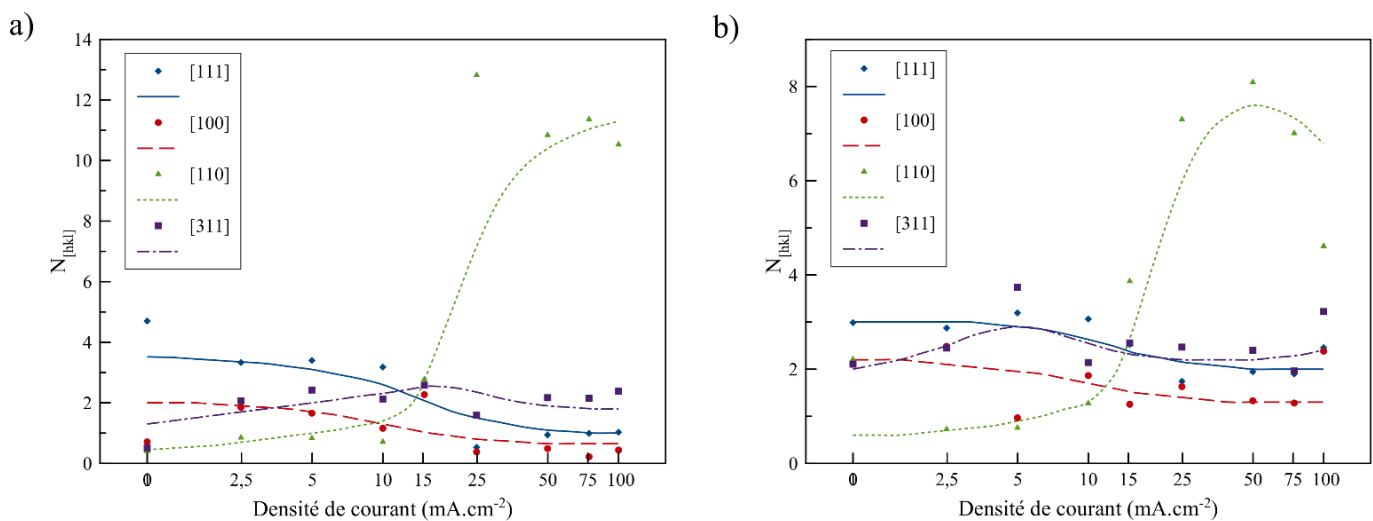


Figure 96 : Evolution de l'indice $N_{[hkl]}$ vs. densité de courant en présence d'ultrasons : a) haute fréquence ($f=575$ kHz, $P=150$ W.l⁻¹) ; b) basse fréquence ($f=20$ kHz, $P=190$ W.l⁻¹) (25 μ m)

A 20 kHz, la distribution des indices $N_{[hkl]}$ est encore une fois divisée en deux parties : une forte orientation préférentielle pour les plus fortes densités de courant et une orientation plus aléatoire pour les plus faibles. L'orientation préférentielle en [110] est cette fois moins prononcée avec des valeurs de $N_{[110]}$ plus faibles (8 à basse fréquence et 12 à haute fréquence), même si cela n'est pas remarquable sur l'image de microscopie réalisée à 50 mA.cm⁻² (Figure 97f). L'image obtenue à 2,5 mA.cm⁻² confirme la morphologie pyramidale obtenue précédemment en absence d'agitation et liée à l'orientation [111] (Figure 97d). En comparant les conditions « vitesse hydrodynamique équivalente » et « ultrasons basse fréquence », le même décalage de la frontière séparant les différentes orientations est observable : il se déplace également aux alentours de 15 mA.cm⁻². La morphologie du revêtement obtenu à 10 mA.cm⁻², juste avant la transition, est d'ailleurs très peu texturée (Figure 97e).

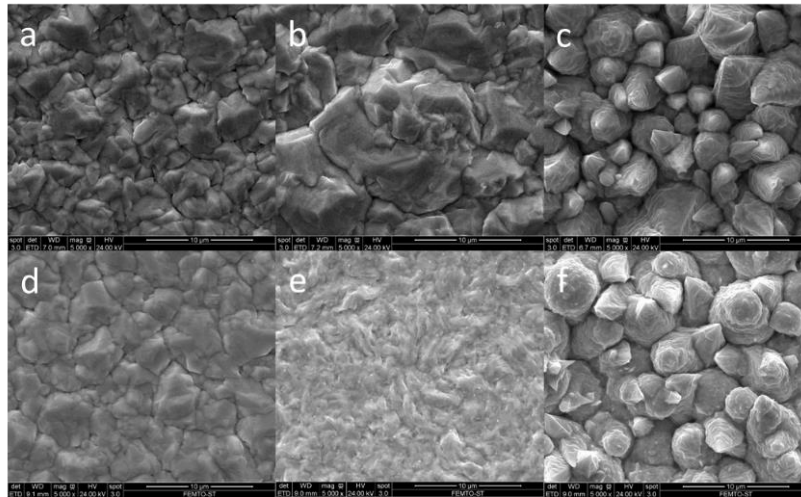


Figure 97 : Images MEB des revêtements obtenus en présence d'ultrasons : a) HF, $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$; b) HF, 10 mA.cm^{-2} ; c) HF, 50 mA.cm^{-2} ; d) BF, $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$; e) BF, 10 mA.cm^{-2} ; f) BF, 50 mA.cm^{-2} (grossissement x5000)

Les cartographies EBSD et les figures de pôles inverses présentées dans la Figure 98 complètent ces observations. L'accès aux analyses EBSD étant difficile, on s'est limité à l'étude de revêtements présentant des différences significatives. Les revêtements obtenus en présence d'ultrasons basse fréquence présentent des orientations similaires, mais légèrement moins marquées que ceux obtenus sous sonication haute fréquence. Ils ont été volontairement écartés de ces analyses. Les différences les plus significatives correspondent ici à la présence/absence d'ultrasons et à l'utilisation d'une faible/forte densité de courant.

Pour les revêtements obtenus avec l'électrode tournante à une vitesse équivalente à celle générée par les ultrasons, la cartographie obtenue à $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ est proche de celle obtenue en absence d'agitation à 1 mA.cm^{-2} , avec une légère orientation dans la direction [111]. En augmentant la densité de courant, l'orientation majoritaire se modifie, favorisant l'axe [110] avec une taille de grain réduite (Figure 98b). Les cartographies des revêtements produits sous sonication haute fréquence présentent des résultats en bonne cohérence avec les résultats de DRX, c'est-à-dire une légère distribution préférentielle selon l'orientation [111] à faible densité de courant (Figure 98c - $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$), qui se transforme en prédominance de l'orientation [110] à 50 mA.cm^{-2} (Figure 98d).

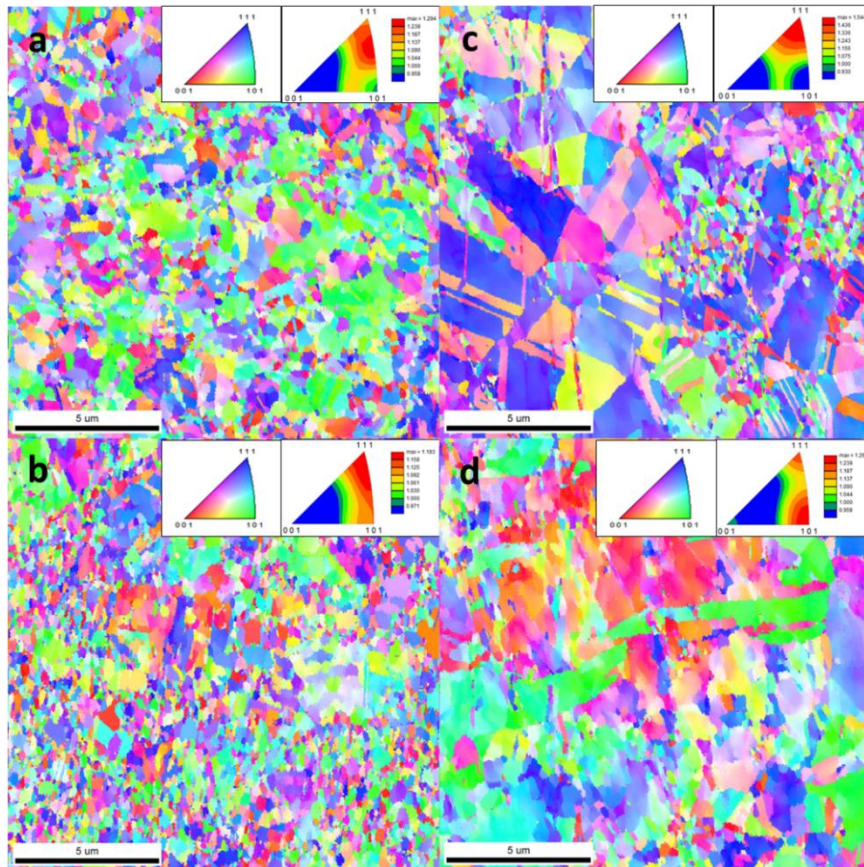


Figure 98 : Cartographies EBSD et figures de pôles inverses de revêtements élaborés à vitesse hydrodynamique équivalente : a) $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$; b) 50 mA.cm^{-2} ; et en présence d'ultrasons haute fréquence ($f=575 \text{ kHz}$, $P=150 \text{ W.l}^{-1}$) : c) $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$; d) 50 mA.cm^{-2}

La géométrie des cristaux obtenus en présence d'ultrasons est par ailleurs assez surprenante par la présence de larges formes géométriques. Ces cristaux de grande taille se trouvent d'ailleurs sous forme de **macles**, qui se traduisent par une association orientée de deux cristaux, reliés par un plan de symétrie de type miroir ¹⁵⁵. Ce phénomène de maillage est provoqué par une force de cisaillement, générant des déplacements atomiques au sein du réseau cristallin ¹⁵⁶. Cette modification d'organisation peut être attribuée à un changement dans le déroulement de la nucléation provoqué par l'activité ultrasonore au niveau de l'interface. Deux effets opposés pouvaient être attendus :

- Les ultrasons favorisent la nucléation : l'implosion des bulles de cavitation en surface génère des sites de croissance supplémentaires donnant lieu à une augmentation du nombre de germes.
- Les ultrasons restreignent la nucléation : l'activité ultrasonore réduit le nombre de sites de nucléation en détachant les nouveaux germes peu adhérents et favorise la croissance de ceux déjà existant par l'augmentation du transfert de matière ^{136,137}.

Les cristaux plus larges obtenus sur les cartographies EBSD appuient cette seconde théorie. La diminution du nombre de germes associés au renforcement du phénomène de croissance conduit à la formation de cristaux plus larges, en grande partie par croissance latérale en profitant de l'espace laissé libre par les germes ayant été ablatés par la cavitation. La diminution de l'indice de texture $N_{[hkl]}$ des revêtements réalisés en présence d'ultrasons à basse fréquence par rapport à ceux réalisés à haute fréquence (Figure 96) s'explique par le fait que ce phénomène est d'autant plus important à basse fréquence, bien connu pour l'effet nettoyant lié à la cavitation asymétrique. Cette croissance est même entravée pour les plus hautes densités de courant, où l'orientation préférentielle selon [110] est prépondérante, avec une diminution de l'accroissement vertical.

Ces gros cristaux sont adjacents, pour les faibles densités de courant, avec des zones composées de très petits grains semblables à ceux aperçus en condition silencieuse. Tout semble indiquer que l'agitation induite par les ultrasons agit localement et de manière non homogène. En considérant que tous les échantillons ont été exposés au même niveau d'agitation, les effets spécifiques des ultrasons semblent consister en des zones d'agitation extrême provoquées par l'implosion des bulles de cavitation, proches de zones moins actives, pour une agitation moyenne équivalente à l'agitation mécanique.

III. Substrat en laiton

L'électrodéposition sur un substrat de platine constitue un cas particulier. Le choix du platine est commode car il ne présente pas de risque de réaction spontanée avec l'électrolyte, et représente d'autre part le substrat le plus communément étudié avec beaucoup de références disponibles^{24,27,145}. Cependant, l'électrodéposition de l'argent est habituellement réalisée sur des substrats de moindre coût, avec pour objectif de leur conférer des propriétés de contact (électrique, tribologique...) ou un aspect décoratif. Comme les pièces usuelles sont le plus souvent constituées de laiton, la démarche précédente sera reproduite dans cette partie sur un substrat de laiton horloger ($\text{CuZn}_{39}\text{Pb}_2$).

Théoriquement, une épaisseur de 25 μm est suffisante pour que la croissance du revêtement ne soit plus influencée par le substrat mais seulement par les conditions de déposition⁷⁰. Si à cette épaisseur le substrat n'influence plus la croissance cristalline, la structure et la morphologie des revêtements devraient alors être similaires à celles obtenues sur platine, quelle que soit la densité de courant appliquée.

III.1. Condition standard : sans agitation

L'évolution de l'indice de texture en fonction de la densité de courant en absence d'agitation et sur un substrat de laiton est reportée sur la Figure 99. On constate qu'en plusieurs points, elle présente des différences avec les résultats obtenus sur le platine.

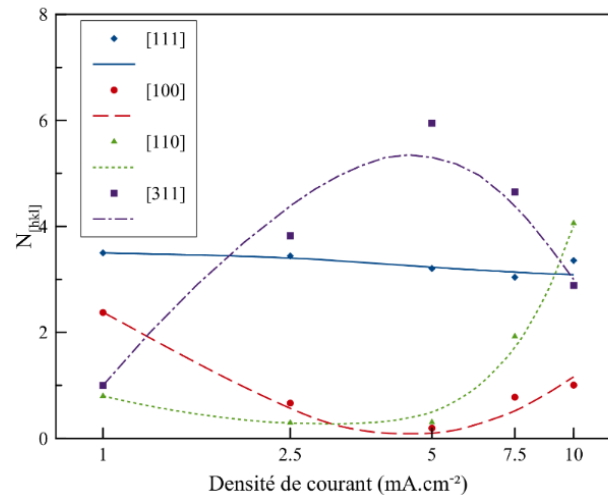


Figure 99: Evolution de l'indice $N_{[hkl]}$ en fonction de la densité de courant, en absence d'agitation et sur laiton (25 μm)

Pour une densité de courant de 1 mA.cm⁻², on retrouve la même orientation préférentielle en [111] que sur platine. Cette orientation est associée à une morphologie pyramidale compacte (Figure 100a). La microstructure semble toutefois plus fine que celle des revêtements obtenus sur platine. Cela tient certainement au fait que l'orientation [111] est moins prononcée pour les revêtements obtenus sur laiton, car en compétition avec l'orientation [100] à cette densité de courant.

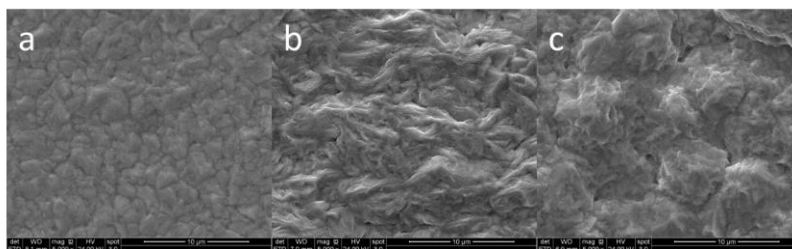


Figure 100: Images MEB des revêtements obtenus sans agitation sur laiton : a) 1 mA/cm² b) 5 mA.cm² c) 10 mA.cm² (grossissement x5000)

Pour les densités de courant supérieures, les différences avec les résultats sur substrat de platine sont plus marquées. Entre 2,5 et 7,5 mA.cm⁻², les revêtements présentent une forte texturation selon les directions [111] et [311] avec une dominance de [311]. Les revêtements obtenus à ces densités de courant présentent une microstructure compacte en « feuillets » (Figure 100b).

A 10 mA.cm^{-2} , il y a une forte augmentation de l'indice $N_{[110]}$ qui laisse présager que pour de plus fortes densités de courant, l'orientation préférentielle serait $[110]$. Cette morphologie de transition apparaît sur la Figure 100c. La microstructure est toujours compacte, mais il y a apparition de légers nodules, rappelant l'amorce d'une croissance colonnaire selon la direction $[110]$.

Trois comportements se distinguent pour les revêtements obtenus sur substrat en laiton :

- Une légère orientation en $[111]$ associée à une structure pyramidale aux faibles densités de courant.
- Une double orientation selon $[111]$ et $[311]$ avec un ascendant de $[311]$ aux densités de courant intermédiaires. Cette texture est couplée à une microstructure en feuillets.
- Une légère dominance de $[110]$ aux fortes densités de courant associée à une structure en aiguilles.

Entre ces différents comportements, l'existence de structure de transition reste possible lors de l'inversion de l'orientation majoritaire des dépôts. La principale différence avec les revêtements précédents réside dans l'existence d'une orientation intermédiaire ($[111]/[311]$) qui va jusqu'à devenir majoritaire, alors qu'elle restait à un niveau très faible sur platine.

La formation de cette structure intermédiaire (Figure 100b) repose sur le même principe que celle observée dans des conditions identiques sur platine (Figure 91b), où l'orientation $[311]$ obtenait son indice de texture maximale lors de la transition d'orientation préférentielle. Cela suggère que le substrat conserve une influence sur la croissance des revêtements au-delà de $25 \mu\text{m}$ et que dans ces circonstances, l'apparition de l'orientation $[311]$ est plus favorable sur laiton que sur platine. L'étude cristallographique des substrats montre que le platine possède initialement une légère orientation préférentielle en $[111]$, tandis que le laiton présente une orientation marquée en $[110]$ mais avec une part non négligeable de cristaux orientés selon $[311]$. Les orientations présentes initialement dans les substrats influencent donc largement les orientations des revêtements obtenues par la suite.

Pour les faibles densités de courant, les revêtements réalisés sur platine possèdent une orientation préférentielle marquée suivant la même direction que le substrat. Dans les mêmes conditions, les revêtements obtenus sur laiton montrent une orientation en $[311]$ identique à celle du laiton, bien que cette orientation ne soit pas thermodynamiquement favorable selon les travaux de Pangarov¹⁵³. La croissance cristalline des revêtements électrolytiques est donc directement dépendante de l'orientation du substrat et il semble bien qu'elle y reste sensible au-delà de l'épaisseur de $4 \mu\text{m}$ donnée comme limite dans la littérature⁷⁰.

III.2. Conditions ultrasonores et d'agitation hydrodynamique équivalente

En présence d'une agitation, qu'elle soit mécanique (Figure 101a) ou ultrasonore (Figure 101b), la variation de l'indice de texture adopte un profil similaire à celui vu dans le cas du platine avec trois comportements clairement identifiables. Les résultats de la partie précédente n'ayant pas montré de différence notable entre les ultrasons haute et basse fréquence, et les revêtements montrant une plus grande sensibilité en présence d'ultrasons haute fréquence, seuls ces derniers seront utilisés dans cette partie.

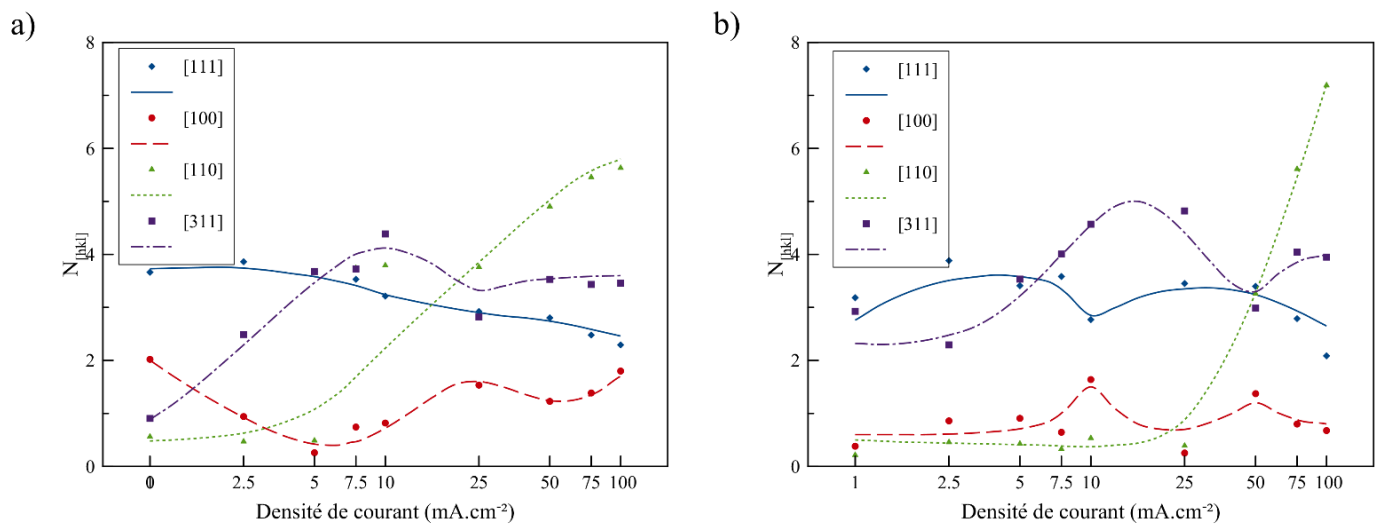


Figure 101: Evolution de l'indice $N_{[hkl]}$ vs. densité de courant sur laiton : a) à vitesse hydrodynamique équivalente ; b) en présence d'ultrasons haute fréquence ($f=575$ kHz, $P=150$ W.l⁻¹) (25 μm)

Le premier de ces comportements est observable aux faibles densités de courant. Le revêtement possède une orientation préférentielle en [111] plus ou moins prononcée et la microstructure rencontrée est pyramidale, typique d'une croissance cristalline latérale (Figure 102a et e).

Aux densités de courant intermédiaires, les revêtements possèdent une double orientation [111]/[311] avec une dominance de cette dernière. L'orientation préférentielle en [311] étant plus importante en présence d'ultrasons, la microstructure en feuillets qui en résulte est bien mieux définie sur les revêtements obtenus dans ces conditions (Figure 102f), que pour ceux obtenus à vitesse hydrodynamique équivalente (Figure 102b).

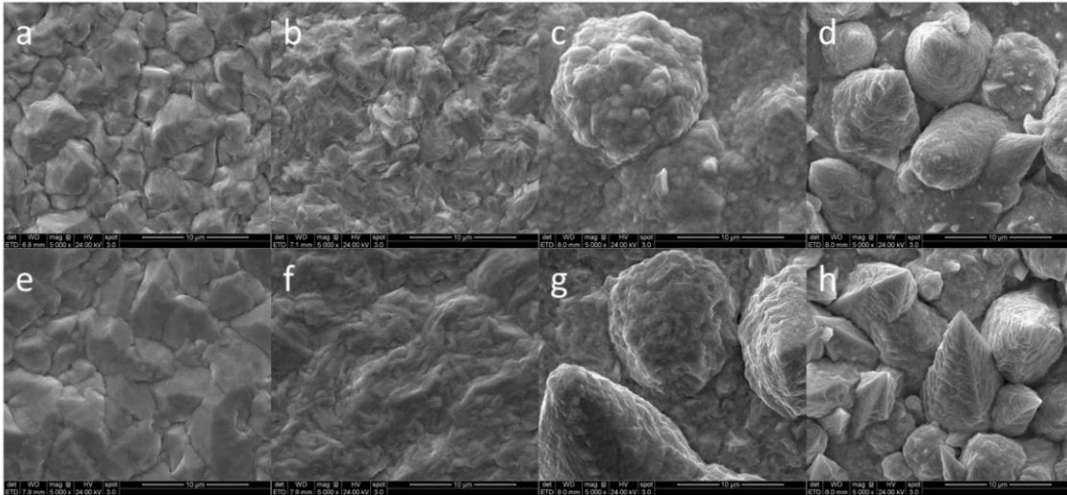


Figure 102: Images MEB des revêtements obtenus à vitesse hydrodynamique équivalente : a) $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$; b) 10 mA.cm^{-2} ; c) 25 mA.cm^{-2} ; d) 75 mA.cm^{-2} ; et en présence d'ultrasons ($f=575 \text{ kHz}$, $P=150 \text{ W.l}^{-1}$): e) $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$; f) 10 mA.cm^{-2} ; g) 50 mA.cm^{-2} ; h) 75 mA.cm^{-2} (grossissement x5000)

Enfin, aux fortes densités de courant, les revêtements possèdent majoritairement une orientation en $[110]$, comme dans le cas d'un substrat de platine. Cette orientation est toutefois moins marquée pour les revêtements obtenus sur laiton avec des valeurs de $N_{[110]}$ comprises entre 6 et 8 alors qu'elles étaient plutôt comprises entre 8 et 12 dans le cas du platine. L'orientation en $[110]$ est confirmée par la microstructure en aiguille des revêtements (Figure 102d et h).

Dernier point remarquable, la morphologie des revêtements obtenus au niveau de la transition entre les orientations $[311]/[111]$ et l'orientation $[110]$ arbore une structure compacte en feuillets avec des nodules et/ou des aiguilles en formation (Figure 102c et g), correspondant à une structure hybride entre ces deux comportements.

La comparaison entre condition hydrodynamique équivalente et condition ultrasonore met surtout en évidence une différence notable par rapport au substrat de platine : la transition entre l'orientation préférentielle $[311]/[111]$ et l'orientation $[110]$ qui délimite la frontière entre les revêtements compacts à croissance latérale et les revêtements en aiguilles à croissance colonnaire, se situe dorénavant à des densités de courant plus élevées. Alors qu'elle était habituellement localisée entre 5 et 15 mA.cm^{-2} sur platine, cette orientation est désormais située entre 25 et 50 mA.cm^{-2} pour le substrat de laiton. Ce décalage est sans doute dû à l'influence du substrat qui favorise la structure de transition $[311]/[111]$.

IV. Influence de l'épaisseur

Il semble que l'influence du substrat se fasse ressentir jusqu'à des épaisseurs plus élevées qu'il est communément admis ⁷⁰. Des revêtements d'argent ont donc été réalisés à une densité de courant fixe (15 mA.cm^{-2}), en faisant varier l'épaisseur entre 0,1 et $100 \mu\text{m}$. Ils ont été réalisés parallèlement sur des substrats de platine et de laiton afin de pouvoir apprécier l'influence du substrat sur les orientations cristallines.

IV.1. Substrat de platine

L'évolution de l'indice $N_{[hkl]}$ en fonction de l'épaisseur des revêtements réalisés sur substrat de platine est présentée dans la Figure 103. Les indices $N_{[hkl]}$ ne sont représentés qu'à partir de 5 micromètres car pour les épaisseurs inférieures, les pics caractéristiques du substrat et du dépôt sont partiellement confondus sur les diffractogrammes, rendant impossible toute quantification. A partir de $5 \mu\text{m}$, les rayons X ne pénètrent plus jusqu'au substrat et seule la réponse de l'argent est perceptible.

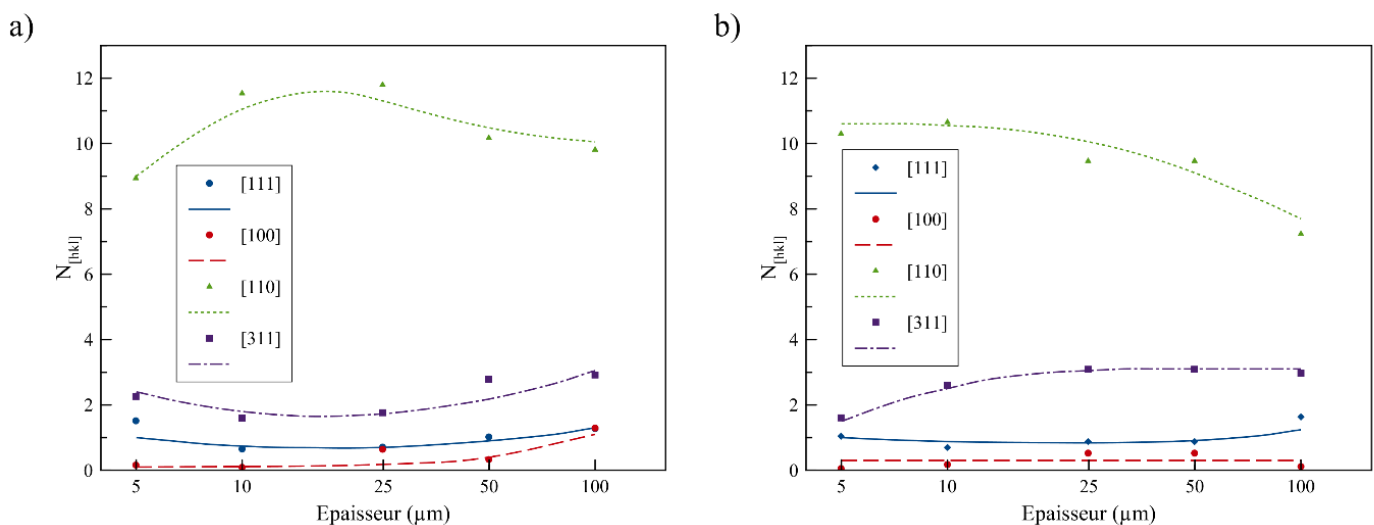


Figure 103 : Evolution de l'indice $N_{[hkl]}$ en fonction de l'épaisseur sur substrat de platine : a) à vitesse hydrodynamique équivalente ; b) en présence d'ultrasons haute fréquence ($f=575 \text{ kHz}$, $P=150 \text{ W.l}^{-1}$) ($J = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$)

A une vitesse hydrodynamique équivalente, les revêtements sont toujours orientés très fortement dans la direction [110]. Cela se traduit au niveau de la morphologie par la structure aciculaire typique de cette orientation (Figure 104). Les aiguilles, initialement très fines, évoluent progressivement sous la forme de nodules dont le diamètre atteint 20 micromètres pour une épaisseur de dépôt maximale de $100 \mu\text{m}$.

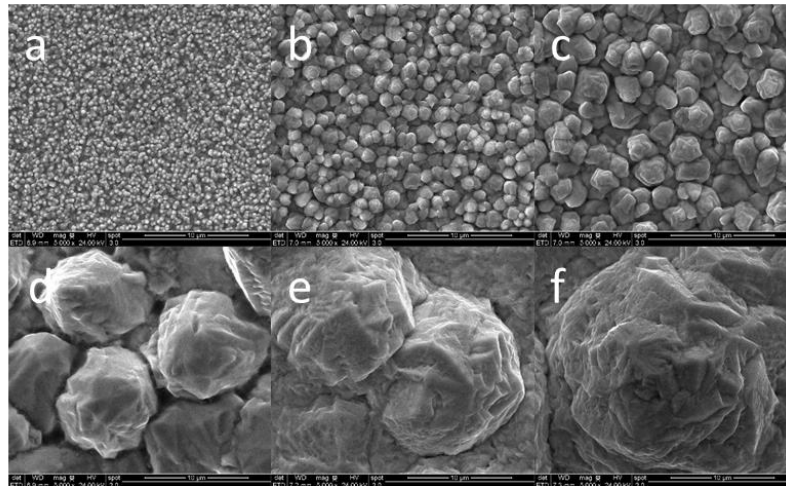


Figure 104 : Images MEB des revêtements obtenus à vitesse hydrodynamique équivalente : a) 1 μm ; b) 5 μm ; c) 10 μm ; d) 25 μm ; e) 50 μm ; f) 100 μm (grossissement $\times 5000$, substrat en platine)

En présence d'ultrasons (575 kHz), l'orientation initiale selon la direction [110] diminue tandis que l'orientation [311] augmente. Cela se traduit au niveau de la morphologie par une microstructure en aiguilles bien définie aux faibles épaisseurs (Figure 105a, b et c) qui évolue progressivement en une structure nodulaire peu marquée (Figure 105d et e), puis en une microstructure compacte (Figure 105f) rappelant celle obtenue sur laiton pour une co-orientation [311]/[111] (cf Chapitre I:III.1).

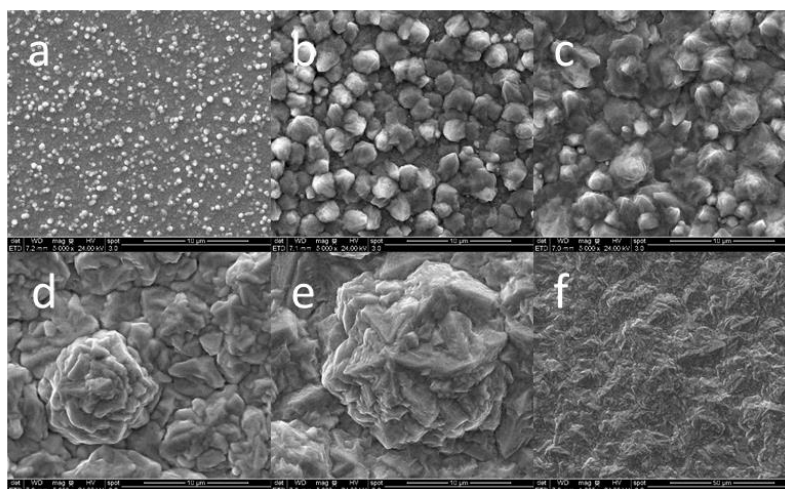


Figure 105 : Images MEB des revêtements obtenus en présence d'ultrasons ($f=575 \text{ kHz}$, $P=150 \text{ W.l}^{-1}$): a) 1 μm ; b) 5 μm ; c) 10 μm ; d) 25 μm ; e) 50 μm ; f) 100 μm (grossissement $\times 5000$, substrat en platine)

La comparaison de la structure aciculaire obtenue pour 1 et 5 μm d'épaisseur (Figure 105a et b), avec celle réalisée en conditions d'agitation équivalente (Figure 104a et b) met en avant une différence de comportement de nucléation/croissance entre les deux conditions hydrodynamiques. Les revêtements obtenus en conditions silencieuses présentent un nombre de grains plus important associé à une taille plus petite que ceux réalisés sous sonication. Ces résultats confirment la théorie selon laquelle les ultrasons réduisent le nombre de sites de

nucléation en détachant les nouveaux germes peu adhérents, et favorisent la croissance de ceux déjà existant par augmentation du transfert de matière^{136,137} (cf Chapitre I:II.2.b).

IV.2. Substrat de laiton

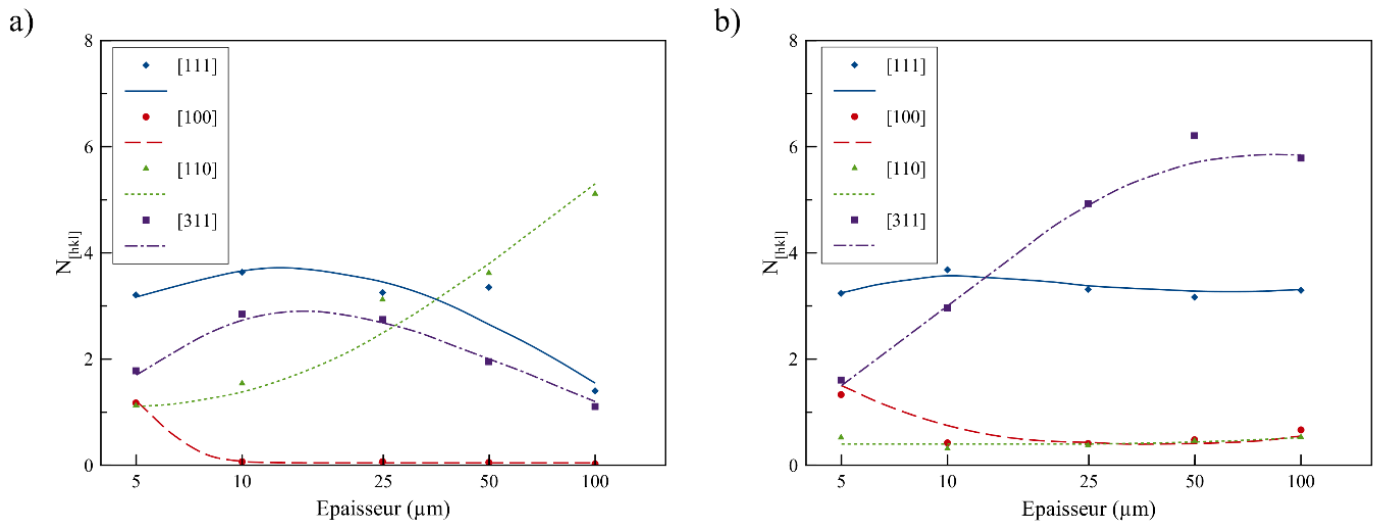


Figure 106 : Evolution de l'indice $N_{[hkl]}$ en fonction de l'épaisseur sur substrat de laiton : a) à vitesse hydrodynamique équivalente ; b) en présence d'ultrasons haute fréquence ($f=575 \text{ kHz}$, $P=150 \text{ W.l}^{-1}$) ($J = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$)

Sur substrat de laiton, les tendances observées sont différentes (Figure 106). A vitesse hydrodynamique équivalente, la co-orientation [111]/[311] présente aux faibles épaisseurs laisse la place, à partir de 50 μm , à une légère orientation selon la direction [110]. La microstructure rencontrée à des épaisseurs inférieures à 25 μm est la structure pyramidale typique des revêtements possédant une légère orientation selon [111] (Figure 107a et b, cf Chapitre I:II.1). Pour les plus grandes épaisseurs (Figure 107c), la morphologie est moins bien définie et pourrait correspondre à la transition entre une structure pyramidale (orientation selon [111]) et une structure nodulaire (orientation selon [110]).

Le comportement est différent en présence d'ultrasons haute fréquence, l'orientation selon [111] et la structure pyramidale observée aux faibles épaisseurs (Figure 107d), laisse la place à partir de 25 μm à une structure en feuillets associée à la co-orientation [311]/[111].

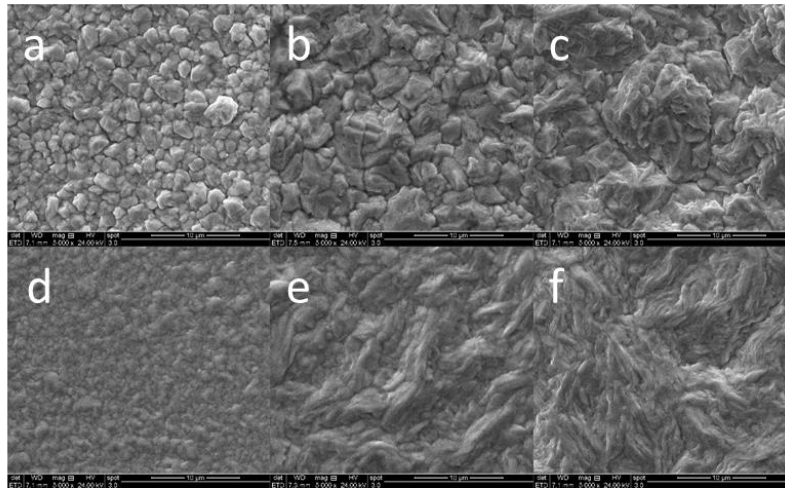


Figure 107 : Images MEB d'un revêtement obtenu à vitesse équivalente : a) 5 μm ; b) 25 μm ; c) 100 μm ; et en présence d'ultrasons ($f=575 \text{ kHz}$, $P=150 \text{ W.l}^{-1}$): d) 5 μm ; e) 25 μm ; f) 100 μm (grossissement $\times 5000$, substrat en laiton)

Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans le paragraphe III (Substrat en laiton), où les revêtements de 25 μm obtenus à 15 mA.cm^{-2} avaient respectivement :

- **En condition « vitesse d'agitation équivalente »** ; une orientation de transition entre les orientation [110] et [311]/[111].
- **En condition « ultrasons haute fréquence »** ; une orientation [311]/[111] associée à une structure en feuillets.

En augmentant l'épaisseur des revêtements, l'orientation préférentielle initiée par le substrat tend à disparaître. Toutefois, selon la condition hydrodynamique pour laquelle ont été réalisés les revêtements, deux comportements distincts se détachent :

- **Vitesse hydrodynamique équivalente** : à mesure que l'épaisseur augmente, il se dessine que l'orientation [110] devient l'orientation préférentielle, quel que soit le substrat utilisé. Cette orientation se caractérise par une croissance colonnaire^{26,70}.
- **Sonication haute fréquence** : les revêtements semblent tendre, pour les deux substrats, vers une co-orientation selon [311]/[111]. Cette orientation est associée à une structure compacte en feuillets où la croissance des revêtements se développe de façon latérale⁷⁰.

Cette différence a déjà été précédemment associée à l'effet d'ablation des ultrasons. L'espace laissé libre après décollement en surface des germes peu adhérents, favorise l'expansion latérale du revêtement (cf Chapitre I:II.2.b).

V. Nucléation

L'effet ablatif des ultrasons peut être mis en avant en s'intéressant de plus près au processus de nucléation. La plupart des modèles existants étant basés sur le phénomène de diffusion, les premières observations ont été réalisées en absence totale d'agitation. En prenant les résultats obtenus avec cette condition hydrodynamique comme références, le phénomène de nucléation a ensuite été analysé sous agitation (mécanique ou ultrasonore).

V.1. Absence d'agitation

V.1.a. Etude électrochimique de la germination

Les phénomènes de nucléation étant extrêmement rapides, ils sont très difficiles à observer lors de l'électrodéposition sur des substrats métalliques. L'utilisation d'un substrat en carbone vitreux permet de ralentir la cinétique par rapport à un substrat métallique, ce qui rend les phénomènes observables par les appareillages électroniques actuels et les sépare des phénomènes de charge de la double couche électronique. Il ne faut pas exclure la possibilité que les mécanismes de nucléation diffèrent sur carbone vitreux par rapport à une électrode métallique. Ce changement de substrat constitue cependant le seul moyen actuellement disponible pour observer le processus de germination et permettre une étude comparative des différentes conditions hydrodynamiques.

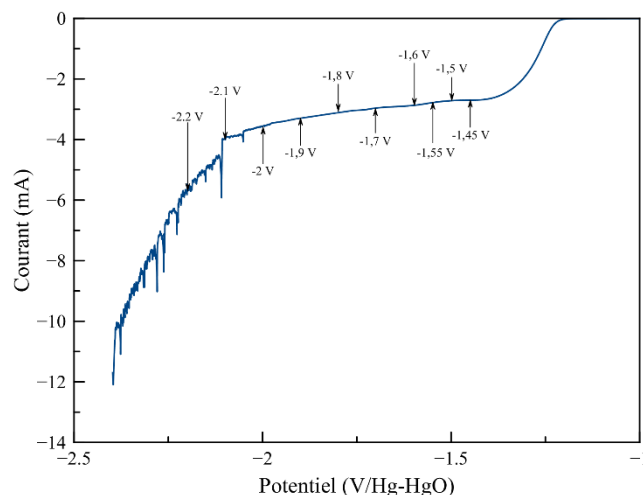


Figure 108 : Voltammétrie linéaire de réduction de l'argent sur électrode de carbone vitreux, en absence d'agitation ($v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

L'analyse des courbes de chronoampérométrie lors des premiers instants de l'électrodéposition permet d'obtenir des informations relatives à la germination des revêtements, telle que le **nombre de germes** et la **vitesse de nucléation**. Les potentiels de déposition ont été choisis à partir de la voltammétrie linéaire réalisée sur carbone vitreux

(Figure 108). En dessous de $-1,45$ V/Hg-HgO, la nucléation est lente et nécessite une observation sur des temps supérieurs à une minute et à partir de $-2,1$ V, la réaction parasite de formation d'hydrogène intervient et rend l'interprétation des mécanismes plus complexe.

Les courbes de chronoampérométrie obtenues à ces différents potentiels sont présentées dans la Figure 109.

Différents comportements peuvent être identifiés :

- A des potentiels de $-1,45$ et $-1,5$ V : le pic de nucléation n'est que peu différenciée par rapport au courant correspondant à la croissance du film, on se situe à des potentiels inférieurs à celui de la décharge du second complexe ($\approx -1,55$ V/Hg-HgO) et seule l'espèce $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ participe à la réduction (Figure 109a et b).
- Pour des potentiels compris entre $-1,55$ et -2 V : le signal correspondant à la densité de courant maximale est bien plus marqué mais laisse entrevoir un « aplatissement » qui correspond à deux pics partiellement confondus, coïncidant à l'intervention des deux complexes d'argent (Figure 109c et h)
- Aux potentiels supérieurs à -2 V : la réaction de formation du dihydrogène intervient avec un retard par rapport au processus de nucléation (Figure 109a et b).

V.1.b. Identification des paramètres de nucléation

Les courbes obtenues ont ensuite été comparées aux modèles théoriques (Partie A, Chapitre I:III.2.c). On rappelle que le modèle de **Scharifker et Hills** fait la distinction entre deux mécanismes extrêmes :

- La nucléation instantanée, correspondant à la formation et à la croissance simultanée de la totalité des germes. Ceux-ci possèdent tous la même taille.
- La nucléation progressive, qui implique une formation et une croissance aléatoire. Les germes formés ont alors une taille variable.

C'est un modèle ancien qui fait une distinction très nette entre deux cas limites de nucléation, et qui ne prend pas en compte les cas intermédiaires. Au contraire, le modèle de **Scharifker et Mostany** reste valable pour tous les types de nucléation en ajustant ses paramètres. La comparaison des résultats expérimentaux aux modèles de Scharifker-Hills et Scharifker-Mostany permettra d'extraire la vitesse de nucléation (**A** en s^{-1}), le nombre de germe (**N₀** en m^{-2}) et le coefficient de diffusion (**D** en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

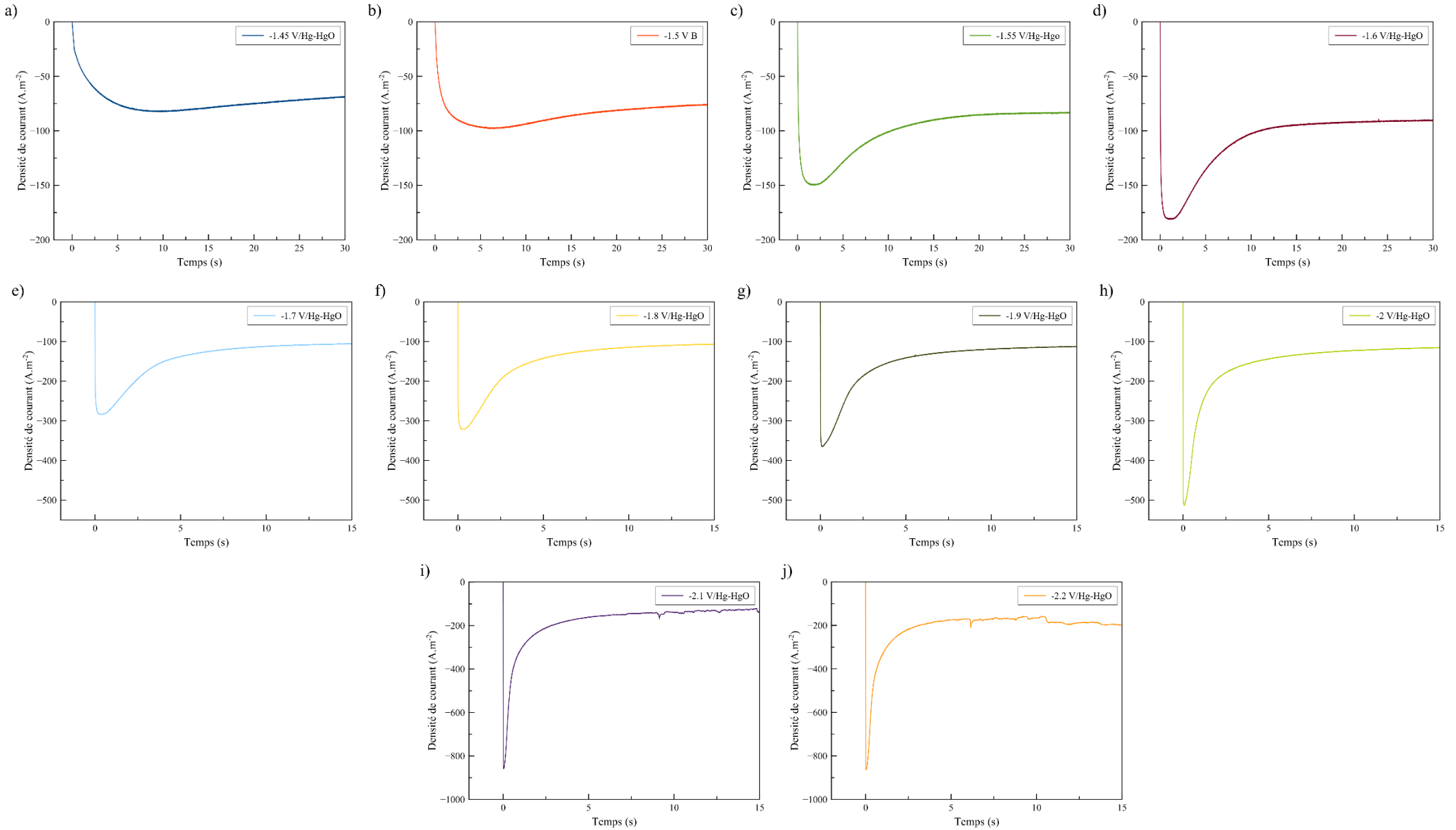


Figure 109 : Courbes de chronoampérométrie représentatives du phénomène de germination : a) -1,45 V ; b) -1,5 V ; c) -1,55 V ; d) -1,6 V ; e) -1,7 V ; f) -1,8 V ; g) -1,9 V ; h) -2 V ; i) -2,1 V ; j) -2,2 V

Ces différents modèles vont être simulés par identification paramétrique de façon à rapprocher leur simulation au plus près des courbes expérimentales. Ainsi, les paramètres A, N_0 et D sont identifiés grâce à un algorithme d'optimisation fonctionnant sur la méthode du modèle.

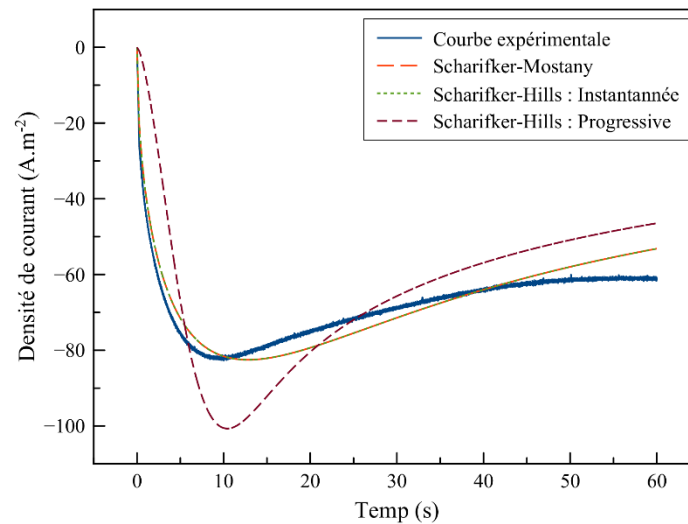


Figure 110 : Comparaison de la courbe expérimentale obtenue à -1,45V avec les modèles théoriques

La Figure 110 présente des exemples d'identification pour la courbe de chronoampérométrie obtenue à -1,45 V/Hg-HgO. Tous les modèles divergent plus ou moins de la courbe expérimentale. On remarque cependant que c'est le modèle de nucléation instantannée de Scharifker-Hills qui s'en rapproche le plus. La superposition parfaite du modèle de Scharifker-Mostany avec le modèle instantané de Scharifker-Hills confirme d'ailleurs que ce mode de nucléation semble privilégié dans le cas de l'électrodéposition de l'argent à partir d'un électrolyte cyanuré.

Cette différence entre la courbe expérimentale et les modèles proposés s'explique par le fait que les différents modèles ne prennent pas en compte l'existence d'autres réactions de transfert de charge telles que la réduction d'un second complexe ou la formation de dihydrogène. Palomar-Pardavé et al¹⁵⁷ ont proposé un modèle, dérivé de celui de Scharifker-Mostany, en ajoutant un terme supplémentaire à identifier P_1 prenant en compte l'existence de réactions concurrentes. Ce paramètre P_1 a directement la dimension d'un courant.

Le terme P_1 est défini par l'équation suivante :

Équation 76

$$P_1 = Z_{PR} F k_{PR} \left(\frac{zCM}{\pi\rho} \right)^{1/2}$$

$Z_{PR}F$: charge molaire transférée durant la réaction parasite ($C.mol^{-1}$)

k_{PR} : constante de réaction de la réaction parasite ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

L'expression du courant transitoire devient alors :

$$j(t) = \left(P_1 + P_4 t^{-1/2} \right) \left[1 - e^{-P_2 \left(t - \frac{1 - e^{-P_3 t}}{P_3} \right)} \right] \quad \text{Équation 77}$$

Avec $P_2 = N_0 \pi k D t$; $P_3 = A$; $P_4 = \frac{z F c \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}$

La Figure 111 présente les identifications obtenues à partir de ce modèle pour les différents comportements observés.

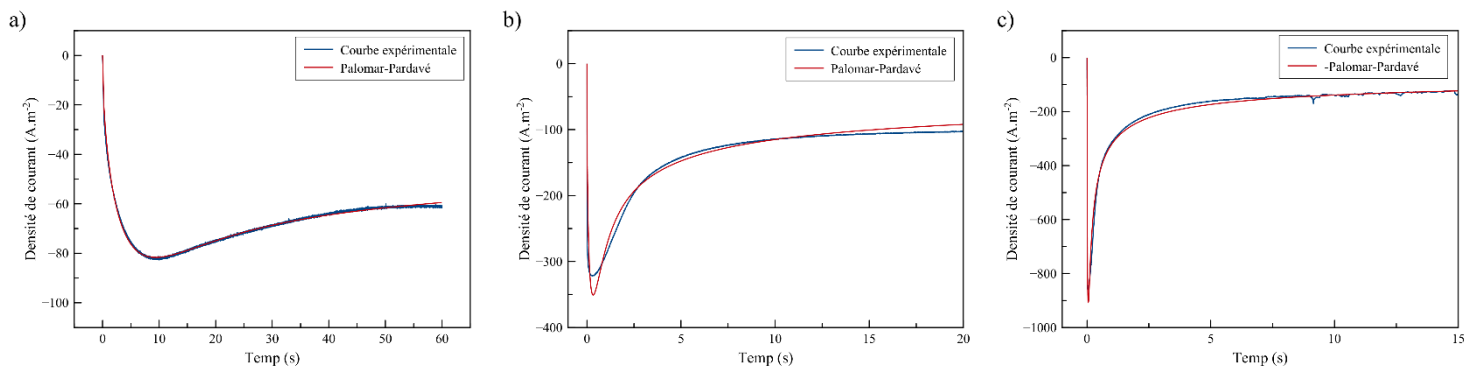


Figure 111 : Comparaison des courbes expérimentales avec le modèle de Palomar-Pardavé pour différents potentiels: a) -1,45 V ; b) -1,8 V ; c) -2,1 V

Dans tous les cas, les courbes expérimentales et théoriques sont relativement proches. Lorsqu'un seul complexe participe à la réduction (-1,45V ; Figure 111a), les courbes expérimentales et théoriques se superposent parfaitement. La décharge du second complexe et l'apparition d'un second pic de nucléation partiellement confondu avec le premier (-1,8V ; Figure 111b), entraîne une divergence entre les courbes expérimentales et théoriques au niveau du pic de nucléation. Les modèles de nucléation utilisés étant établis pour la réduction électrochimique d'une seule espèce, la présence d'une seconde espèce rend toute superposition impossible. Cependant, la simulation au plus proche des courbes expérimentales permet d'obtenir une estimation approchée des paramètres de nucléation. La présence d'un second pic de nucléation est d'autant plus visible à un potentiel très négatif (-2,1V ; Figure 111c). On constate que malgré la décharge du dihydrogène, la courbe expérimentale et le modèle théorique sont toujours bien corrélés, ce qui confirme le choix de ce modèle.

Les valeurs ainsi identifiées sont répertoriées dans le Tableau 16. La valeur très élevée de la vitesse de nucléation, quel que soit le potentiel de réduction, atteste d'une nucléation selon le mode « instantanée », où tous les germes sont créés dès les tous premiers instants de

l'électrodéposition. La valeur du coefficient de diffusion est comprise entre 0,81 et $1,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui s'écarte un peu des valeurs de la littérature ($1,39-1,68 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour l'espèce $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ^{35,158}. La mesure du coefficient de diffusion par l'utilisation des équations de Levich (détaillée en **Annexe III**) et de Randles-Sevcik (**Annexe IV**) donne des valeurs de coefficient de diffusion comprises, entre $2,47 \cdot 10^{-10}$ et $6,82 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la première méthode, et entre $8,54 \cdot 10^{-10}$ et $1,96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la seconde. Il faut remarquer que l'équation de Randles-Sevcik se limite aux systèmes électrochimiques quasi réversibles, ce qui n'est pas le cas de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}$. Les valeurs obtenues par cette méthode sont donc discutables. Celles obtenues en utilisant l'équation de Levich sont en revanche du même ordre de grandeur que celles identifiées par simulation et confirmeraient donc une valeur réelle du coefficient de diffusion légèrement plus élevée que celles obtenues par simulation.

Potentiel (V/Hg-HgO)	Paramètres de nucléation			
	N_0 (m^{-2})	A (s^{-1})	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	P_1 ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)
-1,45	$2,8 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{11}$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	37,1
-1,5	$4,7 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$8,1 \cdot 10^{-11}$	43,8
-1,55	$1,2 \cdot 10^{10}$	$4,7 \cdot 10^{11}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	42,6
-1,6	$1,4 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	39,0
-1,7	$2,6 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	39,6
-1,8	$2,6 \cdot 10^{10}$	$7,7 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	36,5
-1,9	$4,3 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	42,1
-2	$1 \cdot 10^{11}$	$4,1 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	47,5
-2,1	$1,4 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	54,5
-2,2	$2 \cdot 10^{11}$	$5,3 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	93,9

Tableau 16 : Valeurs identifiées pour le modèle de Palomar-Pardavé en absence d'agitation

La Figure 112 représente l'évolution du nombre de germes en fonction du potentiel appliqué. Celui-ci augmente à mesure que le potentiel devient plus négatif, c'est-à-dire à mesure que la surtension augmente. Il est admis que les germes se forment dans les rayures ou irrégularités du substrat, où l'énergie de surface est la plus favorable à la nucléation. Par apport d'énergie supplémentaire, l'augmentation de la surtension permet d'augmenter le nombre de sites « favorables », et la probabilité de création d'un germe devient dès lors beaucoup plus importante¹⁵⁹⁻¹⁶¹. En accord avec la littérature, le nombre de germe suit une augmentation logarithmique avec la surtension^{138,162}.

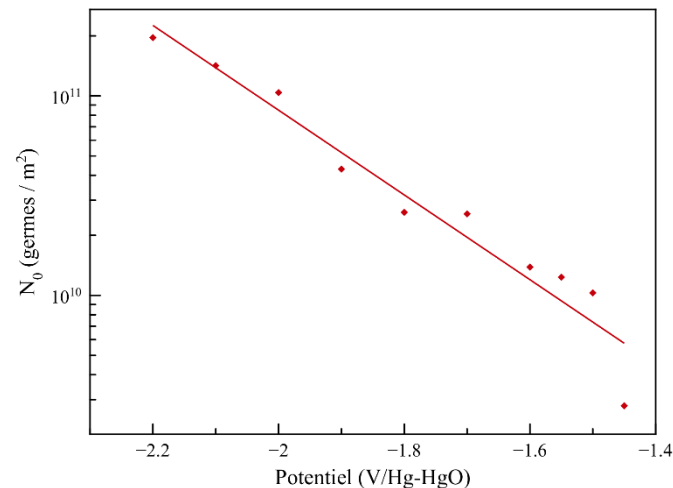


Figure 112 : Evolution du nombre de germes en fonction du potentiel de dépôt

Un intérêt particulier sera porté à la mise en relation du paramètre P_1 avec la courbe de voltammétrie de réduction de l'argent (Figure 113). La valeur de P_1 n'est jamais nulle car elle prend en compte l'existence du second complexe, $\text{Ag}(\text{CN})_3^-$, qui entre en concurrence avec la réduction de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. La valeur reste constante pour les faibles surtensions, puis augmente brutalement à partir de -2 V/Hg-HgO. Cette augmentation rapide correspond au potentiel de début de réduction du proton.

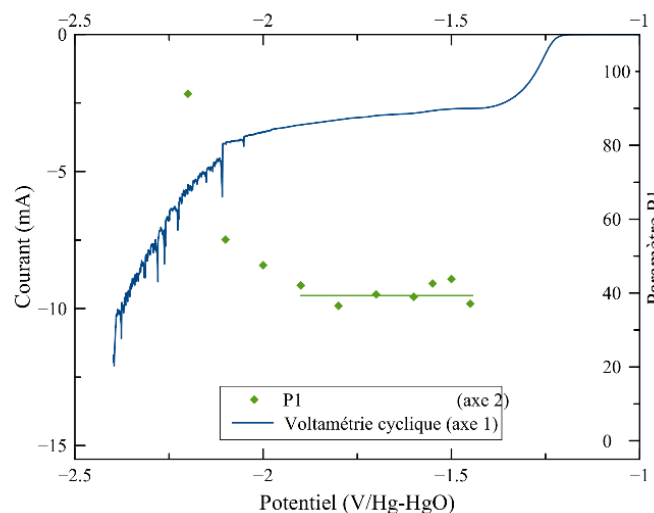


Figure 113 : Evolution du paramètre P_1 avec le potentiel de dépôt

V.2. Condition d'agitation hydrodynamique équivalente

Les courbes de chronoampérométrie ont ensuite été réalisées en condition d'agitation hydrodynamique équivalente, grâce à une agitation générée par électrode tournante. Les modèles de nucléation précédemment cités sont inapplicables en condition de convection forcée, c'est pourquoi nous utiliserons dans cette partie le modèle de **Hyde et Compton**¹³⁷,

qui prend en compte les phénomènes hydrodynamiques (Partie A, Chapitre II.III.3.b). L'équation du modèle fait intervenir l'épaisseur de la couche limite de diffusion, dont le calcul sera détaillé en **Annexe V**.

La voltammétrie linéaire réalisée en condition d'agitation équivalente (Figure 114a) permet à nouveau de cibler plusieurs potentiels. Les courbes chronoampérométrie obtenues à ces différents potentiels sont présentées dans la Figure 114b. L'évolution du courant est différente de celle observée en absence d'agitation ; plutôt que de converger vers une ligne de base commune après le pic de nucléation, le courant se stabilise sous la forme d'un palier de courant limite à chaque potentiel.

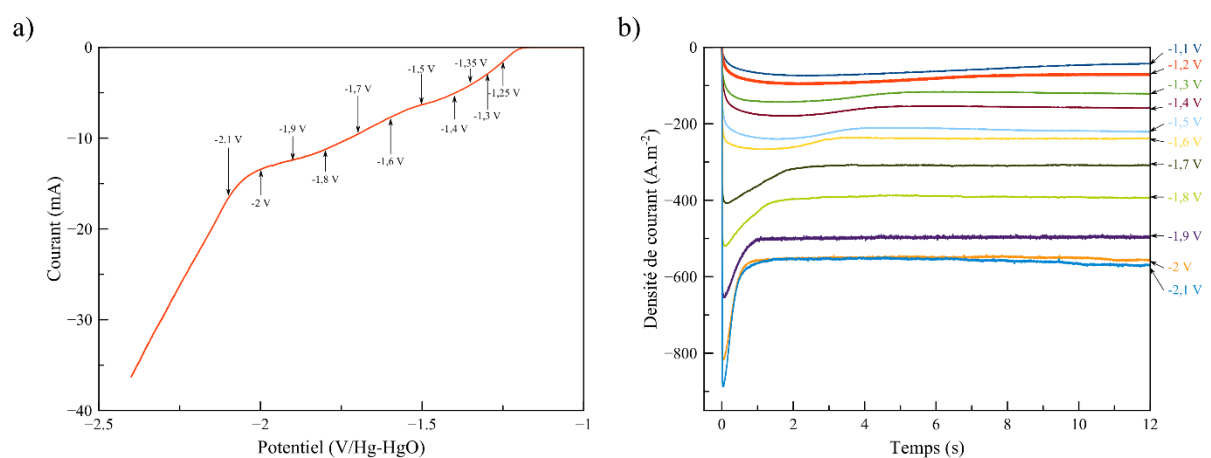


Figure 114 : a) Voltammétrie linéaire de réduction de l'argent sur électrode de carbone vitreux, en condition hydrodynamique équivalente ($v=1 \text{ mV.s}^{-1}$) ; b) Courbes de chronoampérométrie correspondant aux potentiels ciblés

La simulation à partir du modèle de Hyde-Compton ne permet pas de reproduire le comportement des courbes expérimentales (Figure 115). Le modèle a été développé pour des concentrations très faibles (ordre de grandeur : $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), pour lesquelles le palier de courant limite débute dès que le courant maximal est atteint. Le pic de nucléation est dans ce cas totalement confondu avec ce dernier. Bien que ce soit le seul modèle qui prenne en compte l'hydrodynamique, il n'est pas adapté pour une concentration aussi forte que celle de l'électrolyte d'argent utilisé ici ($0,35 \text{ mol.l}^{-1}$), plus représentatif de réelles conditions de dépôt.

En faisant l'hypothèse que le phénomène de nucléation reste inchangé mais que l'agitation modifie fortement le courant de croissance du dépôt, nous avons cherché à appliquer le modèle de Scharifker et Mostany, sans prise en compte de la réaction de réduction de l'hydrogène, pour simuler uniquement le pic de nucléation (Figure 115). Bien que ce modèle ne soit pas adapté à une modélisation complète en présence d'agitation, il permet de proposer des valeurs de N_0 et A qui seront utilisés à titre purement comparatif.

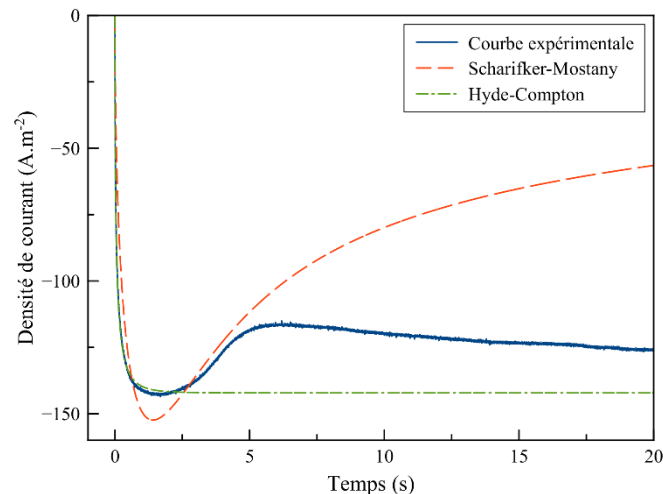


Figure 115 : Comparaison de la courbe expérimentale obtenue à -1,35 V avec le modèle de Hyde-Compton et Scharifker-Mostany

Les valeurs identifiées à partir du modèle de Scharifker-Mostany sont présentées dans le Tableau 17. La vitesse de nucléation, toujours très importante, témoigne d'une nucléation instantanée. Bien qu'il soit délicat d'avancer des hypothèses à partir de ces valeurs, il semble que l'agitation mécanique ait contribué à augmenter le nombre de germes sur la surface de l'électrode.

Potentiel (V/Hg-HgO)	Paramètres de nucléation		
	N_0 (m^{-2})	A (s^{-1})	D ($m^2.s^{-1}$)
-1,25	$9,2.10^{10}$	$6,1.10^{10}$	$6,8.10^{-11}$
-1,3	$1,1.10^{11}$	$3,7.10^9$	$1,1.10^{-10}$
-1,35	$1,5.10^{11}$	$4,6.10^9$	$1,8.10^{-10}$
-1,4	$1,3.10^{11}$	$9,3.10^{10}$	$2,7.10^{-10}$
-1,5	$1,6.10^{11}$	$3,7.10^{10}$	4.10^{-10}
-1,6	$2,5.10^{11}$	$9,2.10^{10}$	$4,1.10^{-10}$
-1,7	$4,2.10^{11}$	$2,7.10^{12}$	$4,1.10^{-10}$
-1,8	$4,4.10^{11}$	$1,7.10^{12}$	$4,8.10^{-10}$
-1,9	5.10^{11}	$1,6.10^{12}$	$4,2.10^{-10}$
-2	5.10^{11}	$4,9.10^{13}$	$4,2.10^{-10}$
-2,1	$3,9.10^{11}$	$2,2.10^{13}$	4.10^{-10}
Valeur moyenne	$2,9.10^{11}$	$7,1.10^{12}$	$3,3.10^{-10}$

Tableau 17 : Valeurs identifiées pour le modèle de Scharifker-Mostany en condition hydrodynamique équivalente

V.3. Conditions ultrasonores

En présence d'ultrasons haute fréquence (575 kHz), le signal électrochimique apparaît très bruité. Les courbes de chronoampérométrie étant inexploitables en l'état, elles subissent un lissage sur 250 points glissants qui permet de suffisamment affiner le signal pour permettre

l'identification des paramètres. La Figure 116 montre un exemple de courbe de chronoampérométrie brute et son équivalent lissé.

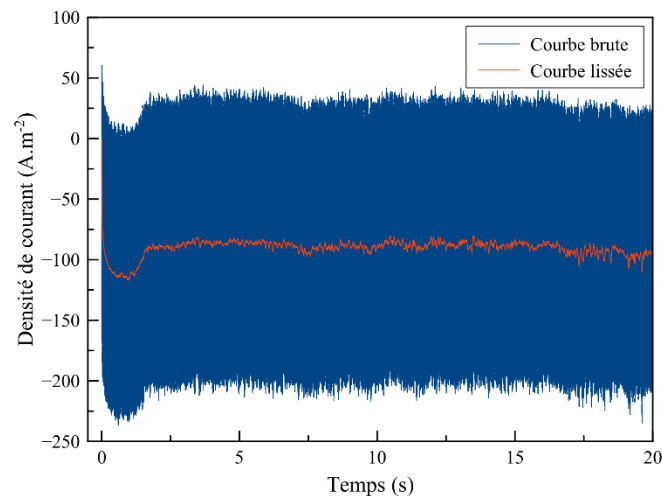


Figure 116 : Traitement préalable des courbes de chronoampérométrie réalisées en conditions ultrasonores ($f=575 \text{ kHz}$, $P=150 \text{ W.l}^{-1}$)

Le nombre de potentiels testés est plus restreint que pour les autres conditions car le rapport signal/bruit est trop élevé aux faibles potentiels (Figure 117a). Les différentes courbes de chronoampérométrie lissées sont présentées dans la Figure 117b. De la même façon qu'en présence d'une agitation par rotation de l'électrode, le modèle de Scharifker-Mostany est appliqué et la comparaison avec les courbes expérimentales permet d'extraire des paramètres de germination (N_0 et A).

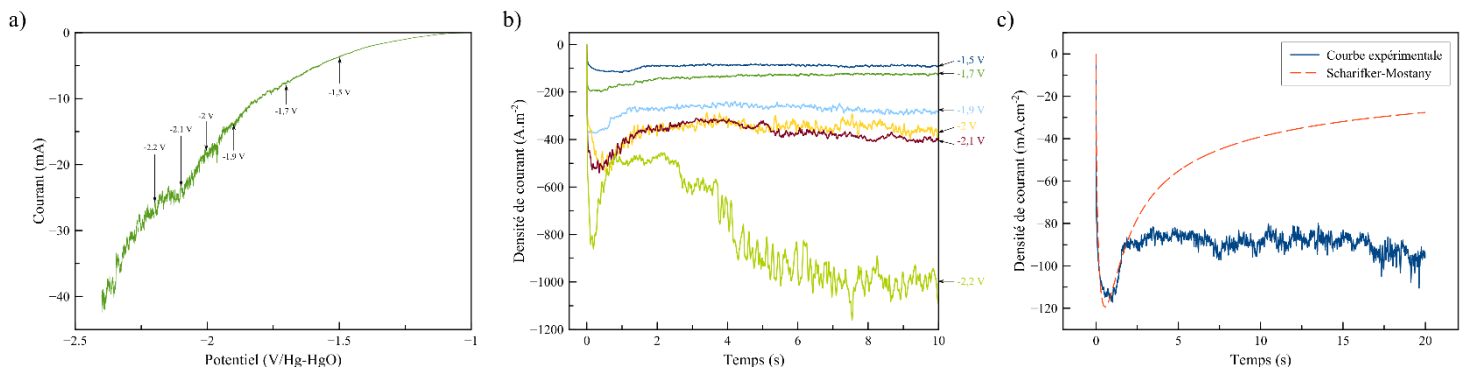


Figure 117 : a) Voltammétrie linéaire de réduction de l'argent sur électrode de carbone vitreux en condition ultrasonore ($v=1 \text{ mV.s}^{-1}$) ; b) Courbes de chronoampérométrie correspondant aux potentiels ciblés ; c) Comparaison d'une courbe expérimentale (-1,5 V) avec le modèle de Scharifker-Mostany

Les paramètres de nucléation obtenus en présence d'une sonication haute fréquence sont répertoriés dans le Tableau 18. En présence d'ultrasons, les phénomènes se déroulant lors de la nucléation sont moins reproductibles, ce qui rend plus difficile la comparaison potentiel par potentiel. Cependant, la tendance moyenne observée lors de l'utilisation des ultrasons s'oriente vers une forte diminution du nombre de germes par rapport à une agitation mécanique équivalente ($2,57 \cdot 10^{10}$ contre $2,85 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$).

Potentiel (V/Hg-HgO)	Paramètres de nucléation		
	N_0 (m^{-2})	A (s^{-1})	D ($m^2.s^{-1}$)
-1,5	$5,8.10^{10}$	$6,7.10^{14}$	$4,2.10^{-11}$
-1,7	$3,8.10^{10}$	$3,3.10^{14}$	$9,1.10^{-11}$
-1,9	$2,3.10^{10}$	2.10^{14}	$2,2.10^{-10}$
-2	$5,6.10^9$	4.10^{14}	$5,7.10^{-10}$
-2,1	$8,9.10^9$	$2,5.10^{14}$	$4,9.10^{-10}$
-2,2	2.10^{10}	$4,5.10^{14}$	$4,9.10^{-10}$
Valeur moyenne	$2,6.10^{10}$	$3,8.10^{14}$	$3,2.10^{-10}$

Tableau 18 : Valeurs identifiées pour le modèle de Scharifker-Mostany en conditions ultrasonores (575 kHz, 150 W.L⁻¹)

Bien que ces derniers résultats, totalement originaux, soient à considérer avec de grandes précautions, la diminution du nombre de germes confirme l'hypothèse selon laquelle les ultrasons ont un effet d'ablation vis-à-vis des germes nouvellement formés et peu adhérents^{136,137}. Ceci est d'ailleurs totalement cohérent avec la croissance des revêtements observée en présence d'une agitation mécanique ou ultrasonore (cf Chapitre I:IV.1). Les revêtements réalisés à agitation mécanique équivalente (Figure 104a et b) présentaient un nombre de grains plus élevé et dont la taille était beaucoup plus petite que ceux réalisés sous sonication (Figure 105a et b). La vitesse de nucléation est ici toujours très élevée, ce qui signifie que la nucléation se déroule sous le mode « instantané », indépendamment des conditions d'agitation de l'électrolyte

VI. Conclusion

La morphologie et la structure cristalline des revêtements d'argent est fortement dépendante de la densité de courant appliquée. Sur substrat de platine, seuls deux comportements distincts sont clairement identifiés :

- Une croissance latérale matérialisée par une morphologie compacte en pyramide tronquée, associée à une légère orientation selon la direction [111].
- Une croissance colonnaire représentée par une microstructure en « aiguille », fortement orientée selon [110].

Les revêtements réalisés sur laiton laissent pourtant apparaître un comportement intermédiaire qui se traduit par une structure en « feuillets » et une orientation [311]/[111].

Lorsque les structures cristallines et les paramètres de maille sont proches, ce qui est le cas de l'argent avec le platine ou le laiton (structures cubique face centrée ; $a_{Ag} = 4,08 \text{ \AA}$; $a_{Pt} = 3,92 \text{ \AA}$; $a_{\alpha-CuZn} = 3,70 \text{ \AA}$), la croissance cristalline du revêtement est directement influencée par l'orientation initiale du matériau de base. La cristallographie des revêtements d'argent est donc intimement liée aux orientations cristallines privilégiées par les substrats, ce qui explique la divergence de comportement des revêtements obtenus sur platine ou laiton. Cette différence s'estompe aux fortes épaisseurs, lorsque l'influence du substrat se fait moins forte.

Les conditions hydrodynamiques ont également une influence significative sur la croissance des revêtements. La convection apportée par une agitation mécanique permet d'améliorer le réapprovisionnement en espèces à l'interface et ainsi, de décaler vers les plus hautes densités de courant, la limite de dégradation des revêtements. Les ultrasons apportent un effet supplémentaire à travers la cavitation acoustique. L'implosion des bulles à la surface de l'électrode provoque l'ablation des germes les moins adhérents, ce qui favorise une croissance latérale selon la direction [111], par expansion latérale.

Ce phénomène est confirmé par l'étude du phénomène de nucléation. Le nombre germes à la surface de l'électrode durant une exposition ultrasonore est dix fois inférieur à celui enregistré à agitation mécanique équivalente. Les modèles de nucléation utilisés n'étant toutefois pas totalement adaptés à des conditions de convection forcée, il serait intéressant de répéter ces mesures avec un modèle spécialement conçu pour ces conditions hydrodynamiques. L'utilisation du carbone vitreux comme électrode introduit probablement un biais en comparaison d'une électrode métallique classique. Cependant, l'effet d'ablation reste le même sur tout type d'électrode et pourrait être confirmé avec des analyses par microscope à effet tunnel (AFM).

Chapitre II: Taux de pénétration dans les géométries complexes

Ce chapitre est consacré à l'étude de la répartition en épaisseur de revêtements d'argent sur des surfaces présentant des géométries complexes de type « corps creux ». Dans le domaine des traitements de surface, l'obligation imposée par le cahier des charges de respecter une épaisseur minimale en tout point, entraîne à contrario des risques de surépaisseurs. Ceux-ci sont à l'origine de surcouts considérables dans le cas des métaux précieux. C'est pourquoi le contrôle de l'uniformité en épaisseur constitue l'axe principal d'amélioration dans ce secteur. La première partie de ce chapitre s'intéresse à l'homogénéité de répartition de l'épaisseur d'argent sur un substrat de laiton présentant une rainure en son centre (forme simple). Dans cette optique, l'épaisseur a été mesurée en tous points de la rainure de façon à tracer un profil d'épaisseur. Un critère, calculé directement à partir de ces profils a été mis au point sous la forme d'indice d'homogénéité, pour permettre la comparaison des différentes conditions hydrodynamiques utilisées. La seconde partie s'intéresse quant à elle à l'effet d'échelle par reproduction de l'expérience dans un volume semi-industriel sur des éprouvettes de grande taille avec des rainures présentant différents rapports épaisseur/profondeur (changement d'échelle).

I. Etude d'une forme simple

Les revêtements électrolytiques sont particulièrement sensibles à la distribution des lignes de courant au sein de la cellule d'électrolyse. Ces lignes de courant se concentrent généralement sur les zones de la cathode les plus proches de l'anode, ou aux extrémités (effets de bords), c'est pourquoi l'épaisseur déposée n'est jamais uniforme en tous points de la pièce. Ce phénomène est d'autant plus marqué sur les pièces présentant des formes complexes, telles que des angles vifs ou des cavités ⁴. Des solutions permettant d'atténuer cet effet existent, telles que l'utilisation d'un système d'anodage spécifique ou d'une cathode auxiliaire (aussi appelée « voleur de courant »). Mais très peu d'études systématiques portent sur l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'homogénéité en épaisseur. Les résultats des travaux de Jensen et al ¹²⁵ sont dans ce sens plutôt encourageants (Partie A, Chapitre II:III.2.b).

L'étude a d'abord été conduite dans la cellule de laboratoire, ce qui a permis de mettre en avant les facteurs les plus influents. Les substrats utilisés dans cette partie sont une nuance

de laiton identique à ceux utilisés pour l'électrodéposition de l'argent (cf Partie C, Chapitre I). Les échantillons présentent une rainure de section carrée ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) en leur centre.

I.1. Choix des conditions d'agitation

Pour évaluer l'effet de l'agitation et particulièrement de l'agitation ultrasonore sur l'uniformité de l'épaisseur, les revêtements d'argent seront réalisés pour différentes conditions hydrodynamiques. En plus de celles déjà définies dans les autres chapitres, des configurations sensiblement différentes seront utilisées dans cette partie :

- Sans agitation : elle constituera ici la condition de référence. En l'absence totale d'agitation, les phénomènes d'appauvrissement de l'interface en espèces électro-actives seront amplifiés et conduiront à une distribution très hétérogène de l'épaisseur dans la rainure.
- Agitation mécanique simulée par électrode tournante :
 - Vitesse de rotation de 300 tr/min : elle représente une condition de faible agitation mécanique.
 - Vitesse de rotation de 3000 tr/min : elle correspond à la vitesse d'agitation équivalente à celle générée par les ultrasons.
- Ultrasons basse fréquence (20 kHz et 190 W.L^{-1}) :
 - Configuration « normale » : la pastille se trouve face au transducteur, l'axe de la rainure est orientée perpendiculairement par rapport à la direction de propagation des ultrasons (Figure 118).
 - Configuration « tangentielle » : le transducteur fait face au côté de la pastille, la direction de propagation des ultrasons est parallèle à l'axe de la rainure (Figure 118).
- Ultrasons haute fréquence (575 kHz et 150 W.L^{-1}) :
 - Configuration « normale ».
 - Configuration « tangentielle ».

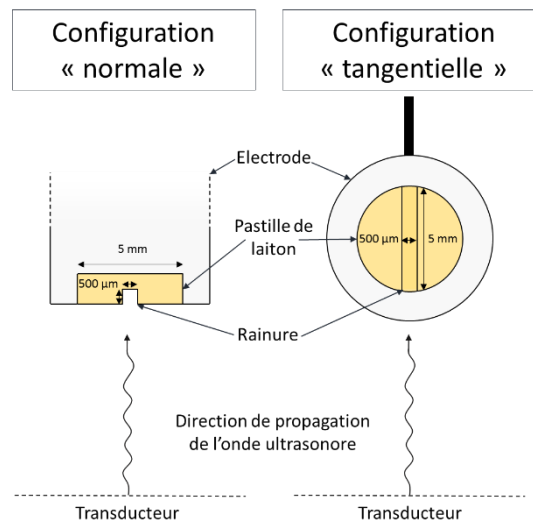


Figure 118 : Schéma représentant les différentes configurations de positionnement de la pastille lors de l'utilisation des ultrasons

1.2. Aspect visuel de l'uniformité en épaisseur

Les revêtements d'argent ont été réalisés pour une quantité d'électricité correspondant à une épaisseur moyenne de 100 micromètres dans les conditions de l'essai. Les échantillons ont par la suite été coupés, enrobés puis polis de façon à pouvoir visualiser la rainure en vue de coupe. La Figure 119 présente l'image obtenue pour un revêtement réalisé en absence d'agitation.

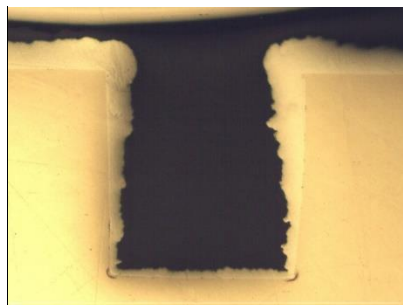


Figure 119 : Vue de coupe du revêtement réalisé en absence d'agitation

L'épaisseur du revêtement est ici totalement inhomogène. L'épaisseur sur la face de la pastille atteint 75 μm tandis que celle obtenue au fond de la rainure est seulement de 19 μm . Les effets de bords dans ces conditions hydrodynamiques sont largement accentués : l'épaisseur est maximale au niveau des arrêtes supérieures (109 μm). L'absence d'agitation est défavorable à une répartition uniforme de l'épaisseur.

En présence d'agitation, qu'elle soit mécanique ou ultrasonore, l'épaisseur est beaucoup plus uniforme tout au long de la rainure (Figure 120). Lorsque l'agitation mécanique est faible, les épaisseurs mesurées sont par exemple de 55 μm sur la face de la pastille et de 38 μm au fond de la rainure (Figure 120a₁). En utilisant une forte agitation mécanique, l'épaisseur devient

quasiment constante sur toute la rainure, en restant toujours comprise entre 50 et 60 μm (Figure 120a₂).

En présence d'ultrasons, la tendance observée est similaire, quelle que soit la configuration utilisée (Figure 120b et c). Le profil obtenu dans le cas d'une sonication basse fréquence (Figure 120b₂) laisse apparaître un bourrelet au niveau de l'arête supérieure gauche. Cette excroissance a été provoquée par la croissance homogène du revêtement autour d'un copeau d'usinage situé à cet endroit.

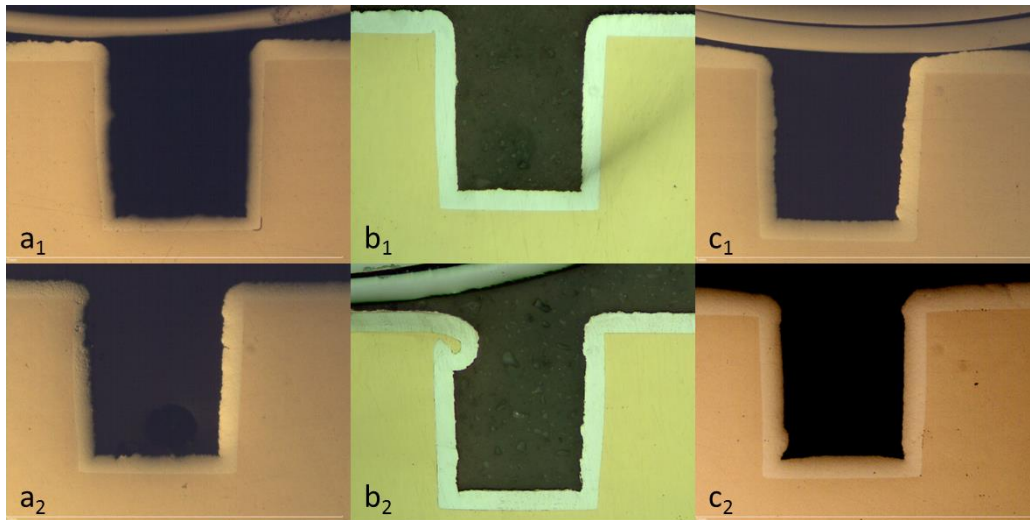


Figure 120 : Vue de coupe de revêtements réalisés en présence d'agitation : a₁) Electrode tournante, 300 tr/min ; a₂) Electrode tournante, 3000 tr/min ; b₁) US 20 kHz, 190 W.l⁻¹, configuration « normale » ; b₂) US 20 kHz, configuration « tangentielle » ; c₁) US 575 kHz, 150 W.l⁻¹, configuration « normale » ; c₂) US 575 kHz, 150 W.l⁻¹, configuration « tangentielle »

1.3. Profil d'épaisseur et critère de dispersion

De façon à pouvoir comparer les différentes conditions d'agitation, les vues de coupe ont été traitées via le logiciel « Surface » (Partie B, Chapitre III:1.2.c) de manière à extraire des profils développés d'épaisseur à partir des images. Ces profils serviront par la suite aux calculs de deux indices utilisés en tant que critère de dispersion : les différences d'épaisseur **arithmétique** (ΔE_a) et **quadratique** (ΔE_q).

La Figure 121 présente deux profils développés d'épaisseur obtenus dans des conditions hydrodynamiques différentes. Comme il n'est pas possible d'acquérir plus d'un profil par échantillon (contrôle destructif), le profil développé est obtenu au centre de la pastille. Le centre de la pastille étant considéré dans ce cas comme la zone la plus représentative de l'ensemble de l'échantillon.

Le profil relatif au dépôt d'argent réalisé en absence d'agitation est conforme à la vue de coupe observée en Figure 119. L'épaisseur est supérieure à 70 μm sur la face de la pastille et chute à moins de 20 μm au fond de la rainure. Au contraire, lorsque le revêtement a été réalisé sous ultrasons basse fréquence en configuration « normale », l'épaisseur est quasiment constante tout au long du profil, ce qui est en accord avec la vue de coupe réalisée pour cette condition (Figure 120b₁).

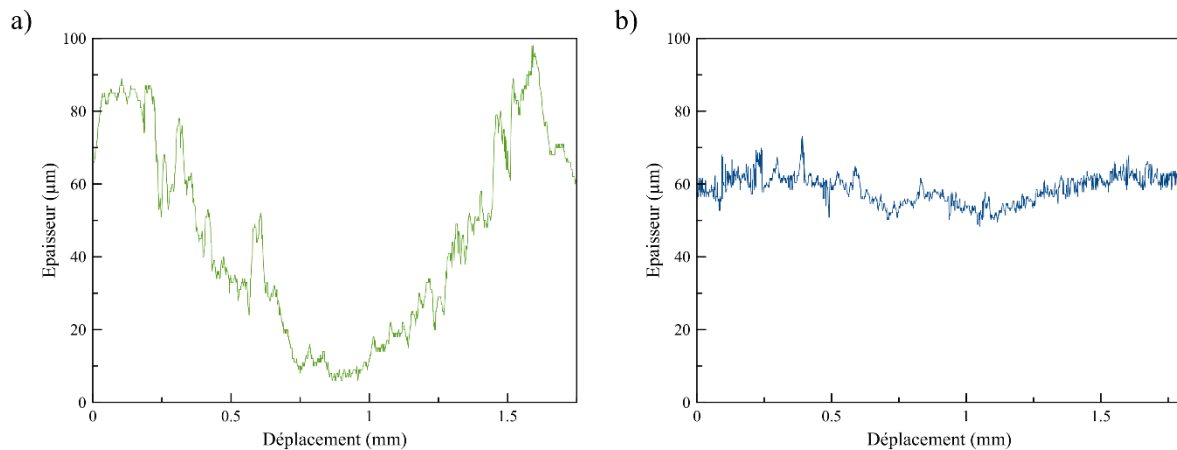


Figure 121 : Profils développés d'épaisseur obtenus dans diverses conditions hydrodynamiques : a) sans agitation ; b) ultrasons basse fréquence, configuration « normale »

Le Tableau 19 récapitule les valeurs des deux indices représentant respectivement les différences d'épaisseur arithmétique et quadratique (ΔE_a et ΔE_q , Partie B, Chapitre III:1.2.c). L'épaisseur moyenne des revêtements variant entre 46 et 68 μm selon les conditions d'électrodéposition, ces critères ont été rapportés à l'épaisseur moyenne des dépôts de façon à obtenir une valeur plus facilement comparable ($\Delta E_a / E_m$ et $\Delta E_q / E_m$). Si les valeurs de $\Delta E_a / \Delta E_q$ en absence d'agitation sont très grandes, avec un taux de variation rapporté à l'épaisseur du revêtement ($\Delta E_{a/q} / E_m$) supérieur à 50%, les autres conditions amènent une nette amélioration de l'uniformité en épaisseur. Une faible agitation mécanique (300 rpm) permet ainsi d'abaisser ce taux de variation entre 15 et 20% tandis que pour toutes les autres conditions, il est toujours inférieur à 13%.

	Sans agitation		Agitation mécanique					
			300 tr/min		3000 tr/min			
ΔE_a $\Delta E_a / E_m$	23,36 μm	50,4%	7,54 μm	15,8%	5,25 μm	9,7%		
ΔE_q $\Delta E_q / E_m$	26,57 μm	57,4%	8,85 μm	18,6%	6,88 μm	12,7%		
	Ultrasons							
	Haute fréquence			Basse fréquence				
	Config. normale		Config. tangentielle		Confi. normal		Config. tangentielle	
ΔE_a $\Delta E_a / E_m$	5,49 μm	9,7%	5,85 μm	8,5%	0,88 μm	1,5%	1,88 μm	3,0%
ΔE_q $\Delta E_q / E_m$	6,67 μm	11,7%	7,27 μm	10,6%	2,79 μm	4,8%	3,02 μm	5,2%

Tableau 19 : Valeurs des critères de dispersion « différence d'épaisseur arithmétique et quadratique »

Les valeurs obtenues pour les revêtements réalisés en présence d'ultrasons haute-fréquence sont similaires à celles obtenues avec une forte vitesse d'agitation mécanique (vitesse hydrodynamique équivalente). Au contraire, lors de l'utilisation des ultrasons basse fréquence, les valeurs de $\Delta E_{a/q}$ obtenues sont bien meilleures. Le taux de variation rapporté à l'épaisseur n'excède pas 6% pour les deux configurations substrat-transducteur. La position du substrat par rapport au transducteur n'a d'ailleurs pas d'impact significatif sur l'homogénéité en épaisseur quelle que soit la fréquence utilisée, ce qui est très intéressant en vue de l'utilisation de pièces réelles.

II. Changement d'échelle

Ces différents résultats obtenus en cellule de laboratoire ont permis de mettre en évidence l'impact positif des ultrasons sur la répartition en épaisseur des revêtements électrolytiques. Toutefois, la distribution des lignes de courant est totalement différente dans un petit volume en comparaison avec une cuve de plusieurs dizaines ou centaines de litres. Pour appréhender ce changement d'échelle, les essais précédents vont être reproduits dans une cuve pilote d'une capacité de trois litres.

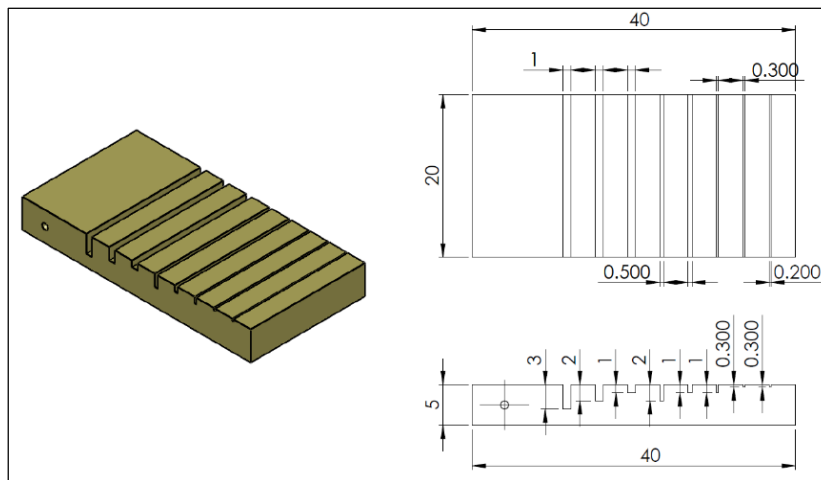


Figure 122 : Plan et cotes des plaques rainurées

Les échantillons utilisés se présentent sous la forme de plaques de laiton parcourues de plusieurs rainures de dimensions variables (Figure 122). La largeur des rainures est comprise entre 0,2 et 1 mm tandis que la profondeur varie de 0,3 à 3 mm, permettant d'obtenir des profils totalement différents dont le rapport largeur/profondeur est compris entre 0,25 et 1. Cette disposition a été choisie car lors de la conception de pièces destinées à être revêtues par voie électrolytique, il est conseillé de ne pas y faire figurer de cavité dont le rapport largeur/profondeur serait inférieur à 0,4 au risque de dégrader l'uniformité en épaisseur ⁴.

II.1. Mise en place et caractérisation du réacteur

La cuve possède un système de brides adaptables permettant de fixer l'un ou l'autre de nos deux transducteurs. Les essais se dérouleront dans les conditions hydrodynamiques suivantes :

- En absence totale d'agitation.
- Avec une agitation mécanique assurée par une pompe (circulation externe).
- En présence d'ultrasons haute fréquence (575 kHz), pour une faible ($2,79 \text{ W.L}^{-1}$) et une forte puissance ($6,97 \text{ W.L}^{-1}$).
- Avec des ultrasons basse fréquence (20 kHz), pour une forte puissance uniquement ($11,1 \text{ W.L}^{-1}$).

Les puissances utilisées sont différentes à haute et basse fréquence mais on raisonnera encore une fois en niveau d'agitation plutôt qu'en puissance transmise. Les échantillons seront placés dans différentes positions par rapport aux transducteurs ultrasonores (Figure 123).

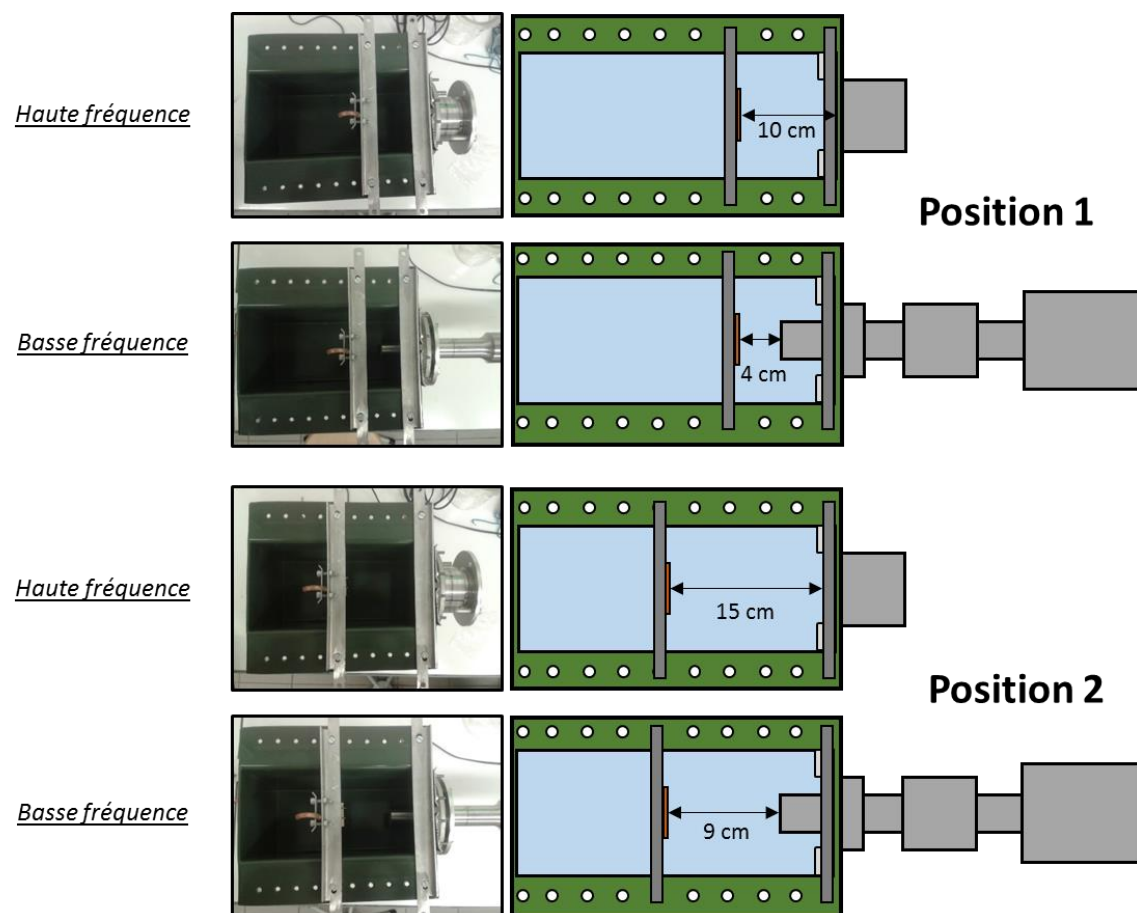


Figure 123 : Les différentes configurations de cellule utilisées

II.1.a. Mesure de l'agitation

La mesure de l'agitation générée dans les différentes conditions hydrodynamiques a été effectuée par transfert de matière en vue de son uniformisation. La Figure 124 présente les signaux électrochimiques obtenus avec le système Fe(II)/Fe(III) de référence pour chacune des deux configurations de cellule.

Lorsque l'échantillon est relativement éloigné du transducteur basse fréquence (**position 2**), le courant limite de diffusion est très faible ($|I_{lim}| = 0,05$ mA). Le signal électrochimique obtenu en présence d'une agitation mécanique est relativement proche de celui obtenu avec les ultrasons haute fréquence à une faible puissance, les courants mesurés sont respectivement $|I_{lim}| = 0,25$ mA et $I_{lim} = 0,35$ mA. Dans cette configuration, le signal est maximal lors de l'irradiation haute-fréquence à forte puissance avec une intensité au moins deux fois supérieure à toutes les autres conditions ($|I_{lim}| = 0,8$ mA).

Le comportement est quasiment le même lorsque l'échantillon est proche du transducteur (**position 1**), sauf pour les ultrasons basse fréquence, où le courant mesuré devient conséquent ($|I_{lim}| = 640$ mA). Cependant, les effets engendrés par ce type d'ultrasons ont une portée relativement faible : si au proche voisinage de la sonde, l'agitation atteint un niveau considérable, cet effet décline très rapidement à mesure que l'on s'en éloigne. Les ultrasons basse fréquence ont une action à courte distance, la position de l'échantillon est donc susceptible d'avoir un effet non négligeable dans ce mode d'agitation.

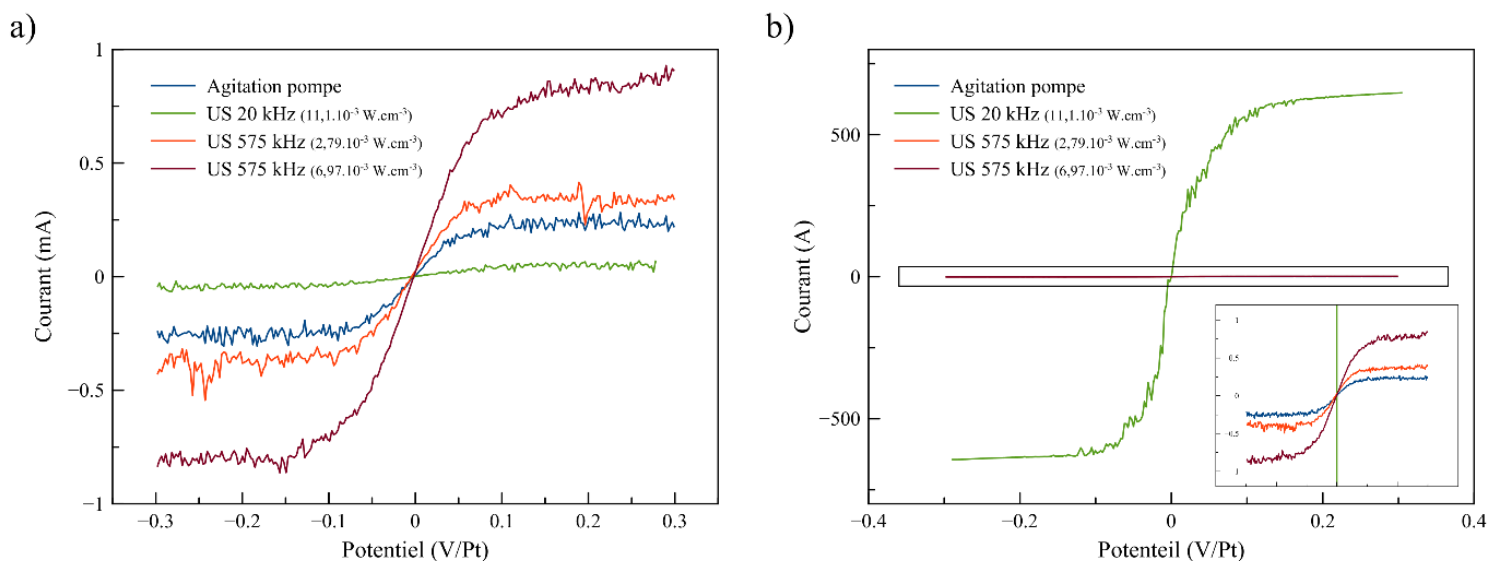


Figure 124 : Transfert de matière dans la cuve pilote pour les différentes conditions hydrodynamiques : a) position 2 ; b) position 1

II.1.b. Visualisation de la zone d'influence des ultrasons

La répartition spatiale des radicaux générés a été observée à haute fréquence et à basse fréquence pour différentes puissances acoustiques (mesurées par calorimétrie). Cette vue d'ensemble de l'activité ultrasonore permet de se faire une idée de la répartition des zones d'activité cavitationnelle pour les différents systèmes.

En « configuration haute fréquence », les zones actives occupent de plus en plus d'espace à mesure que la puissance augmente (Figure 125). Pour la puissance la plus faible ($2,79 \text{ W.L}^{-1}$), seul un mince panache de lumière dénote de la présence de radicaux à proximité immédiate du transducteur. La cavitation semble ici limitée à la surface proche du transducteur. Pour une très forte puissance, les radicaux se forment sur l'axe acoustique, allant du transducteur jusqu'à la surface opposée de la cuve. A $6,97 \text{ W.L}^{-1}$, les zones cavitationnelles occupent tout l'espace du sonoréacteur.

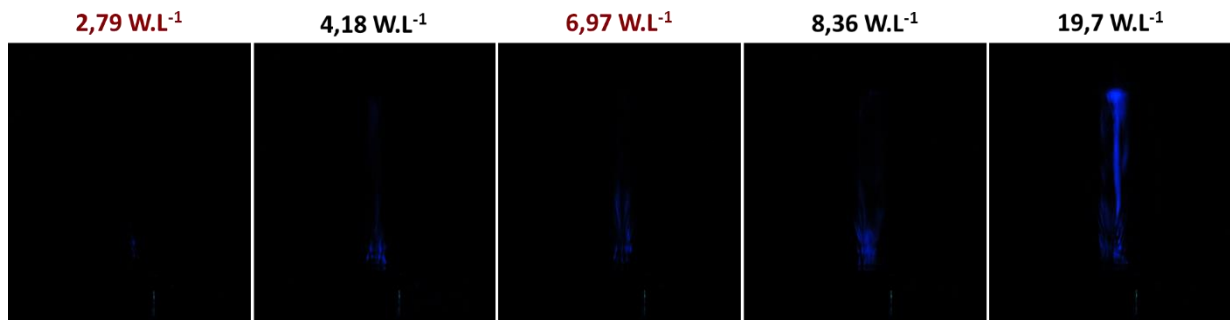


Figure 125: Sonochimiluminescence du luminol dans la cuve pilote sous ultrasons haute-fréquence

En « configuration basse fréquence », les radicaux se localisent dans un cône à la surface de la sonde ultrasonore (Figure 126). En augmentant la puissance, l'intensité du panache devient plus forte, ce qui dénote une augmentation de la concentration de radicaux dans le cône tout en gardant une répartition des zones actives inchangée. En accord avec les mesures de transfert de matière, l'activité ultrasonore semble limitée à la surface de la sonde.

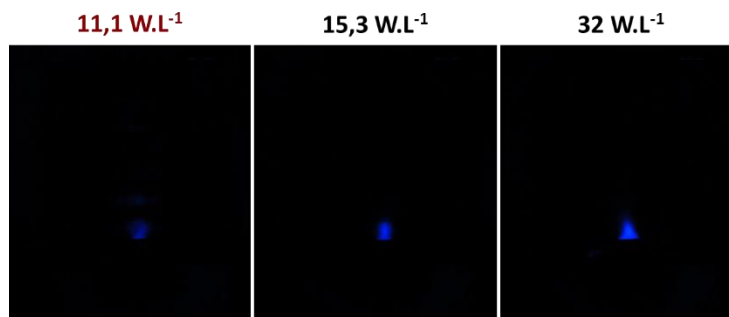


Figure 126: Sonochimiluminescence du luminol dans la cuve pilote sous ultrasons basse-fréquence

II.2. Mesure de l'uniformité en épaisseur

Comme précédemment, des revêtements d'argent ont été électrodéposés pour une quantité d'électricité correspondant à une épaisseur recherchée de 100 micromètres. Ils ont été d'abord élaborés en conditions silencieuses pour visualiser l'effet du rapport largeur/épaisseur des rainures, tout comme l'impact de l'agitation sur l'uniformité des revêtements. L'influence des conditions ultrasonores et de la position de l'échantillon seront étudiées ensuite.

II.2.a. Conditions silencieuses

La distribution en épaisseur dans les rainures a d'abord été étudiée pour les revêtements élaborés en conditions silencieuses. L'absence totale d'agitation constitue la condition de référence pour laquelle la distribution de l'épaisseur est la moins bonne. Dans cette condition, le rapport largeur/profondeur des corps creux a un impact plus important sur la répartition du revêtement en profondeur. C'est pourquoi le rôle de ce rapport sera d'abord étudié en absence totale d'agitation, qui servira de base de comparaison.

Influence du rapport largeur/profondeur en absence d'agitation

Les vues de coupe des différentes rainures obtenues en absence d'agitation sont présentées dans la Figure 127. Les rainures ont été classées en fonction de leur largeur et de leur rapport largeur/profondeur.



Figure 127 : Vue de coupe des revêtements réalisés en absence d'agitation

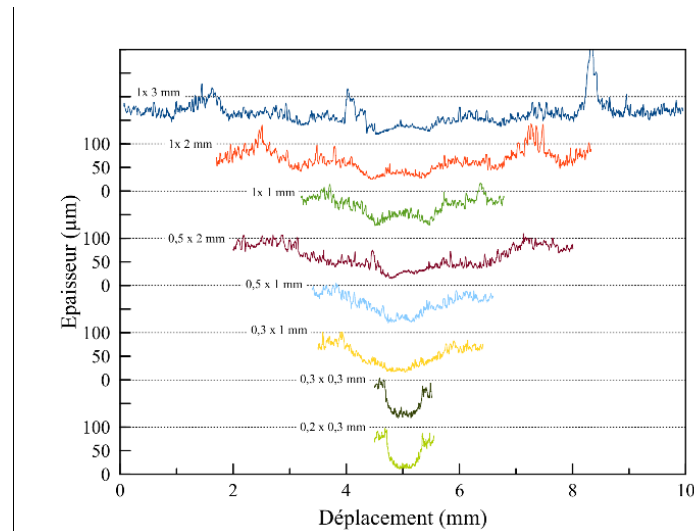


Figure 128 : Profils d'épaisseur des rainures en absence d'agitation

La distribution de l'épaisseur est globalement très « inhomogène », avec une épaisseur conséquente au niveau de la surface de l'échantillon et un très faible dépôt au fond de la cavité. Les effets de bords sont importants au niveau des arêtes vives de la rainure, ce qui se traduit par un maximum au niveau des profils développés d'épaisseur (Figure 128). Il faut également noter la présence de bavures d'usinage à l'intérieur des rainures de plus grande profondeur qui peuvent créer une augmentation locale de l'épaisseur sur les profils. Il est difficile de quantifier l'influence du rapport largeur/profondeur à partir de ces représentations, c'est pourquoi on s'aidera à nouveau des indices de variation de l'épaisseur $\Delta E_a/E_m$ et $\Delta E_q/E_m$.

Largeur	Profondeur	Largeur/profondeur	$\Delta E_a/E$	$\Delta E_q/E$
1 mm	3 mm	0,33	52,86%	54,45%
1 mm	2 mm	0,5	42,00%	43,35%
1 mm	1 mm	1	22,95%	28,39%
0,5 mm	2 mm	0,25	41,26%	42,34%
0,5 mm	1 mm	0,5	22,18%	29,60%
0,3 mm	1 mm	0,3	24,14%	33,60%
0,3 mm	0,3 mm	1	14,91%	28,70%
0,2 mm	0,3 mm	0,67	18,55%	35,07%
Valeurs moyennes			29,9%	36,9%

Tableau 20 : Valeurs des critères de dispersion en absence d'agitation

Les valeurs des critères de dispersion en épaisseur sont récapitulées dans le Tableau 20. Le tracé de ces indices en fonction du rapport largeur/profondeur donne la tendance de son influence sur l'uniformité en épaisseur (Figure 129). Les deux indices évoluent de la même manière en enregistrant une diminution de la variation globale de l'épaisseur lorsque le rapport largeur/profondeur augmente. Plus les rainures sont étroites et profondes, et plus les revêtements présentent des surépaisseurs au niveau des arrêtes supérieures. Il faut souligner

que cette inhomogénéité ne fait que s'amplifier avec le temps d'électrolyse car ce rapport largeur/profondeur diminue en même temps que l'épaisseur du revêtement augmente.

Les résultats sont toutefois à mettre en relation avec les dimensions des rainures. En effet, le taux de variation semble s'amplifier lorsque la largeur des rainures devient importante, comme en témoigne les différences de valeurs observées pour différentes largeurs de rainure à un rapport largeur/profondeur identique.

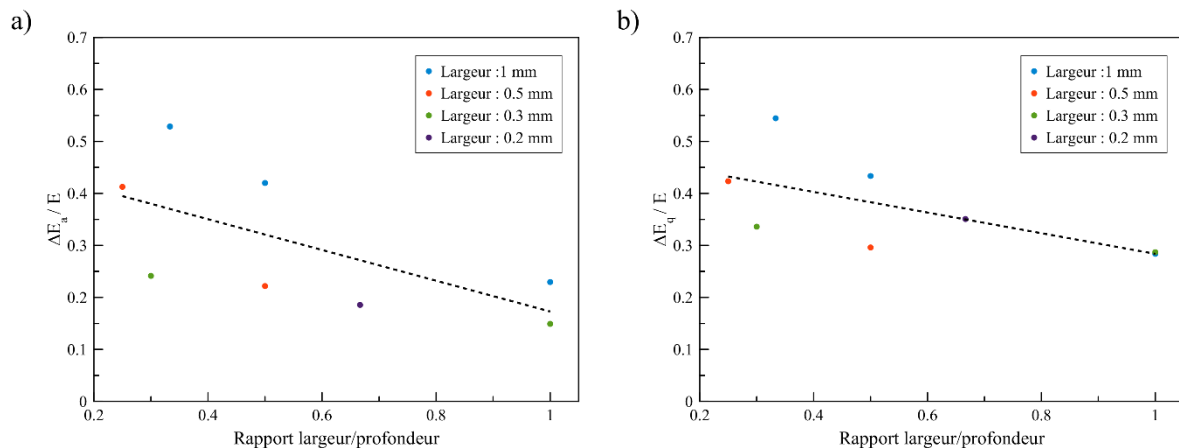


Figure 129 : Critères de dispersion des revêtements obtenus sans agitation en fonction du rapport largeur/profondeur : a) indice de variation de l'épaisseur arithmétique ; b) indice de variation de l'épaisseur quadratique

Comparaison avec une agitation mécanique par circulation externe

Pour comparer les conditions hydrodynamiques « sans agitation » et « agitation mécanique », les vues de coupe de rainures présentant des rapports largeur/profondeur différents ont été mises côte à côte. Une première discrimination visuelle permet de constater que lorsque l'électrodéposition se déroule sous agitation mécanique, la distribution de l'épaisseur à l'intérieur de la rainure est meilleure, comme en témoigne la Figure 130 (à gauche de chaque image: sans agitation ; à droite: agitation mécanique). Toutefois, il existe toujours des disparités d'épaisseur importantes entre les zones bordant les arêtes et le fond de la cavité.

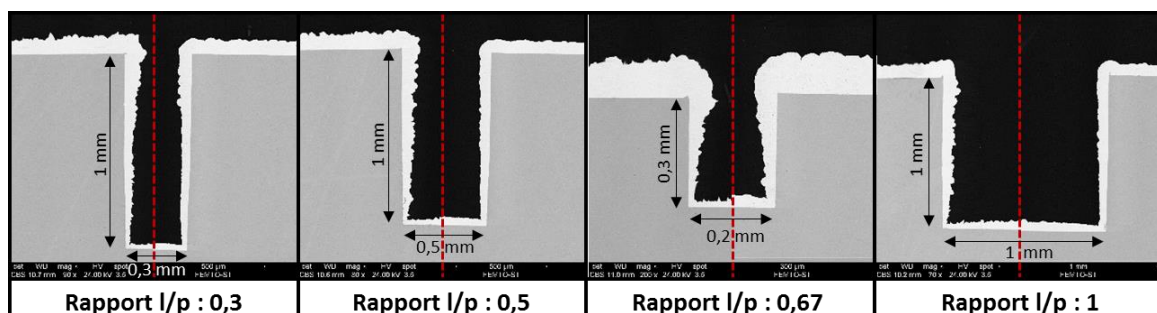


Figure 130 : Comparaison des vues de coupe obtenues sans (à gauche) et avec (à droite) agitation, pour différentes largeurs et pour différents rapports largeur/profondeur

Les indices d'homogénéité calculés à partir des vues de coupe sont donnés dans le Tableau 21. La variation des indices en fonction du rapport largeur/profondeur est présentée sur la Figure 131. L'allure générale du graphique est semblable à celle observée en absence d'agitation, avec toutefois une diminution notable des valeurs, en particulier pour l'indice $\Delta E_a/E$. Les pentes moyennes des droites sont également plus faibles pour cette condition hydrodynamique, indiquant ainsi que le rapport de dimension des rainures à un effet moins important lorsque l'électrolyte est correctement agité.

Largeur	Profondeur	Largeur/profondeur	$\Delta E_a/E$	$\Delta E_q/E$
1 mm	3 mm	0,33	54,32%	42,23%
1 mm	2 mm	0,5	28,91%	26,38%
1 mm	1 mm	1	14,85%	19,95%
0,5 mm	2 mm	0,25	21,97%	23,24%
0,5 mm	1 mm	0,5	13,69%	17,72%
0,3 mm	1 mm	0,3	17,58%	23,82%
0,3 mm	0,3 mm	1	9,66%	18,66%
0,2 mm	0,3 mm	0,67	17,05%	30,49%
Valeurs moyennes			22,3%	25,3%

Tableau 21 : Valeurs des critères de dispersion en présence d'une agitation mécanique

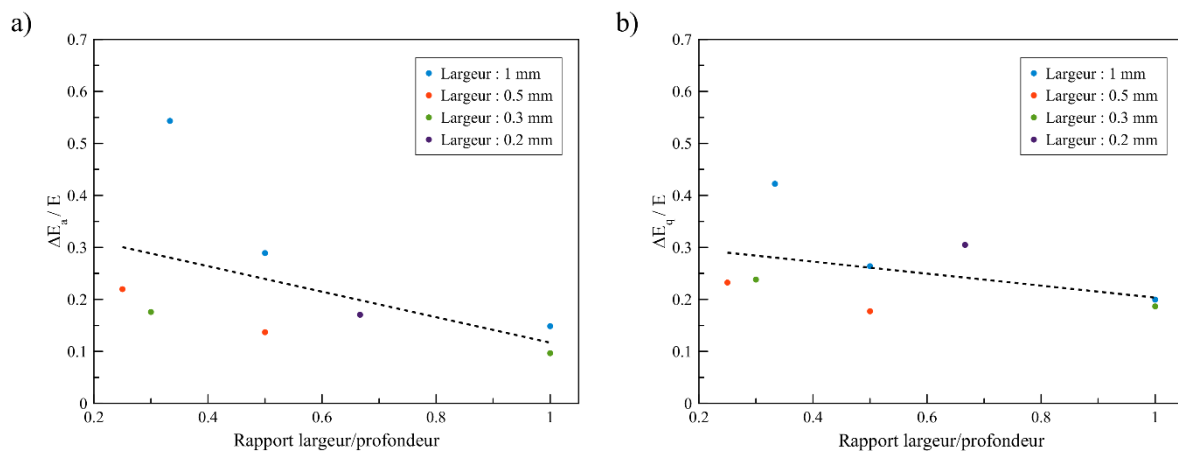


Figure 131 : Critère de dispersion des revêtements obtenus en présence d'une agitation mécanique en fonction du rapport largeur/profondeur : a) indice de variation de l'épaisseur arithmétique ; b) indice de variation de l'épaisseur quadratique

II.2.b. Conditions ultrasonores

L'évolution de la distribution de l'épaisseur va maintenant être étudiée pour les différentes conditions ultrasonores précédemment citées. Les résultats d'homogénéité obtenus seront déterminés dans un premier temps pour une configuration où le substrat se trouve proche des transducteurs (Figure 123, position 1). L'influence de la distance échantillon-transducteur sera analysée par la suite.

Comparaison des différents systèmes ultrasonores

Lorsque le substrat se trouve à une distance rapprochée des transducteurs, l'effet des ultrasons est plus important, particulièrement dans le cas des ultrasons basse fréquence où l'activité acoustique diminue rapidement en s'éloignant de l'extrémité de la sonde. Les revêtements d'argent ont donc d'abord été réalisés sur des substrats placés proches des systèmes ultrasonores de façon à visualiser l'effet maximal des ultrasons sur l'uniformité en épaisseur.

Les vues transverses obtenues pour des revêtements réalisés en conditions ultrasonores sont présentées dans la Figure 132. Ces vues concernent des rainures d'une largeur de 0,3 mm et de profondeurs différentes. Ces profils d'épaisseur sont représentatifs de l'ensemble des résultats obtenus pour ces conditions. L'utilisation des ultrasons haute fréquence ne permet pas d'obtenir une répartition de l'épaisseur plus homogène qu'avec une agitation mécanique. Les effets de bords sont toujours marqués et l'augmentation de la puissance ne permet pas d'estomper suffisamment cet effet. Au contraire, en présence d'ultrasons basse fréquence, les revêtements sont très homogènes avec une épaisseur quasi constante sur l'intégralité des rainures.

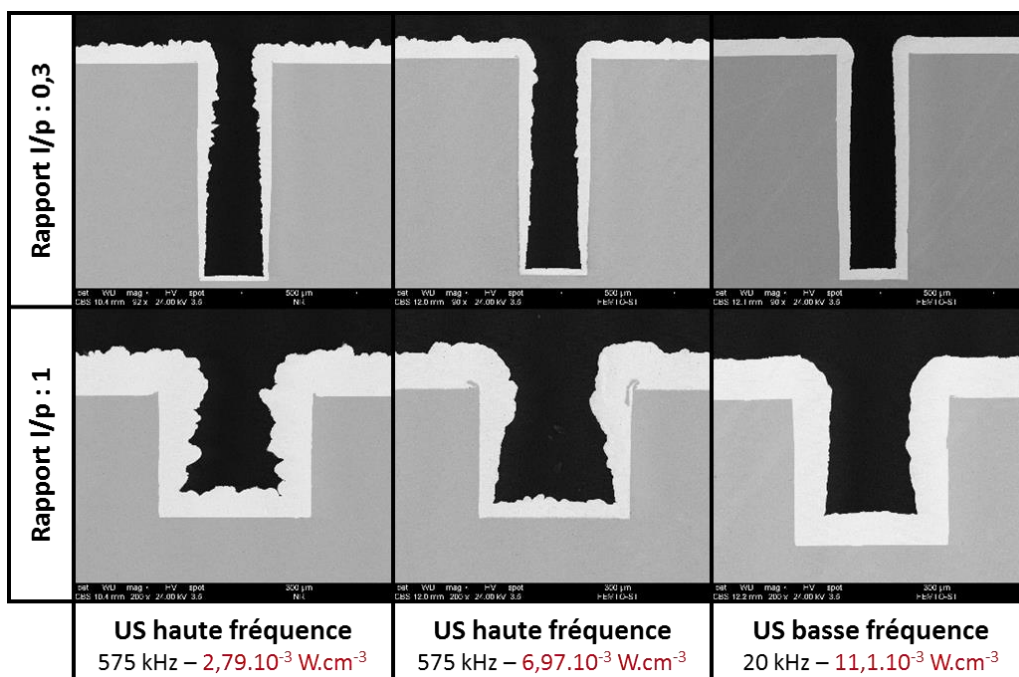


Figure 132 : Comparaison des vues de coupe obtenues avec les différentes configurations ultrasonores à différents rapport largeur/profondeur (largeur = 0,3 mm)

Cette amélioration de l'uniformité se retrouve dans les valeurs obtenues au niveau des indices d'homogénéité (Tableau 22). Le taux de variation de l'épaisseur est proche de 10% en présence d'ultrasons basse fréquence alors qu'il est toujours supérieur à 20% dans les autres

conditions. Ceci est confirmé par le tracé de $\Delta E_a/E_m$ et $\Delta E_q/E_m$ et fonction du rapport largeur/profondeur (Figure 133). L'échelle des graphiques a été volontairement gardée identique aux précédents, de façon à bien souligner les différences. Les indices sont ici relativement faibles et varient très peu en fonction des dimensions des rainures.

Pour les revêtements obtenus en présence d'ultrasons haute fréquence, le taux de variation est proche, bien que légèrement supérieur, à celui obtenu avec une agitation mécanique par circulation externe.

Largeur	Profondeur	Largeur/profondeur	Haute fréquence				Basse fréquence	
			Faible puissance		Forte puissance		$\Delta E_a/E_m$	$\Delta E_q/E_m$
			$\Delta E_a/E_m$	$\Delta E_q/E_m$	$\Delta E_a/E_m$	$\Delta E_q/E_m$	$\Delta E_a/E_m$	$\Delta E_q/E_m$
1 mm	3 mm	0,33	46,72%	42,40%	54,79%	43,19%	25,80%	20,09%
1 mm	2 mm	0,5	41,21%	43,08%	27,18%	24,97%	11,82%	11,35%
1 mm	1 mm	1	25,66%	30,43%	16,16%	24,58%	4,36%	5,81%
0,5 mm	2 mm	0,25	35,26%	37,94%	27,29%	29,78%	11,99%	12,29%
0,5 mm	1 mm	0,5	22,08%	29,05%	21,99%	30,89%	6,09%	8,08%
0,3 mm	1 mm	0,3	24,55%	34,03%	16,44%	24,77%	9,08%	12,60%
0,3 mm	0,3 mm	1	6,80%	12,90%	12,47%	22,56%	2,80%	5,57%
0,2 mm	0,3 mm	0,67	20,15%	33,21%	13,90%	25,32%	6,84%	13,43%
Valeurs moyennes			27,8%	32,9%	23,8%	28,3%	9,8%	11,2%

Tableau 22 : Valeurs des critères de dispersion en présence d'ultrasons

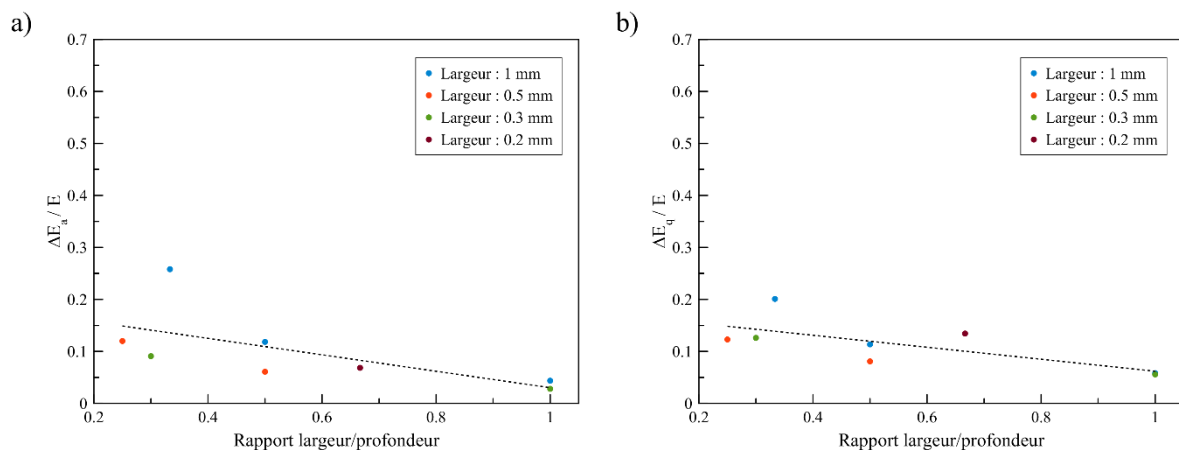


Figure 133 : Critères de dispersion des revêtements obtenus en présence d'ultrasons basse fréquence en fonction du rapport largeur/profondeur : a) indice de variation de l'épaisseur arithmétique ; b) indice de variation de l'épaisseur quadratique

Influence de la distance échantillon-transducteur

Les ultrasons basse fréquence se montrent donc les plus performants pour obtenir des revêtements d'épaisseur uniforme dans des formes relativement complexes. Cependant, la puissance des effets provoqués par ce type d'ultrasons est fortement dépendante de la distance échantillon-transducteur. Cette dernière partie s'intéresse à l'atténuation acoustique

lorsque les échantillons se trouvent dans une position plus éloignée (Figure 123, position 2). Cela permettra de confirmer la portée effective des systèmes ultrasonores.

La Figure 134 montre une comparaison des indices d'homogénéité moyens obtenus, pour toutes les conditions hydrodynamiques, lorsque l'échantillon est placé plus ou moins loin du transducteur/sonde ultrasonore. Les deux indices varient de façon similaire et deux tendances peuvent être observées :

- Dans le cas d'une sonication haute fréquence, l'augmentation de la distance entre l'échantillon et le transducteur entraîne une légère diminution de la dispersion en épaisseur.
- Lors de l'utilisation des ultrasons basse fréquence, l'effet inverse est observé, avec une relativement franche augmentation des valeurs de $\Delta E_{a/q}/E_m$.

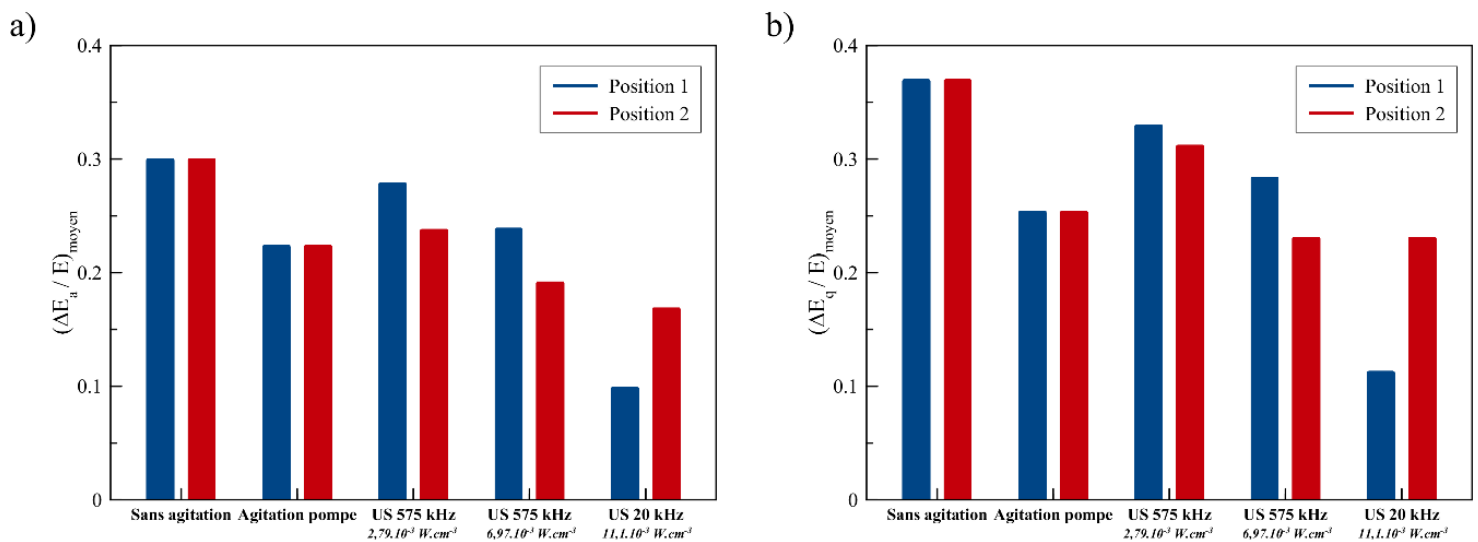


Figure 134 : Critère de dispersion des revêtements obtenus pour les différentes conditions hydrodynamiques et pour plusieurs positions de l'échantillon: a) différence d'épaisseur arithmétique moyenne ; b) différence d'épaisseur quadratique moyenne

La légère diminution de la dispersion en épaisseur avec l'éloignement par rapport au transducteur haute fréquence peut être expliquée par le fait que l'activité cavitationnelle sur une surface proche du transducteur est quasiment nulle et augmente avec l'éloignement (dans une certaine mesure) ⁸⁸.

A basse fréquence, la majeure partie de l'amortissement de l'onde est due à la présence du cône de bulle de cavitation, qui constitue un obstacle à sa propagation. La vitesse du flux convectif diminue alors très rapidement ¹³⁰. Toute l'énergie est concentrée dans le nuage de bulle, il y a une nette amélioration de l'uniformité lorsque le substrat se trouve dans le cône et une diminution au-delà. L'augmentation de l'homogénéité du revêtement est attribuée à une activité cavitationnelle plus concentrée, générant localement un brassage mécanique

important. Toutefois, malgré la distance, les revêtements obtenus dans cette condition présentent une répartition de l'épaisseur comparable (voir légèrement supérieure) à celle obtenue en présence d'agitation mécanique ou lors de l'utilisation d'ultrasons haute fréquence de forte puissance.

III. Conclusion

L'électrodéposition sur des substrats présentant des formes complexes a toujours suscité des problèmes d'homogénéité. La difficulté de garantir une épaisseur constante en tous points de la pièce nécessite d'imposer une épaisseur de dépôt minimale, ce qui entraîne par conséquent des risques de surépaisseurs. Ces surépaisseurs sont à l'origine d'une perte de matière considérable, qui est très dommageable dans le cas des métaux précieux (argent, or, platine, ruthénium...).

L'étude de la répartition de l'épaisseur au sein d'un corps creux, représenté ici par une rainure, a permis de mettre en avant l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'uniformité des revêtements. L'absence totale d'agitation constitue évidemment la pire conjoncture, lorsque l'approvisionnement en espèce électroactives à l'intérieur des cavités est inexistant. Le revêtement obtenu dans cette condition présente une épaisseur très forte en surface, avec un maximum au niveau des arêtes vives dû aux effets de bord, et une épaisseur quasi-nulle au fond de la rainure.

Cet effet est fortement atténué en se plaçant dans des conditions de convection forcée. L'approvisionnement en espèces à l'intérieur de la rainure devient suffisant et l'uniformité en épaisseur s'en trouve améliorée. La meilleure répartition est obtenue lors de l'utilisation des ultrasons basse fréquence, lorsque le cône de bulle se trouve focalisé à la surface de l'échantillon. L'agitation est alors maximale à la surface de la pièce et à l'intérieur des rainures.

Un intérêt particulier a été accordé à l'effet du changement d'échelle en se plaçant dans une cuve de plus grand volume et en utilisant des substrats de plus grandes dimensions. L'utilisation de rainures de dimensions différentes ne rend pas la comparaison aisée mais il semble que l'uniformité en épaisseur ne soit pas affectée outre mesure par ce changement d'échelle.

Le rapport largeur/profondeur a d'ailleurs un impact significatif sur la distribution du revêtement à l'intérieur de la rainure. La diminution de ce rapport entraîne nécessairement une augmentation de la dispersion de l'épaisseur. Ceci est d'autant plus marqué lorsque les rainures sont de grandes dimensions.

Chapitre III: L'alliage d'argent-étain

Le troisième chapitre est consacré à l'électrodéposition des revêtements d'alliage argent-étain, en se plaçant dans les différentes conditions hydrodynamiques définies dans le Chapitre I (Paragraphe I.2). La première partie de ce chapitre se rapporte aux différentes étapes ayant mené à la formulation d'un électrolyte d'argent-étain stable et permettant d'obtenir des revêtements dont la composition en chacun des éléments varie dans une très large gamme (15 à 100% en argent). Les électrolytes, tout comme les revêtements produits, ont ensuite été caractérisés par des méthodes électrochimiques. Pour clore le chapitre, des revêtements d'argent-étain ont été réalisés pour différentes conditions hydrodynamiques, en utilisant plusieurs électrolytes de rapports de complexation variables. Ils ont ensuite été caractérisés en termes d'aspect, de composition et de microstructure.

I. Formulation de l'électrolyte

L'électrolyte d'argent étain est une formulation dérivée de celle de Kubota et Sato ^{8,35}. Il a été formulé de manière à obtenir un co-dépôt d'argent-étain dont les proportions en chaque élément varient le plus largement possible sur la gamme de densité de courant étudiée.

L'ion argent se trouve ici complexé par des ligands cyanures. En accord avec les domaines de prédominance des différents complexes cyanurés ⁴², les deux formes complexes $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ doivent donc coexister. L'ion étain se trouve lui complexé par l'ion pyrophosphate. La constante de complexation de l'argent étant ici très supérieure à celle de l'étain ($K_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} \approx 10^{21}$ et $K_{\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)^{6-}} \approx 10^{16}$, il n'y a pas d'informations dans la littérature concernant la complexation de l'étain par le cyanure et de l'argent par le pyrophosphate ^{42,45,59,61}), des essais préliminaires ont montré que la concentration en étain dans l'électrolyte doit être 12 fois supérieure à celle de l'argent pour permettre la codéposition des deux métaux dans des proportions variables.

I.1. Complexation de l'étain par le pyrophosphate

De façon à déterminer l'influence du rapport de complexation $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}]$, la proportion de pyrophosphate a été ajustée pour obtenir des ratios compris entre 1/0 (sans complexant) et 1/20. L'aspect des solutions d'étain obtenues à partir de ces complexes est présenté en Figure 135.

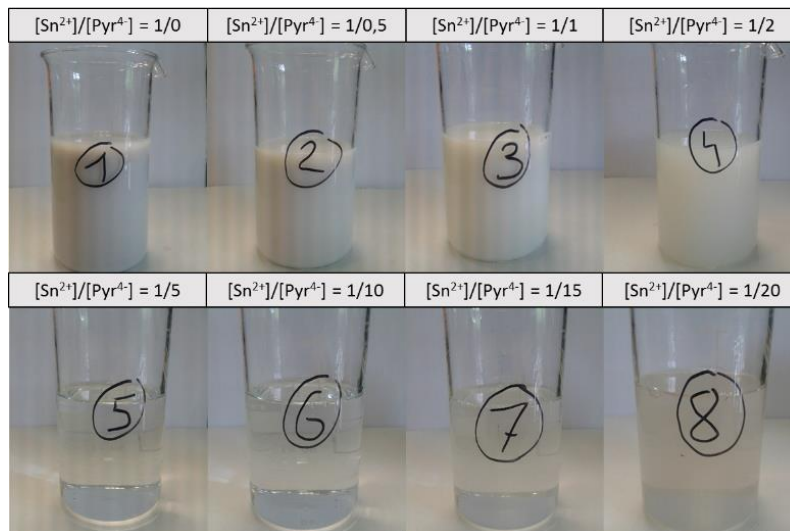


Figure 135: Influence du rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}]$ sur la stabilité des solutions d'étain

En absence de complexant, compte tenu du pH relativement basique du milieu (9), l'étain précipite facilement sous forme d'hydroxydes $Sn(OH)_2$. L'ajout progressif de pyrophosphate de potassium permet la mise en solution d'une partie des ions étain. A partir d'un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}]$ égal à 1/2, la solution n'est plus sujette à précipitation. La stabilité de la solution pour ce rapport de complexation permet d'identifier le complexe d'étain comme étant la molécule $Sn(P_2O_7)_2^{6-}$. L'existence de ce complexe se manifeste par un pic à 203 nm sur le spectre d'absorbance des solutions (Figure 136). Toutefois, le fait que la solution reste trouble suggère que la complexation de l'étain n'est pas totale, ce qui peut être mis en relation avec des proportions d'étain et de pyrophosphate tout justes stœchiométriques. Il est dès lors possible qu'une infime partie de l'étain se trouve encore sous sa forme libre ($K_{Sn(P_2O_7)_2^{6-}} = 10^{16,27}$)⁵⁹.

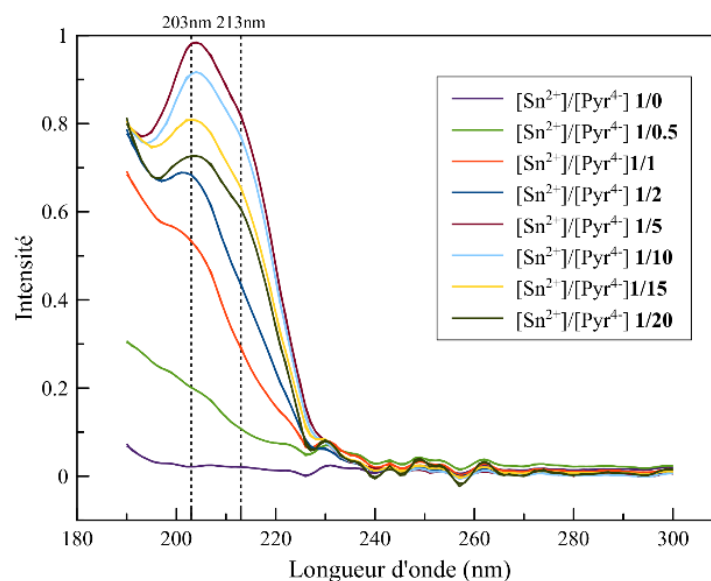


Figure 136: Spectre d'absorbance des solutions de pyrophosphate d'étain

Pour des concentrations plus élevées en pyrophosphate, la complexation est totale et la solution devient limpide. L'apparition d'un second pic (213 nm) laisse supposer un second complexe, qui peut être éventuellement associé à la molécule $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_3^{10-}$ car elle apparaît pour des rapports de complexation compris entre 1/2 et 1/5 ⁶¹. Au-delà d'un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}]$ de 1/15, la solution devient jaunâtre et visqueuse. En parallèle, l'absorbance de la solution diminue, ce qui pourrait correspondre à la disparition des formes complexes précédentes au profit d'une nouvelle espèce. L'augmentation de la viscosité de la solution semble concorder avec l'apparition d'oligomères d'étain-pyrophosphate tels que le dimère $[\text{Sn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$ ⁶².

Au vu de l'aspect des solutions et de leurs spectres d'absorbance, le rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}]$ le plus intéressant semble se situer à 1/5. En dessous de ce ratio, la complexation n'est pas totale et au-delà, la viscosité de la solution devient importante (constatation visuelle), ce qui rend l'agitation de l'électrolyte plus difficile. C'est pourquoi dans la suite de ces travaux, le **rapport 1/5** sera considéré comme le **rapport optimal**.

1.2. Influence des ions cyanures sur la complexation de l'étain

Le complexe d'étain ayant vocation à être mis en présence des complexes $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ et de cyanure libre, il existera une compétition de complexation entre le pyrophosphate et le cyanure. Il convient donc de s'assurer que l'affinité de l'étain avec le cyanure n'est pas plus forte que celle qu'il a avec le pyrophosphate. A partir d'une solution de rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}]$ optimal, la concentration en cyanure a été progressivement augmentée de façon à faire varier le rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{CN}^-]$ entre 1/0 et 1/10. La Figure 137 montre l'aspect des solutions obtenues après un temps de repos de 7 jours. Pour des teneurs en cyanure cinq fois plus élevées qu'en ion étain, une teinte jaune-orangée apparaît, signe de la formation d'un nouveau complexe.

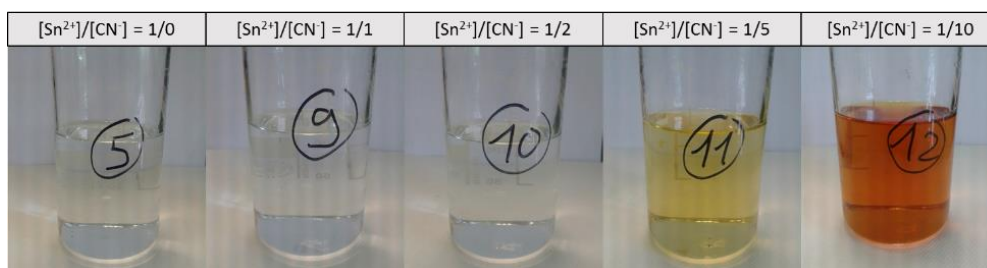


Figure 137 : Influence du rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{CN}^-]$ sur la stabilité des solutions d'étain

En s'intéressant aux spectres d'absorbance de ces solutions, on constate qu'il n'y a aucun changement notable dans la gamme 190-300 nm (Figure 138). La différence est beaucoup plus visible dans la gamme 300-500 nm, où le spectre présente une élévation marquée de

l'absorbance sur tout le domaine à partir d'un rapport de 1/5, signifiant ainsi que l'étain a formé un nouveau complexe avec le cyanure.

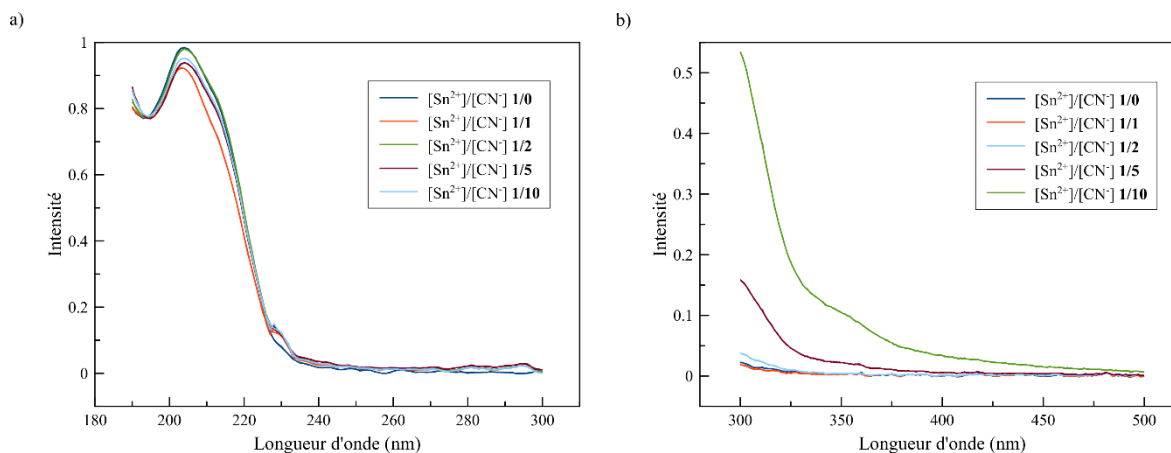


Figure 138 : Spectre d'absorbance des solutions de pyrophosphate d'étain en présence de cyanure libre

L'étain possède une affinité avec le cyanure dont il faudra tenir compte lors de la mise en solution simultanée des complexes d'argent et d'étain. C'est pourquoi la teneur en cyanure libre de l'électrolyte sera maintenue à une concentration relativement faible, suffisante à la bonne complexation des ions argent, mais assez faible pour ne pas interférer avec les ions étain. La formulation finale de l'électrolyte a été présentée dans la Partie B, Chapitre I:II.2. Le rapport $[Sn^{2+}]/[CN^-]$ dans l'électrolyte est seulement de 3/1, ce qui minimise grandement l'influence des ions cyanures.

II. Comportement électrochimique

L'étude du comportement électrochimique du bain d'étain a été réalisée en s'intéressant à chaque complexe métallique pris séparément puis en présence des deux parties constitutives de l'électrolyte.

II.1. Etude du complexe d'argent

II.1.a. Etude des phénomènes électrochimiques

La voltammétrie cyclique de la partie de l'électrolyte contenant le complexe d'argent montre l'existence de différents phénomènes (Figure 139). Dans la partie cathodique tout d'abord, il y a apparition de deux pics à -760 et -1030 mV, correspondant à la réduction de $Ag(CN)_2^-$ et $Ag(CN)_3^{2-}$ (cf électrochimie du bain d'argent en partie C, chapitre I, paragraphe I.1.b). Puis il y a réduction du solvant à partir de -1200 mV.

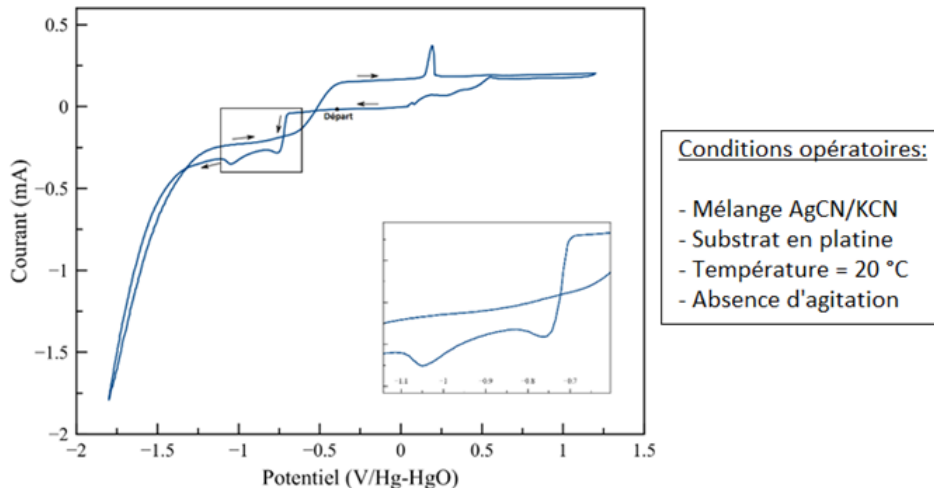


Figure 139 : Voltammétrie cyclique du complexe d'argent pour différents balayages cathodiques

Dans la partie anodique, il y a oxydation du revêtement d'argent précédemment formé dès -470 mV. Alors que la dissolution du revêtement n'est pas complète, il y a apparition d'un pic anodique à +180 mV. Krastev¹⁴⁵ attribue l'existence de ce pic à la formation d'un oxyde et à la passivation de l'électrode lors de la dissolution du revêtement. En effet, ce pic est intimement lié à la présence d'un revêtement d'argent lors du balayage anodique. En cas d'absence de ce dernier, le pic n'apparaît pas. Le courant de dissolution très faible est d'ailleurs en parfait accord avec l'existence d'une couche passive.

II.1.b. Etude des revêtements obtenus par chronoampérométrie

Pour visualiser l'effet de chacun des différents phénomènes cathodiques précédemment cités, plusieurs revêtements d'argent ont été réalisés par chronoampérométrie à des potentiels fixes et pour une charge de 1 coulomb.

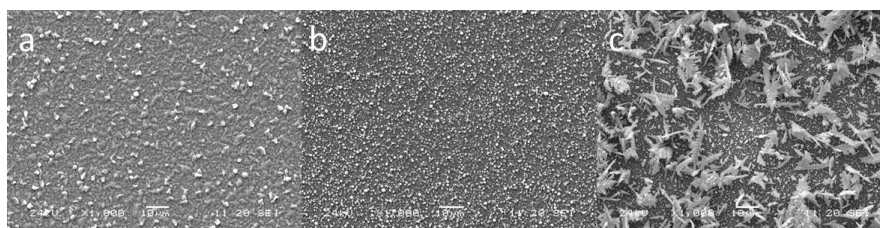


Figure 140 : Morphologies des revêtements d'argent obtenus par chronoampérométrie : a) -760 mV ; b) -1030 mV ; c) -1800 mV (grossissement x1000)

La microstructure des revêtements d'argent élaborés à des potentiels de -760 et -1030 mV est compacte et présente des amorces d'aiguilles (Figure 140). Cela correspond aux microstructures rencontrées précédemment pour les revêtements d'argent réalisés dans la partie C, Chapitre I. Le rendement cathodique est de 100% pour ces deux revêtements. La microstructure dendritique obtenue pour un potentiel de -1800 mV est similaire à celle déjà

observée avec l'électrolyte d'argent. Le rendement cathodique est alors égal à 27% car le dégagement de dihydrogène devient important.

II.2. Etude du complexe d'étain

Les voltammétries cycliques des solutions d'étain de rapport de complexation $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}]$ égaux à 1/2, 1/5 et 1/10 sont présentées en Figure 141. La partie cathodique a été réalisée avant la partie anodique. Pour un rapport de complexation de 1/2, la courbe présente deux pics de réduction à -960mV et -1100 mV. Pour les rapports de concentration supérieurs, lorsque la complexation est totale, il existe seulement un pic à -1100 mV. Ce pic cathodique correspond à la réduction de l'étain à partir du complexe $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$.

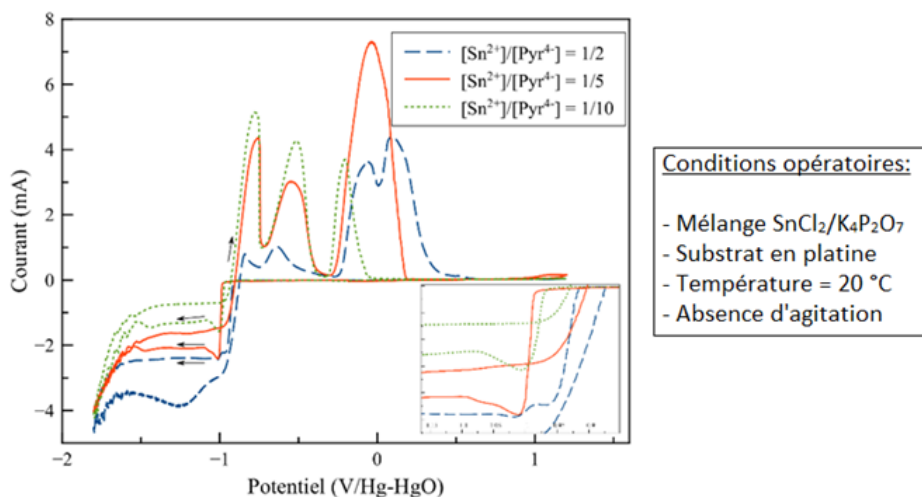


Figure 141 : Voltammétries cycliques des solutions d'étain ($v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Lorsque la concentration en pyrophosphate est seulement deux fois celle de l'étain, la complexation est incomplète et une partie de l'étain se trouve sous sa forme libre. Dans ce cas, le premier pic cathodique situé à -960 mV correspond probablement à la réduction de l'étain complexé, et le suivant à celui de l'étain libre (ou non complexé). Le décalage du potentiel de réduction du complexe d'étain vers une valeur inférieure pour un rapport 1/2 rend compte d'une moins bonne complexation de l'étain dans cet électrolyte.

La partie anodique des courbes est relativement compliquée avec apparition de pas moins de quatre pics d'oxydation. Ces différents pics sont tous relatifs à l'oxydation des revêtements car aucun de ces pics n'apparaît lorsque la voltammétrie est réalisée en sens inverse (balayage anodique avant le balayage cathodique). Ces pics ne sont pas clairement identifiables et seront étudiés dans la suite de cette étude électrochimique.

L'analyse approfondie de la partie cathodique a été réalisée en faisant varier la vitesse de balayage. Un balayage rapide permet de mettre en évidence des mécanismes de type chimie-électrochimie ¹⁶³. La réponse électrochimique se présente dans ce cas sous la forme d'un pic car le système est limité par la réaction de décomplexation de $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$. Au contraire, lorsque la vitesse de balayage diminue, cette étape n'est plus limitante. Le système est alors limité par la diffusion des espèces et le signal électrochimique prend la forme d'un plateau.

La Figure 142 présente les réponses électrochimiques des électrolytes de pyrophosphate d'étain à divers ratios de complexation. Pour le rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}]$ le plus faible (Figure 142a), il y a présence d'un pic à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, signifiant que la réaction de réduction est limitée par la décomplexation de l'étain. Ce pic existe toujours lorsque la vitesse diminue à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ mais disparaît en faveur d'un plateau dès $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, indiquant que la réaction passe dès lors sous contrôle de diffusion. Le pic de complexation se déplace vers des potentiels plus négatifs lorsque la quantité de complexant augmente, signifiant ainsi que le complexe d'étain devient plus stable. Pour un rapport de complexation 1/10, son potentiel redevient plus positif, ce qui pourrait indiquer un changement de la nature du complexe et correspondre à la formation du dimère $\text{Sn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{4-}$ ⁶².

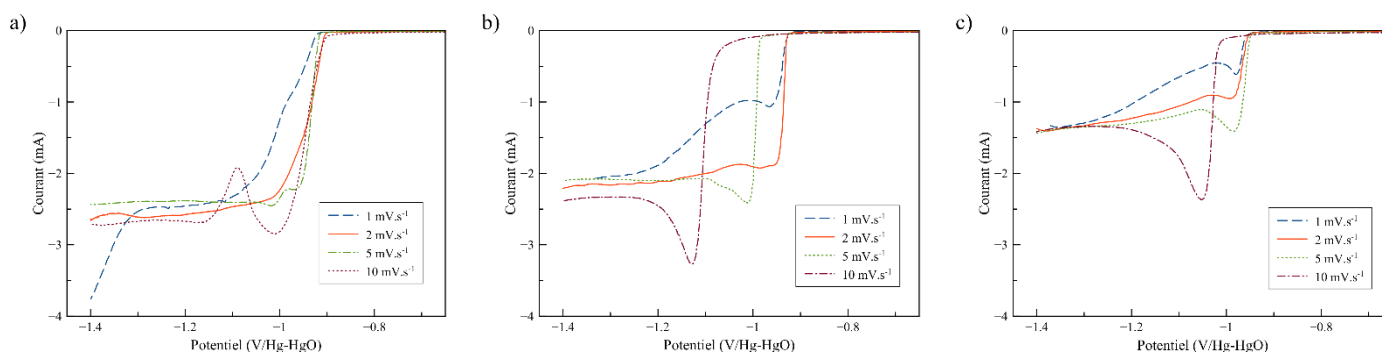


Figure 142 : Voltammétrie linéaire de réduction du complexe d'étain : a) rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/2$; b) rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$; c) rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/10$

Pour des ratios de complexation supérieurs (Figure 142b et c) le signal électrochimique apparaît sous la forme d'un pic quelle que soit la vitesse de balayage. Cette réponse indique que la décomplexation de l'étain est plus difficile du fait des fortes concentrations en pyrophosphate. Dans ces conditions, l'étain disponible pour la réduction est libéré au fur et à mesure. On peut également noter la présence d'une forte surtension pour les courbes réalisées à une vitesse de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, qui peut être attribuée à l'adsorption du pyrophosphate libre sur l'électrode, réduisant ainsi le nombre de sites disponibles pour la réduction. Ces deux phénomènes permettent d'expliquer la diminution du courant de réduction observée sur la Figure 141, lorsque la teneur en pyrophosphate augmente.

II.2.a. Rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$

Des revêtements ont été réalisés à différents potentiels par chronoampérométrie (charge de 1 C) pour un rapport de complexation partielle. Cette charge électrique correspond à une épaisseur d'environ 4,5 μm en considérant un rendement cathodique égal à 100% et une composition d'alliage de 50/50. Le revêtement réalisé à -1100 mV a une microstructure relativement fine (Figure 143a). Ce n'est pas le cas des revêtements réalisés sous des potentiels de -1400 et -1800 mV qui forment de longues dendrites ramifiées peu adhérentes (Figure 143b et c).

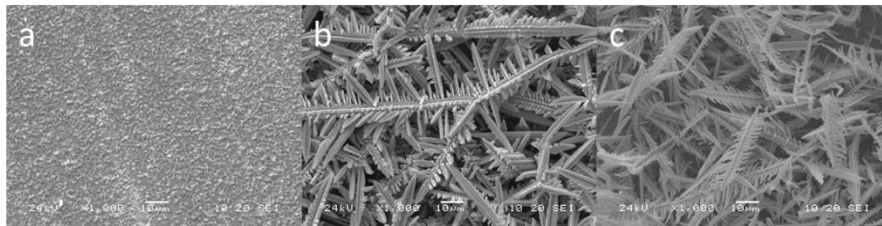


Figure 143 : Morphologies des revêtements d'étain (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$) obtenus par chronoampérométrie : a) -1100 mV ; b) -1400 mV ; c) -1800 mV (grossissement x1000)

La dissolution électrochimique de ces revêtements laisse apparaître deux pics d'oxydation (Figure 144). Le premier pic débute à environ -750 mV avec un maximum à -620 mV et le second débute à environ -330 mV sans que l'on puisse clairement identifier son maximum. La taille des pics étant dépendante de la quantité de matière à dissoudre, le maximum peut être atteint à des potentiels différents selon les revêtements. On constate que pour un revêtement compact ($E_d = -1100$ mV), le premier pic est quasiment inexistant tandis que le second est très important. Le phénomène inverse est observé pour les revêtements dendritiques.

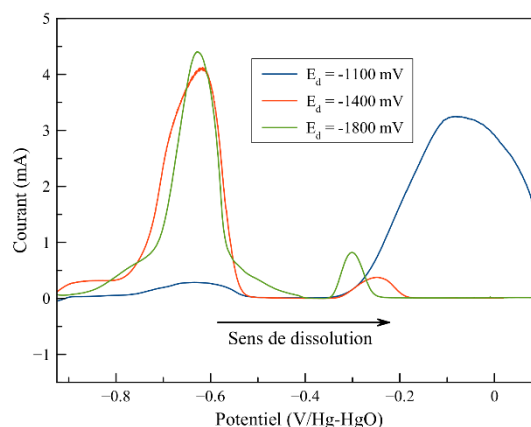


Figure 144 : Dissolution anodique des revêtements d'étain obtenus à partir d'un électrolyte de rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$ ($v = 1$ mV.s⁻¹)

Cela laisse supposer que le premier pic correspond à la dissolution des dendrites, qui correspond à une microstructure poreuse et peu adhérente, aux propriétés médiocres, alors que le second pic situé à des potentiels plus positifs correspondrait à la dissolution d'une structure compacte plus résistante ¹⁴⁶. La dissolution partielle d'un revêtement dendritique a été réalisée pour étayer cette hypothèse (Figure 145). Après le premier pic d'oxydation, la structure dendritique initiale a complètement disparu au profit d'une microstructure compacte. Cette couche compacte est relativement fine et laisse entrevoir le substrat par endroit. Le revêtement est complètement dissous après le second pic anodique.

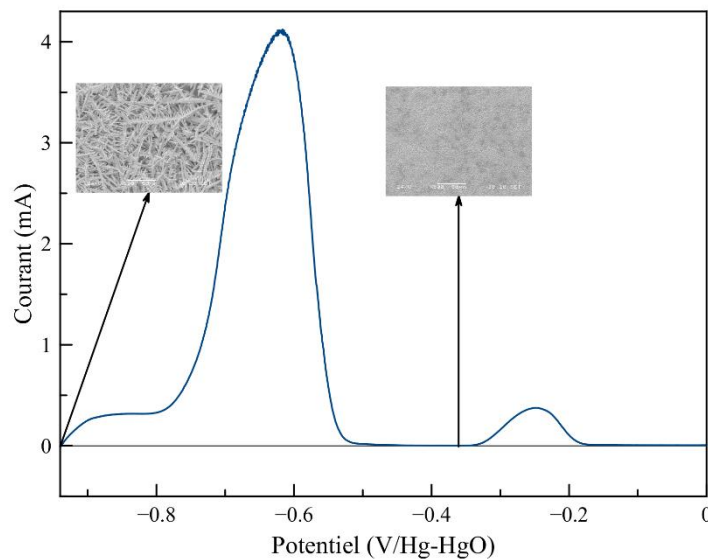


Figure 145 : Dissolution partielle d'un revêtement d'étain obtenu à -1400 mV (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$, grossissement $\times 500$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

II.2.b. Rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/5$

La même démarche a été effectuée pour un rapport de complexation 1/5. Les revêtements réalisés à des potentiels de -1100 et -1400 mV possèdent une microstructure compacte très semblable à celle obtenue précédemment bien que plus grossière (Figure 146a et b). Pour un potentiel de -1800 mV, on retrouve également une structure dendritique qui présente toutefois une adhérence supérieure à celle des revêtements réalisés à un rapport de complexation $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$.

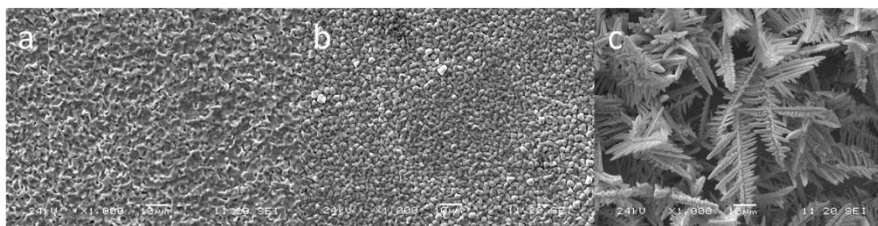


Figure 146 : Morphologies des revêtements d'étain (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/5$) obtenus par chronoampérométrie : a) -1100 mV ; b) -1400 mV ; c) -1800 mV (grossissement $\times 1000$)

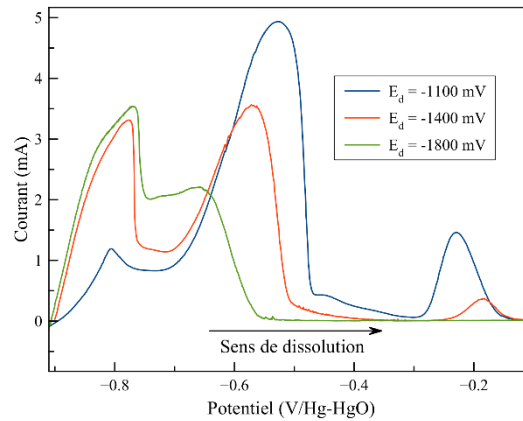


Figure 147 : Dissolution anodique des revêtements d'étain obtenus à partir d'un électrolyte de rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4] = 1/5$ ($v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

La dissolution électrochimique de ces revêtements est présentée en Figure 147. Trois pics apparaissent pour des potentiels initiaux d'environ -900, -750 et -330 mV, les deux derniers pics se situant aux mêmes potentiels que ceux observés précédemment. Pour le revêtement dendritique, seuls les pics de plus faibles potentiels apparaissent, tandis que pour les revêtements réalisés à des potentiels de moins en moins négatifs, l'intensité relative du premier pic diminue progressivement au profit des deux autres.

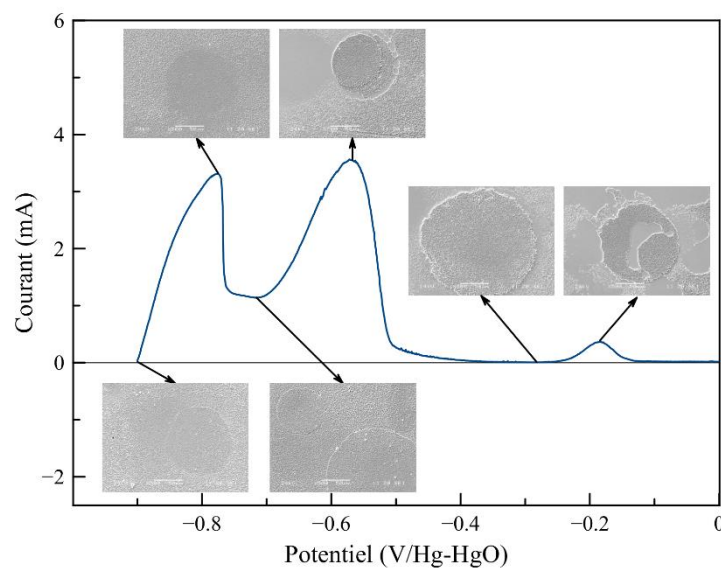


Figure 148 : Dissolution partielle d'un revêtement d'étain obtenu à -1400 mV (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4] = 1/5$, grossissement $\times 500$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

La dissolution partielle du revêtement réalisé à -1400 mV est présentée sur la Figure 148. Au cours de la dissolution, des formes circulaires, sortes de disques d'étain de 50 à 500 μm de diamètre, apparaissent petit à petit avec une microstructure légèrement plus compacte que celle du reste du revêtement. La dissolution du revêtement débute à la frontière entre ces cercles et la matrice qui les entoure, puis se propage dans toutes les directions en laissant les

cercles inattaqués. Les « disques » sont finalement dissous au niveau du dernier pic d'oxydation lorsque le reste du revêtement a quasiment disparu.

II.2.c. Rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/10$

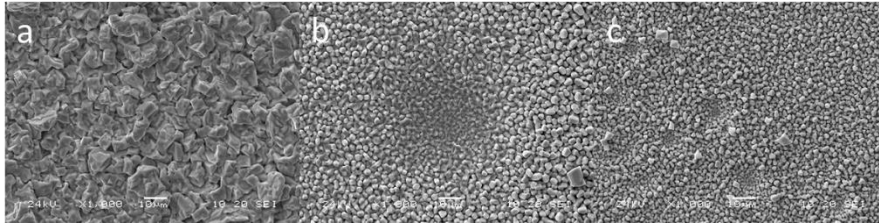


Figure 149 : Morphologies des revêtements d'étain (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/10$) obtenus par chronoampérométrie : a) -1100 mV ; b) -1400 mV ; c) -1800 mV (grossissement x1000)

La microstructure des revêtements réalisés pour un rapport de complexation 1/10 est présentée sur la Figure 149. L'augmentation du rapport de concentration $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}]$ influence la structure des revêtements de deux manières. Premièrement, à potentiel identique, les microstructures sont plus grossières lorsque la concentration en pyrophosphate se fait plus grande, comme en témoignent les microstructures des revêtements réalisés à -1100 mV (Figure 143a : rapport 1/2 ; Figure 146a : 1/5 ; Figure 149a : 1/10). Deuxièmement, la microstructure dendritique est progressivement repoussée vers des potentiels plus négatifs. Alors qu'elle apparaissait à -1400 mV pour un rapport de complexation 1/2, son apparition s'est décalée à un potentiel de -1800 mV pour le rapport 1/5 et n'est plus visible du tout dans cette gamme de potentiel pour un rapport 1/10.

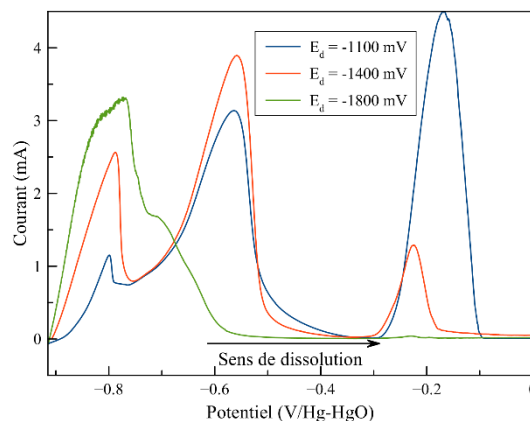


Figure 150 : Dissolution anodique des revêtements d'étain obtenus à partir d'un électrolyte de rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/10$ ($v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

La dissolution des revêtements laisse une fois encore apparaître trois pics et le comportement des revêtements semble être le même que pour le rapport de complexation précédent (Figure 150). A savoir que plus le revêtement est compact, et plus le premier pic diminue au profit du troisième. Un pic de dissolution apparaissant à un potentiel élevé témoigne d'une

organisation microscopique plus résistante à l'oxydation ¹⁴⁶. Le fait que la dissolution des revêtements compacts se déroule majoritairement à des potentiels plus élevés que les dépôts plus poreux s'inscrit dans cette logique.

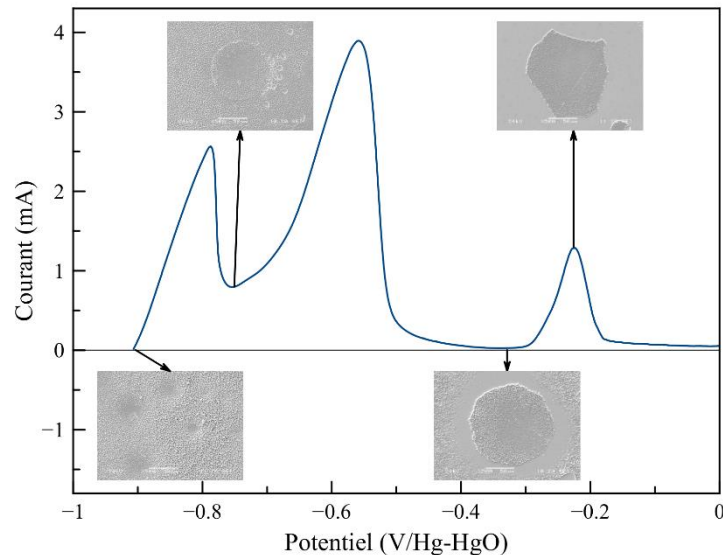


Figure 151 : Dissolution partielle d'un revêtement d'étain obtenu à -1400 mV (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/10$, grossissement $\times 500$, $v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

La dissolution partielle du revêtement réalisé à -1400 mV aboutit au même comportement que précédemment. Il y a d'abord dissolution préférentielle de la matrice entourant les « disques » d'étain plus compacts, avant qu'ils soient à leur tour attaqués au niveau du dernier pic d'oxydation (Figure 151).

II.3. Etude du système complet

Les deux parties de l'électrolyte sont maintenant mélangées et les réponses électrochimiques correspondantes sont présentées dans la Figure 152.

On note la présence de plusieurs pics de réduction. Le premier à apparaître correspond à la réduction de l'argent à partir du complexe $Ag(CN)_2^-$. Il se décale vers des potentiels plus négatifs à mesure que la concentration en pyrophosphate de l'électrolyte augmente. Il se situe à -800 mV pour un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$ puis à -890 et -915 mV pour des rapports 1/5 et 1/10. Ce décalage peut s'expliquer par l'augmentation de la teneur en pyrophosphate qui déplace l'équilibre de complexation de l'argent.

Le deuxième pic qui apparaît se situe à -960 mV quelle que soit la concentration en pyrophosphate de l'électrolyte. Ce pic correspond probablement à la réduction d'un alliage

d'argent étain ³⁶. En effet le pic se situe environ au même potentiel que celui de la réduction de l'étain à partir de $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ et de la réduction de l'argent à partir de $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$. La présence du pyrophosphate favoriserait la codéposition de l'argent et de l'étain en rapprochant les différents potentiels de réduction des espèces.

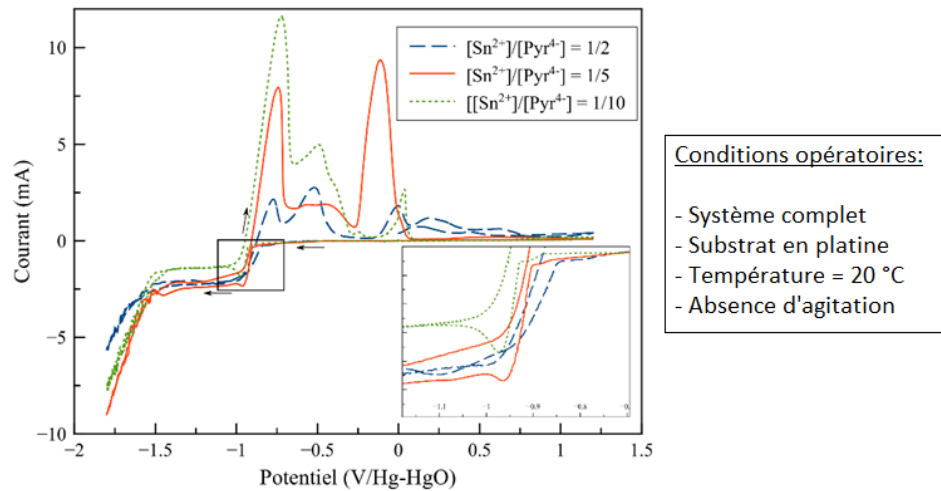


Figure 152 : Voltammétrie cyclique des solutions d'argent-étain ($v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Il y a présence d'un troisième pic à -1100 mV pour le rapport de complexation $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/2$ et dans une moindre mesure pour le rapport 1/5. Ce pic n'existe pas pour la plus haute teneur en pyrophosphate. Ceci pourrait correspondre à la réduction de l'étain seul à partir de l'étain libre.

La partie anodique présente toujours de nombreux pics d'oxydation qui seront étudiés plus en détails par la suite.

On reproduit l'étude précédente sur le complexe d'étain $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ (cf Chapitre III:II.2), en présence cette fois des complexes d'argent et de cyanure libre. En faisant varier la vitesse de balayage, on s'intéresse à la réponse électrochimique caractéristique des phénomènes de décomplexation et de diffusion (pic ou plateau).

Les courbes sont plus difficiles à interpréter en regard de la complexité à dissocier parfaitement les phénomènes de réduction de l'argent et de l'étain (Figure 153). On remarque toutefois que les réponses électrochimiques pour les rapports de complexation 1/2 et 1/10 restent inchangées par rapport à l'étude du complexe d'étain seul (Figure 148a et c). L'étain est toujours facilement dissociable à un ratio 1/2 alors qu'il est fortement complexé à un ratio 1/10. Pour un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$ en revanche, le pic rencontré précédemment à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ s'est transformé en plateau. Cela semble indiquer que le complexe $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ a été fragilisé par la présence du cyanure libre.

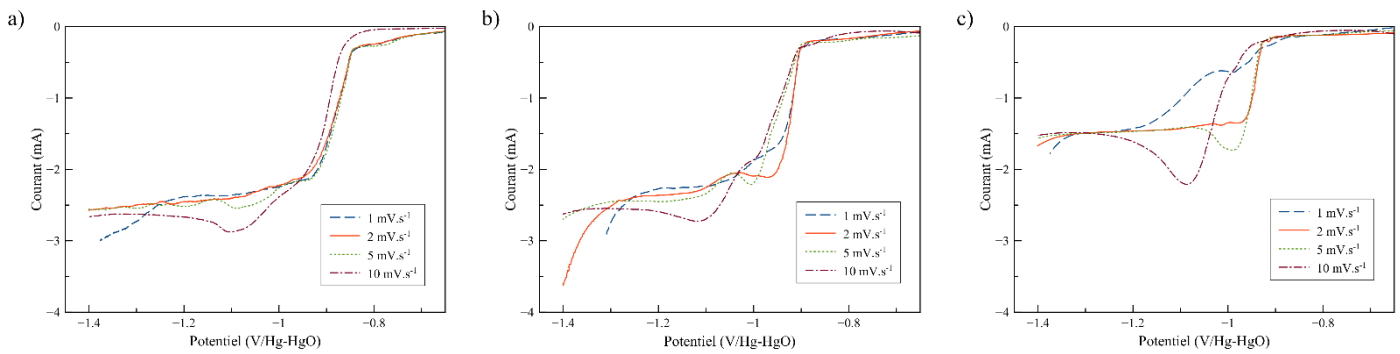


Figure 153 : Voltammétrie linéaire de réduction des complexes d'étain et d'argent : a) rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$; b) rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/5$; c) rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/10$

II.3.a. Rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$

La microstructure des revêtements réalisés avec un électrolyte d'argent-étain présentant un rapport de sous-complexation 1/2 est présentée dans la Figure 154 (charge de 1 C soit environ $4,5 \mu\text{m}$ pour un rendement cathodique de 100% et une composition d'alliage de 50/50). Le revêtement réalisé à un potentiel de -915 mV présente une microstructure en lamelles, très fine, qui n'est pas comparable avec celles obtenues lors de l'électrodéposition de l'argent ou de l'étain seuls. Ce revêtement est constitué d'argent et d'étain en proportion identique (51% Ag / 49% Sn). On retrouve cette microstructure à un potentiel de dépôt plus élevé de -1000 mV . Elle est toutefois beaucoup plus grossière et présente une teneur en argent inférieure (35% Ag). Enfin, lorsque le revêtement est réalisé à un potentiel de -1400 mV , il présente une morphologie dendritique très peu ramifiée associée à une forte teneur en étain (90% Sn).

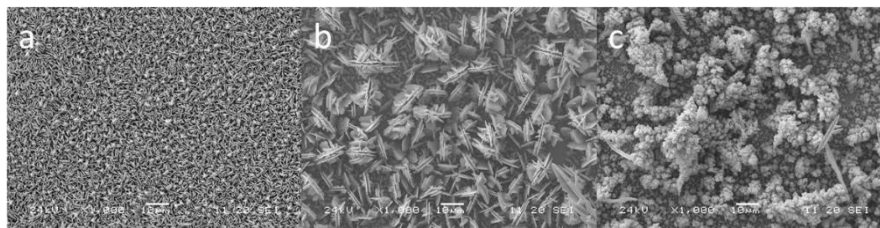


Figure 154 : Morphologies des revêtements d'argent-étain (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$) obtenus par chronoampérométrie : a) -915 mV ; b) -1000 mV ; c) -1400 mV (grossissement $\times 1000$)

La dissolution de ces revêtements est présentée sur la Figure 155a. Pour tous les revêtements, il y a présence de trois pics de dissolution d'intensités variables et de potentiels relativement élevés. Les deux premiers pics sont les plus importants pour le revêtement élaboré au potentiel le plus négatif, tandis que c'est le dernier pic qui présente la plus grande taille pour le revêtement obtenu à -915 mV .

La dissolution partielle de ce revêtement permet de mettre en avant un phénomène singulier (Figure 155b). La structure en lamelle se dissout préférentiellement et laisse apparaître des structures filamenteuses ressemblant à des whiskers^{33,34} et présentant étonnamment une

teneur en argent supérieure au reste du revêtement. A la fin du balayage cathodique, les revêtements ne sont toutefois pas complètement dissous : il reste sur le substrat une couche résiduelle très adhérente et résistante aux acides forts. Cela se traduit d'ailleurs par des courants de dissolution relativement faibles. Les revêtements réalisés dans ces conditions semblent être particulièrement « nobles », eu égard aux potentiels de dissolution particulièrement élevés et à leur résistance chimique.

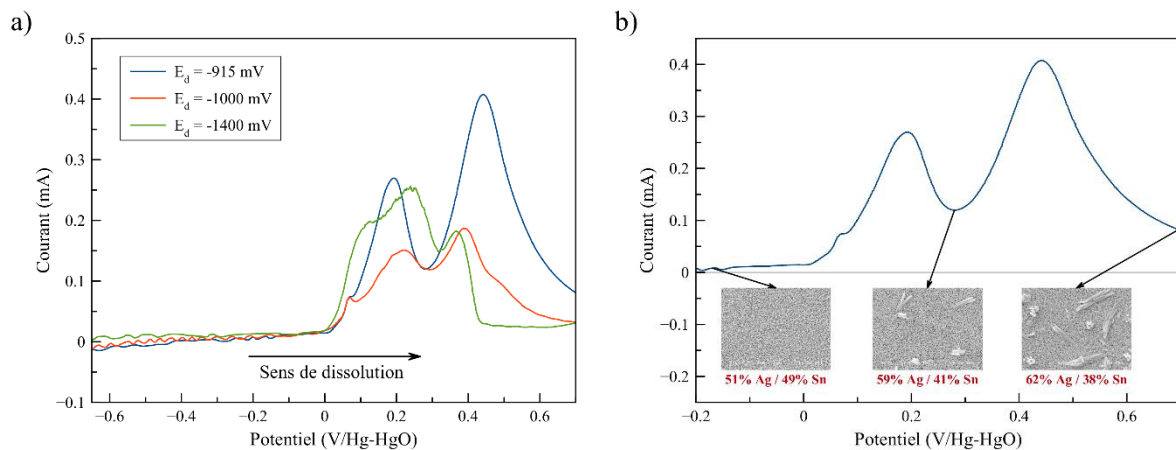


Figure 155: a) Dissolution anodique des revêtements d'argent-étain obtenus à partir d'un électrolyte de rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$; b) dissolution partielle du revêtement obtenu à -915 mV (grossissement $\times 1000$, $v=1$ mV.s $^{-1}$)

II.3.b. Rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/5$

Pour un rapport de complexation optimal 1/5, les microstructures diffèrent légèrement de celles observées précédemment. Pour un potentiel de dépôt de -915 mV, la microstructure très fine en lamelles (Figure 154a) devient légèrement plus chaotique (Figure 156a) et la teneur en argent est beaucoup plus importante dans ce revêtement (73 % Ag). L'évolution de la microstructure est la même que celle observée pour un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/2$; lorsque les potentiels deviennent plus négatifs, la structure devient d'abord plus grossière (Figure 156b, 24% Ag) puis laisse place à des dendrites (Figure 156c, 87% Sn).

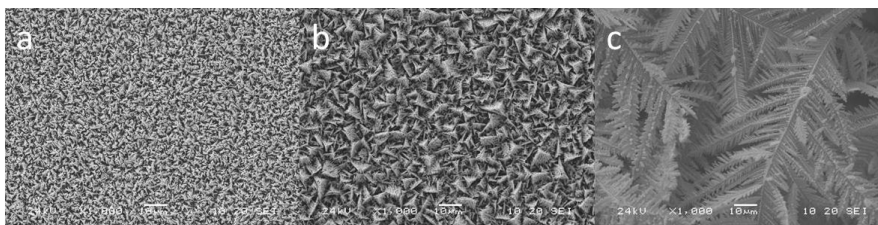


Figure 156 : Morphologies des revêtements d'argent-étain (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/5$) obtenus par chronoampérométrie : a) -915 mV ; b) -1000 mV ; c) -1400 mV (grossissement $\times 1000$)

La dissolution des revêtements (Figure 157) laisse toutefois apparaître un comportement différent avec la présence de quatre pics anodiques dont trois d'entre eux se situent aux potentiels d'oxydation habituellement rencontrés lors de la dissolution des revêtements

d'étain pur ($E \approx -800$ mV ; $E \approx -600$ mV ; $E \approx -150$ mV) tandis que le dernier se situe non loin du potentiel de passivation de l'argent ($E \approx +60$ mV). Plus la teneur en argent dans le revêtement est grande et plus les intensités des trois premiers pics deviennent faibles. Parallèlement, l'intensité du pic correspondant à la passivation de l'argent augmente.

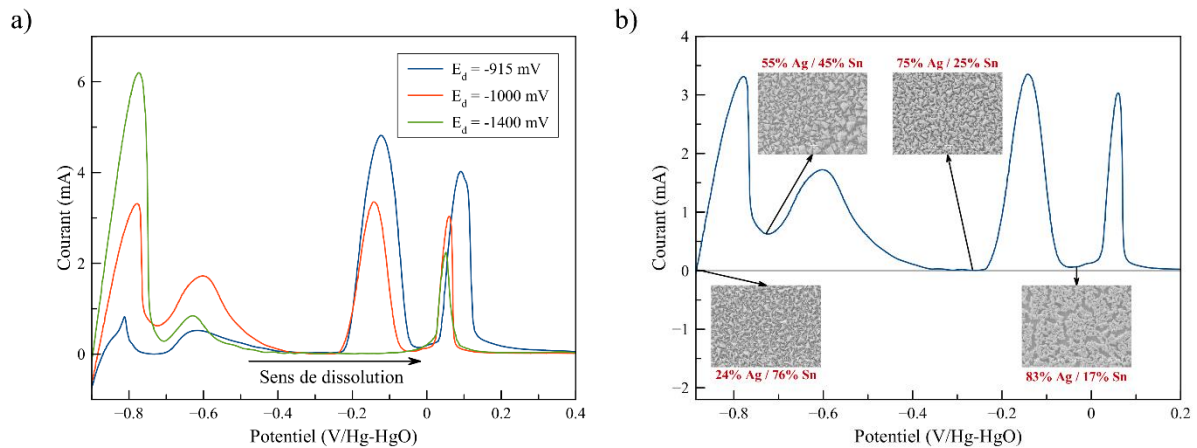


Figure 157 : a) Dissolution anodique des revêtements d'argent-étain obtenus à partir d'un électrolyte de rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4-] = 1/5$; b) dissolution partielle du revêtement obtenu à -1000 mV (grossissement $\times 1000$, $v=1$ mV.s $^{-1}$)

La dissolution partielle du revêtement réalisé à un potentiel de -1000 mV montre une attaque homogène du revêtement avec dissolution préférentielle de l'étain, ce qui se traduit par une augmentation de la teneur en argent globale du revêtement (Figure 157b). Après balayage anodique, le revêtement n'est pas totalement dissous mais la couche résiduelle est peu adhérente et disparaît au moindre frottement. Les revêtements réalisés dans cette condition de complexation semblent moins « nobles » que les précédents dans le sens où leur résistance à la dissolution électrochimique est beaucoup plus faible.

II.3.c. Rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4-] = 1/10$

Enfin, pour un rapport de sur-complexation 1/10, les microstructures et leurs évolutions sont identiques à celles rencontrées aux rapports de complexation antérieurs (Figure 158). Les comportements rencontrés pour les différents électrolytes peuvent être résumés ainsi :

- $E_d = -915$ mV : microstructure en lamelle présentant une forte concentration en argent (67% Ag).
- $E_d = -1000$ mV : morphologie plus grossière et baisse importante de la teneur en argent (26% Ag).
- $E_d = -1400$ mV : microstructure dendritique composée en majorité d'étain (86% Sn).

Dans ces conditions de complexation, la différence majeure tient dans la moins grande finesse des microstructures par rapport aux autres rapports $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}]$.

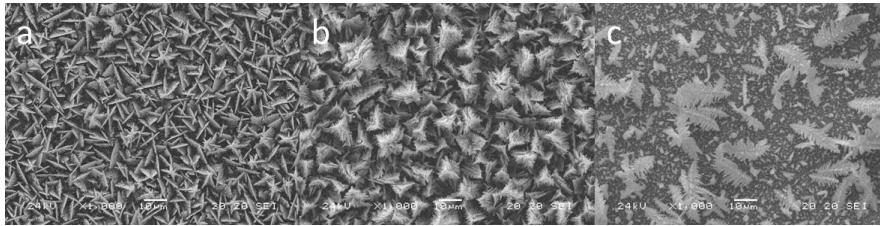


Figure 158 : Morphologies des revêtements d'argent-étain (rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/10$) obtenus par chronoampérométrie : a) -915 mV ; b) -1000 mV ; c) -1400 mV (grossissement x1000)

La dissolution de ces revêtements (Figure 159a) ne laisse plus apparaître que les deux pics de plus faibles potentiels attribués à la dissolution de l'étain ($E \approx -800$ mV ; $E \approx -600$ mV) et le pic de passivation de l'argent ($E \approx +60$ mV). Les dimensions de ce pic sont d'ailleurs inférieures à celles rencontrées dans la condition de complexation antérieure, laissant suggérer que la résistance globale des revêtements est encore moindre.

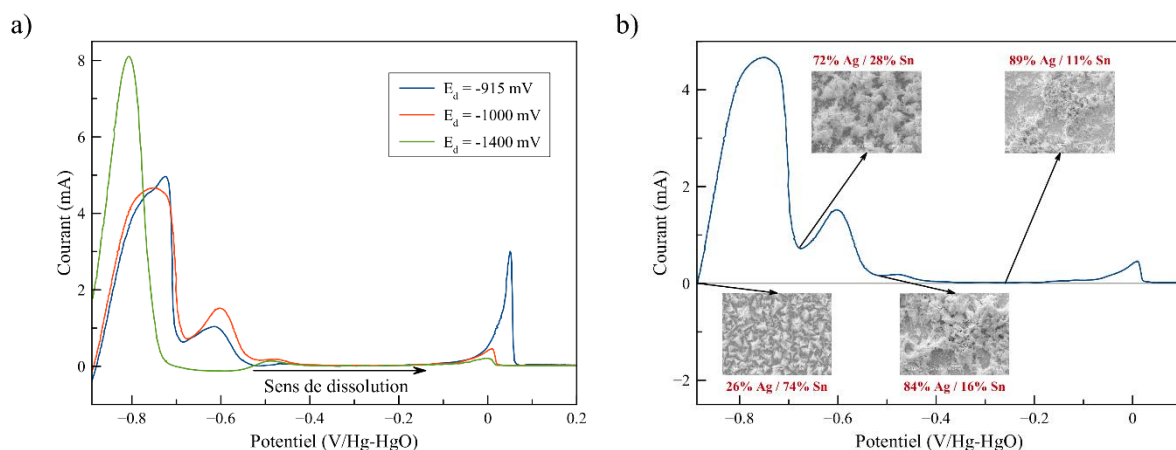


Figure 159 : a) Dissolution anodique des revêtements d'argent-étain obtenus à partir d'un électrolyte de rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/10$; b) dissolution partielle du revêtement obtenu à -1000 mV (grossissement x1000, $v=1$ mV.s⁻¹)

Ceci est confirmé par la dissolution partielle (Figure 159b) du dépôt réalisé à -1000 mV. La dissolution des revêtements est beaucoup moins uniforme et plus rapide que dans le cas précédent.

Ces différents résultats laissent suggérer que les revêtements obtenus pour de faibles rapports de complexation sont de meilleure qualité que ceux obtenus pour les plus fortes complexations. Lorsque l'étain est partiellement libre (rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/2$), il est plus facilement disponible pour la réduction, les dépôts présentent alors une plus forte teneur en étain engendrant des microstructures plus fines et *a priori* plus résistantes à l'oxydation.

III. Propriétés de l'alliage

L'électrolyte d'argent-étain s'avère relativement complexe et la microstructure, tout comme la composition des revêtements, laisse supposer une grande sensibilité aux paramètres d'électrodéposition. La densité de courant sera une fois encore un facteur influent mais il est à prévoir que les conditions hydrodynamiques auront également un effet marqué sur la cristallographie et la structure des revêtements.

Des revêtements d'argent-étain ont été réalisés sur substrat de platine, dans une gamme de densité de courant allant de 5 à 100 mA.cm⁻² en se plaçant dans les mêmes conditions hydrodynamiques que pour l'électrodéposition de l'argent, à savoir :

- Condition « ultrasons haute fréquence » : 575 kHz et 150 W.L⁻¹.
- Condition « ultrasons basse fréquence » : 20 kHz et 190 W.L⁻¹.
- Condition « vitesse hydrodynamique équivalente » : électrode tournant à 3000 tr/min.

La condition standard en absence d'agitation ne sera pas étudiée : les ions métalliques étant peu concentrés, le courant limite de diffusion est atteint pour de faibles densités de courant et les revêtements se dégradent rapidement si les espèces électroactives ne sont pas renouvelées instantanément à l'interface. Les dépôts d'argent-étain ont été réalisés en utilisant des électrolytes dont les concentrations en pyrophosphate ont été ajustées de façon à obtenir des rapports [Sn²⁺]/[Pyr⁴⁻] de 1/2, 1/5 et 1/10.

III.1. Influence de l'agitation pour un rapport de complexation optimal

Les revêtements ont d'abord été réalisés en utilisant l'électrolyte dont la concentration en ligand assure une complexation optimale ([Sn²⁺]/[Pyr⁴⁻] = 1/5). Ils ont ensuite été caractérisés en termes d'aspect, de composition massique élémentaire et de microstructure. Cette microstructure est à mettre en relation avec le pourcentage des différentes phases cristallines présentes dans le revêtement : l'argent, le composé défini Ag₃Sn et l'étain sous sa forme allotropique β.

III.1.a. Vitesse hydrodynamique équivalente

La condition « vitesse hydrodynamique équivalente » constitue cette fois-ci la condition de référence qui permettra par la suite de mettre en avant les effets supplémentaires apportés par les ultrasons. Pour cette raison, les revêtements obtenus avec cette condition constitueront le point de départ de l'étude

Aspect des revêtements

La couleur des revêtements d'argent-étain varie du blanc pour une faible densité de courant ($5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) au gris sombre lorsque la densité de courant est élevée (Figure 160). Entre ces deux cas limites, les revêtements présentent une alternance de spirales blanches et grises matérialisant la rotation de l'électrode tournante. Plus la densité de courant s'élève et plus les spirales grises prennent le dessus sur les blanches. Cet aspect inhomogène suggère que les dépôts présentent différentes phases métalliques.

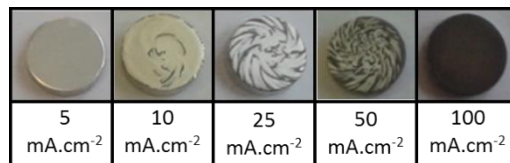


Figure 160 : Aspect des revêtements d'argent-étain pour un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$ à vitesse hydrodynamique équivalente

Composition élémentaire et phases cristallines

Les diffractogrammes présentant la composition cristalline des revêtements en fonction de la densité de courant (Figure 161) affichent les pics caractéristiques de trois structures cristallines : l'argent (cubique face centrée), le composé intermétallique Ag_3Sn (hexagonale compacte) et le β -étain (tétragonale centrée). Certains auteurs de la littérature mentionnent l'existence d'une quatrième phase ζ (Ag_4Sn), non identifiée sur les diffractogrammes ^{66,164}.

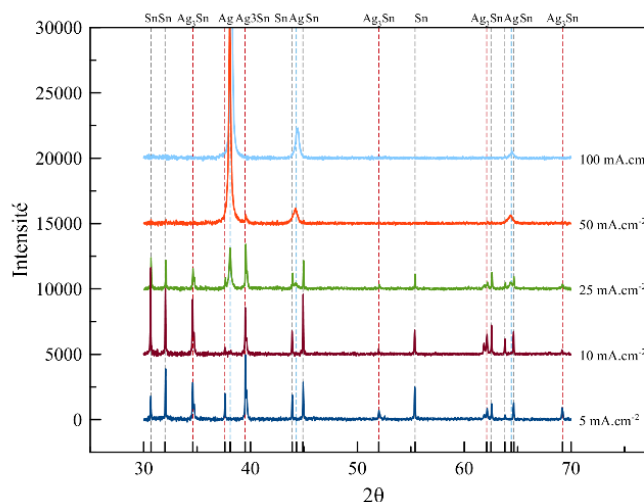


Figure 161 : Diffractogrammes de revêtements d'argent-étain réalisés à vitesse hydrodynamique équivalente (rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$)

Les pics correspondant à ces différentes structures apparaissent ou disparaissent en fonction de la densité de courant de dépôt. La phase cristalline de l'argent, seule présente à $5 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$, disparaît progressivement au profit du composé défini Ag_3Sn puis de l'étain. A $100 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$ seules ces deux phases (Ag_3Sn et β -Sn) coexistent. Les diffractogrammes sont en

accord avec ceux obtenus par Hrusanova et al pour un électrolyte similaire ⁶⁶. Ces auteurs ont également détecté des changements d'orientations préférentielles pour les différentes phases. Une tendance similaire est observée sur nos diffractogrammes mais les orientations sont difficilement quantifiables étant donné le nombre de pics qui se chevauchent.

La composition des revêtements en termes de pourcentage massique d'argent, déterminée par fluorescence X et par extrapolation des diffractogrammes de DRX via le logiciel TOPAS, est présentée en Figure 162.

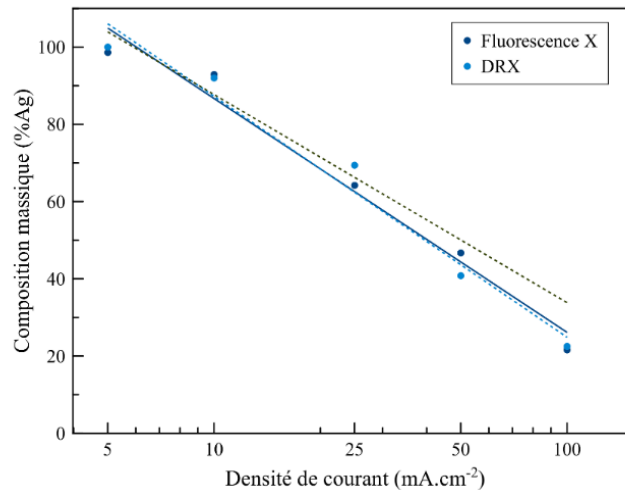


Figure 162 : Composition élémentaire massique des revêtements d'argent-étain réalisés à vitesse équivalente pour un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4] = 1/5$

Les compositions massiques obtenues par les deux techniques sont relativement proches dans tous les cas (différence de composition toujours inférieure à 6%). Le revêtement réalisé à 5 mA.cm⁻² a une teneur en argent proche de 100%, ce qui peut être mis en relation avec sa couleur blanche, caractéristique de l'argent métallique. Le revêtement présente d'ailleurs le même aspect visuel que ceux obtenus dans le chapitre I avec l'électrolyte d'argentage. Il existe également de fortes similitudes entre ce dépôt et celui obtenu par Kubota et Sato ⁸ : un revêtement réalisé à 10 mA.cm⁻² à partir d'un électrolyte au pyrophosphate, présentant une couleur blanche et une composition massique en argent égale à 90%. Dans les deux cas, seule la structure cubique face centrée de l'argent est identifiable par diffraction des rayons X, signifiant ainsi que l'étain est incorporé par substitution dans la maille élémentaire de l'argent. La formation de cette solution solide d'étain dans l'argent (**Ag**) s'accompagne d'une expansion de la maille cristalline initiale de l'argent, qui se traduit sur les diffractogrammes par un décalage des pics vers les petits angles θ ³⁶.

En augmentant la densité de courant, la teneur en argent suit une décroissance logarithmique. Cette diminution de la quantité d'argent avec la densité de courant a déjà été reportée dans de nombreuses études antérieures ^{8,32,66,164}. Elle s'accompagne généralement d'une

disparition totale de la phase cristalline (Ag) et d'une augmentation de la teneur des phases ϵ (ou Ag_3Sn) et $\beta\text{-Sn}$ ^{8,36}.

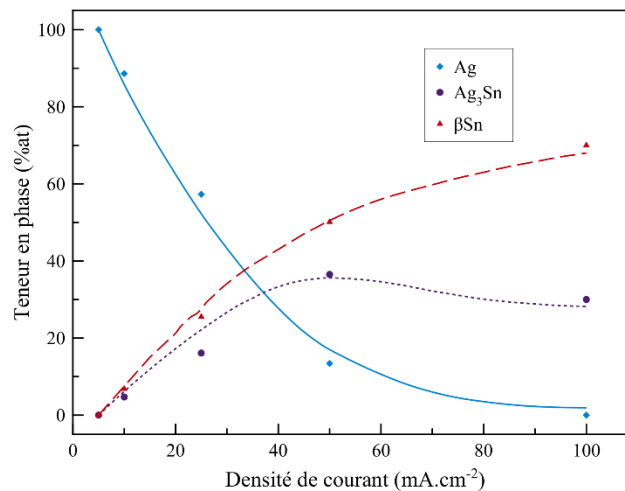


Figure 163 : Teneur des différentes phases dans les revêtements d'argent-étain réalisés à vitesse équivalente pour un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$

La Figure 163 montre l'évolution de la teneur des différentes phases dans les revêtements. Le pourcentage de solution solide d'argent diminue rapidement en faveur des autres phases. Ces deux dernières évoluent sensiblement de la même manière bien que la teneur en $\beta\text{-Sn}$ soit toujours plus élevée. A 100 mA.cm⁻², lorsque le revêtement a une teinte grise sombre uniforme, la phase cristalline de l'argent a complètement disparue tandis que les phases $\beta\text{-Sn}$ et Ag_3Sn coexistent à hauteur d'un rapport 70/30. Dans la littérature, la relation entre les phases cristallines et la couleur a déjà été mise en avant en distinguant deux comportements remarquables ⁸ :

- Une couleur blanche correspond à la phase cristalline de la solution solide (Ag) ou à un mélange (Ag)/ Ag_3Sn .
- Des revêtements gris mats ou gris sombres sont liés à la présence des phases $\text{Ag}_3\text{Sn}/\beta\text{-Sn}$ ou Ag_3Sn seule.

Microstructures associées

En s'intéressant à la morphologie des différents revêtements, il est possible d'associer certaines structures caractéristiques à des phases cristallines particulières. La morphologie du revêtement réalisé à 10 mA.cm⁻² (Figure 164a) ressemble à celle des revêtements d'argent orientés aléatoirement obtenus précédemment (Figure 95a, Chapitre I:II.2.a). La microstructure est relativement compacte, formée par l'empilement de petits grains de forme

pyramidale. Cette ressemblance est logique dans la mesure où seule la phase cubique face centrée de l'argent est présente à cette densité de courant.

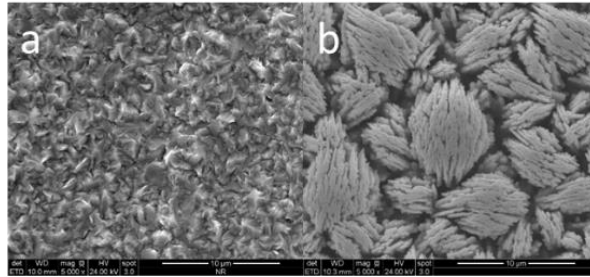


Figure 164 : Microstructure des revêtements d'argent-étain obtenus à vitesse hydrodynamique équivalente pour un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/5$: a) 10 mA.cm^{-2} ; b) 100 mA.cm^{-2} (grossissement $\times 5000$)

Pour le revêtement réalisé à 100 mA.cm^{-2} , lorsque seules les phases $\beta\text{-Sn}$ et Ag_3Sn sont présentes, la microstructure est à mi-chemin entre celle obtenue par Meudre et al ¹⁶⁵ pour des revêtements de cuivre et cuivre-étain et celle de revêtements d'étain pur réalisés par Walsh et Ponce de Léon ¹⁶⁶. Les revêtements s'organisent sous la forme d'agrégats, eux-mêmes formés de multiples strates ou « feuillets » orientés dans la même direction.

Les revêtements affichant des spirales noires et blanches (Figure 165), comme c'est le cas à 25 mA.cm^{-2} , présentent quant à eux deux microstructures bien distinctes :

- La microstructure correspondant aux zones blanches de l'échantillon (en sombre sur les images MEB) est attribuée à la microstructure compacte de l'argent. Le pourcentage massique d'argent mesuré par microsonde EDS dans ces zones est d'ailleurs de 87,5%. L'étain est ici proche de sa limite de solubilité dans la maille de l'argent (environ 10% à 25°C ⁵¹), la structure cubique face centrée de Ag est la phase majoritaire, voir la seule phase existante dans ces zones.
- La microstructure des spirales noires (en clair sur les images MEB) correspond à celle de l'association $\beta\text{-Sn}$ et Ag_3Sn , constituée d'amas de feuillets orientés dans la même direction mais avec une plus grande finesse. Par contraste avec les zones précédentes, la composition atomique de chaque élément est ici de 42,5% d'argent et 57,5% d'étain.

Dans ces conditions d'agitation et de complexation, les revêtements présentent une séparation des phases métalliques très marquée. Cette démarcation se matérialise au niveau des lignes d'écoulement entraînées par la rotation de l'électrode tournante, suggérant que la formation de ces différentes phases est très sensible au niveau d'agitation locale.

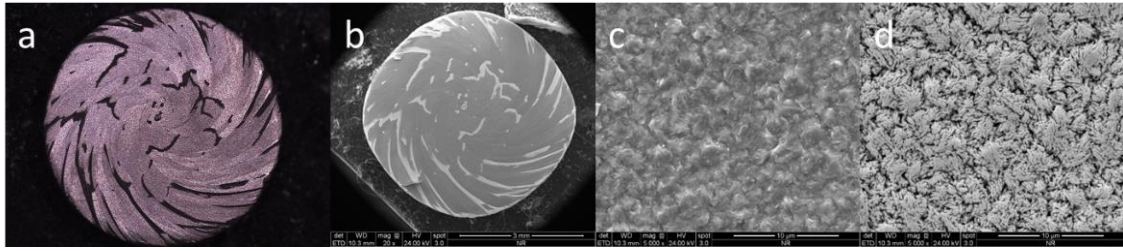


Figure 165 : Microstructure d'un revêtement d'argent-étain obtenu à 25 mA.cm^{-2} (vitesse hydrodynamique équivalente pour un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$) : a) image optique, x25; b) image MEB, x20 ; c) zone sombre, grossissement x5000 ; d) zone claire, grossissement x5000

Ce phénomène a été déjà observé par Dobrovolska et al ¹⁶⁷ pour des revêtements d'argent-indium à partir d'un électrolyte semblable à celui utilisé dans cette étude. L'argent y est complexé par le cyanure et l'indium par un autre complexant. Ces revêtements d'argent-indium présentent de fortes similitudes avec ceux obtenus ici de par l'existence de différentes zones de morphologies bien distinctes. Des zones plutôt lisses contenant de grandes proportions d'argent et attribuées à la phase cristalline (Ag) et des zones plus grossières, présentant une forte teneur en indium, qui ont été associées à la présence de plusieurs phases Ag_xIn_y .

III.1.b. Ultrasons basse fréquence

Des revêtements d'argent-étain ont ensuite été réalisés dans la condition « ultrasons basse fréquence », à une fréquence de 20 kHz pour une puissance transmise de 190 W.L^{-1} (voir le dispositif présenté dans le Chapitre I:1.2.d).

Aspect des revêtements

L'aspect global des revêtements réalisés pour cette condition hydrodynamique est beaucoup plus homogène. La couleur varie toujours du blanc au gris sombre lorsque la densité de courant augmente avec, dans la majorité des cas, un aspect uniforme sur la totalité de l'échantillon (Figure 166).

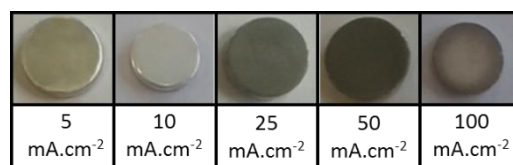


Figure 166 : Aspect des revêtements d'argent-étain pour un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$ en présence d'ultrasons basse fréquence (20 kHz, 190 W.L^{-1})

Composition élémentaire et phases cristallines

La composition massique des revêtements suit la même tendance qu'en condition d'agitation hydrodynamique équivalente, à savoir une teneur en argent de 100 % pour la densité de courant la plus faible et qui diminue graduellement lorsque la densité de courant augmente (Figure 167a).

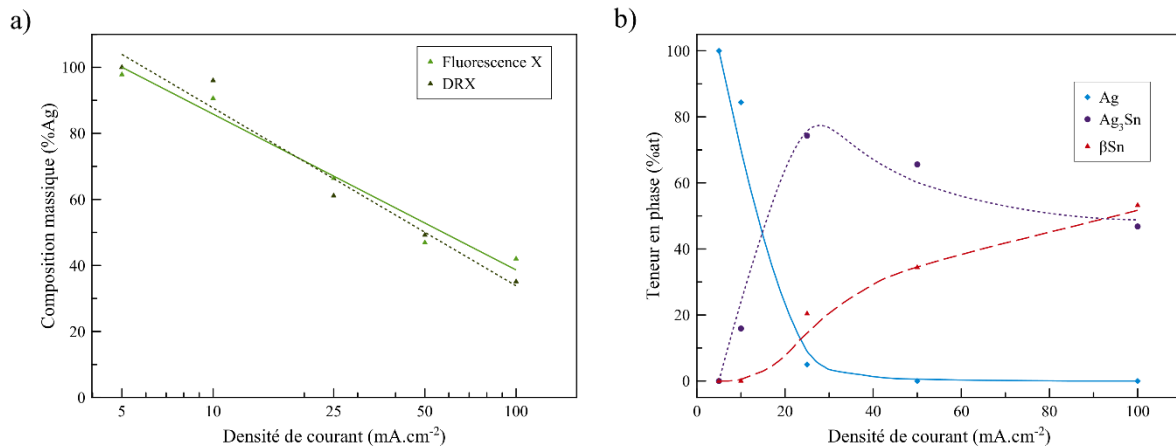


Figure 167 : Revêtements d'argent-étain réalisés en présence d'ultrasons basse fréquence (20 kHz, 190 W.L⁻¹) à un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/5$: a) composition massique ; b) répartition des différentes phases

L'évolution des différentes phases diffère de celle observée dans la condition de référence (Figure 167b). La décroissance de la phase cristalline (Ag) est beaucoup plus rapide, dès 25 mA.cm⁻² elle a déjà presque entièrement disparu. La différence se poursuit dans l'évolution de la répartition des phases Ag₃Sn et β-Sn. La teneur du composé intermétallique augmente rapidement pour atteindre un maximum à 25 mA.cm⁻² avant de décroître. Au contraire, la teneur en étain augmente plus lentement tout au long de la gamme de densité de courant étudiée. A 100 mA.cm⁻², les deux phases coexistent à hauteur d'un rapport d'environ 50/50.

Microstructures associées

Les microstructures obtenues dans cette condition sont également différentes de celles obtenues précédemment. Les revêtements sont par ailleurs complètement homogènes et affichent un aspect uniforme. A 10 mA.cm⁻², lorsque la phase cristalline de l'argent est majoritaire, la microstructure ressemble beaucoup à celle observée dans le cas des revêtements d'argent compacts (Figure 168a). Cependant, la présence de la phase Ag₃Sn à hauteur de 20% entraîne des modifications : les grains de forme pyramidale ont laissé la place à des grains de forme plus arrondie. En augmentant la densité de courant (25 mA.cm⁻²), la phase Ag₃Sn gagne en proportion et devient majoritaire. La morphologie des revêtements s'affine (Figure 168b) tout en conservant une morphologie de grain arrondie. Enfin pour les

plus hautes densités de courant, lorsque la phase β -Sn remplace progressivement Ag_3Sn , la microstructure est formée d'un empilement de grains regroupés en « grappes » (Figure 168c et d). Cette morphologie est semblable à celle observée par Krastev et al.¹⁶⁸ pour des phases riches en indium, dans les revêtements d'argent-indium. Elle se rapproche également de celle rencontrée à vitesse équivalente lorsque la phase β -Sn était majoritaire (Figure 165d). En accord avec la Figure 167b, ce changement indique que la microstructure des revêtements est directement dépendante de la présence de phases cristallines particulières. Si la microstructure associée à (Ag) est bien identifiée, celles correspondant à Ag_3Sn et β -Sn sont plus difficiles à isoler du fait que ces phases n'existent jamais seules.

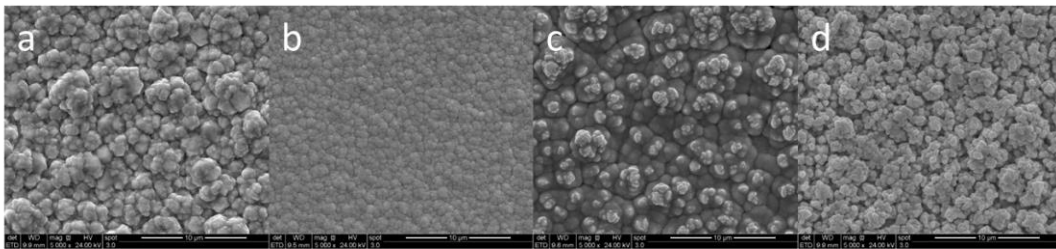


Figure 168 : Microstructure des revêtements d'argent-étain obtenus en présence d'ultrasons basse fréquence (20 kHz, 190 W.L⁻¹) pour un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$: a) 10 mA.cm⁻² ; b) 25 mA.cm⁻² ; c) 50 mA.cm⁻² ; d) 100 mA.cm⁻² (grossissement x5000)

III.1.c. Ultrasons haute fréquence

La dernière condition étudiée est la condition « ultrasons haute fréquence », à une fréquence de 575 kHz pour une puissance transmise de 150 W.L⁻¹ (dispositif présenté dans le Chapitre I:1.2.b).

Aspect des revêtements

L'évolution de l'aspect des revêtements obtenus en présence d'ultrasons haute fréquence est complètement différente de celles des conditions précédentes. Les échantillons exposent cette fois-ci une teinte grise plus ou moins sombre quelle que soit la densité de courant utilisée. Les revêtements sont plutôt uniformes bien que certains d'entre eux présentent des zones légèrement plus claires.

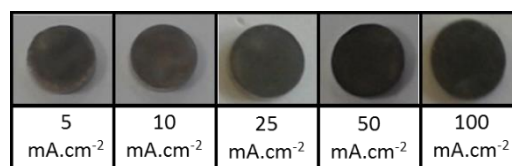


Figure 169 : Aspect des revêtements d'argent-étain pour un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/5$ en présence d'ultrasons haute fréquence (575 kHz, 150 W.L⁻¹)

Composition élémentaire et phases cristallines

Comme le laissait suggérer la couleur des échantillons, la composition des revêtements d'argent-étain suit une tendance différente des autres conditions hydrodynamiques étudiées (Figure 170a). Le pourcentage massique d'argent décroît de façon constante dans une gamme de pourcentage comprise entre 35% et 15% d'argent.

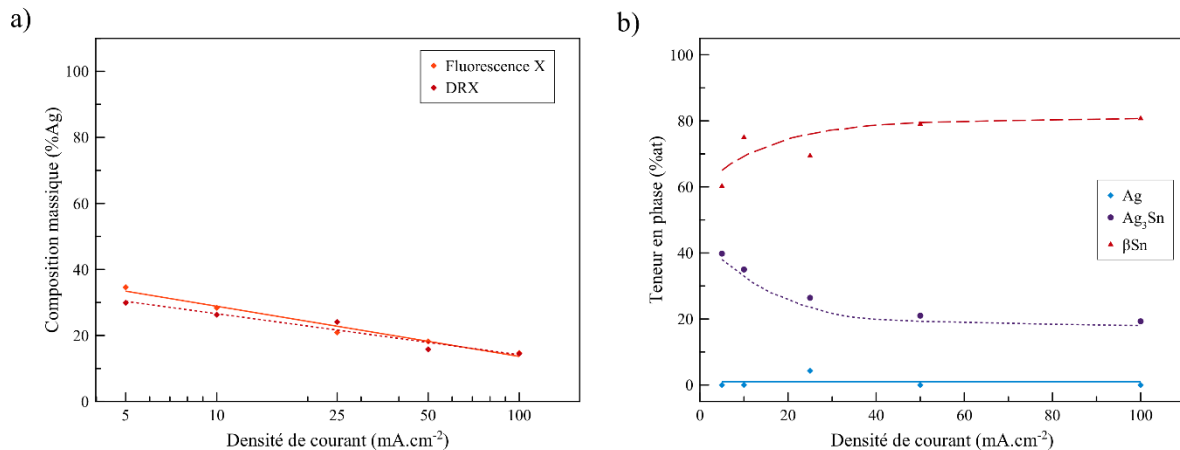


Figure 170 : Revêtements d'argent-étain réalisés en présence d'ultrasons haute fréquence (575 kHz, 150 W.L⁻¹) à un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^{4-}] = 1/5$: a) composition massique ; b) répartition des différentes phases

Les revêtements ne présentent toujours que deux phases : Ag₃Sn et β-Sn (Figure 170b). La proportion du composé intermétallique diminue lorsque la densité de courant augmente pour se stabiliser aux alentours de 50 mA.cm⁻² (le phénomène inverse se produit pour le β-étain). Au niveau du palier de composition, le rapport β-Sn /Ag₃Sn est de 80/20.

Microstructures associées

Dans ces conditions d'agitation, trois microstructures particulières peuvent être distinguées :

- Une microstructure en feuillets identiques à celle localisée au niveau des spirales noires en condition hydrodynamique équivalente (Figure 171a, b₁ et c₁).
- Pour une densité de courant élevée (50 mA.cm⁻²), on obtient une microstructure en amas semblable à celle obtenue à vitesse équivalente pour des fortes proportions d'étain (Figure 171d).
- Certains revêtements présentent des zones claires dont la morphologie apparaît plus compacte que le reste du revêtement (Figure 171 b₂ et c₂). L'analyse par microsonde montre que le pourcentage d'argent dans ces zones (44 à 74%) est supérieur à celui des zones adjacentes de microstructure moins compactes (37 à 46%). La phase (Ag) étant inexistante dans ces conditions, cela semble vouloir indiquer que les zones claires sont enrichies en composé Ag₃Sn par rapport aux zones voisines.

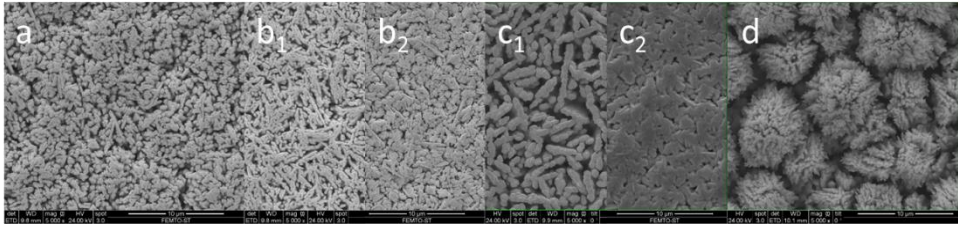


Figure 171 : Microstructure des revêtements d'argent-étain obtenus en présence d'ultrasons haute fréquence (575 kHz, 150 W.L⁻¹) pour un rapport [Sn²⁺]/[Py⁴⁻] = 1/5 : a) 5 mA.cm⁻²; b) 10mA.cm⁻² ; c) 25mA.cm⁻² ; d) 50mA.cm⁻² (grossissement x5000, 1 : zone sombre, 2 : zone claire)

III.1.d. Résultats croisés

L'ensemble de ces résultats a été synthétisé dans la Figure 172. Les microstructures des revêtements ont été classées selon les conditions hydrodynamiques d'élaboration et à quelques densités de courants stratégiques. Lorsque les revêtements affichent différentes microstructures comme c'est le cas pour les revêtements d'aspect spiralé, les deux structures sont représentées. Les phases cristallines correspondant à ces morphologies sont indiquées lorsque leurs teneurs dépassent les 15%. Une phase est considérée comme majoritaire lorsque sa teneur dépasse 80% et sera alors affichée en gras sur la figure.

Plusieurs microstructures remarquables ressortent de cette comparaison :

- Une microstructure compacte composée de grains de forme pyramidale semblables à celle observée dans le cas des revêtements d'argent pur ^{151,152}. La phase associée à cette structure est une solution solide d'étain dans la maille cristalline de l'argent (**Ag**).
- Une microstructure fine et compacte avec des grains de forme arrondie lorsque la phase cristalline du composé défini **Ag₃Sn** est la seule présente
- Une microstructure formée de multiples strates ou lamelles orientées dans la même direction et regroupées sous forme d'amas ^{165,166}. Cette morphologie est attribuée à la phase cristalline tétragonale de l'étain sous sa forme allotropique β (**β-Sn**) ou étain blanc.

A ces comportements bien distincts peuvent s'ajouter des microstructures de transition, formées d'un mélange de phases, lorsque plusieurs d'entre elles coexistent au sein de la même structure :

- **Ag₃Sn/β-Sn** : une microstructure en feuillets plus ou moins compacte selon la prépondérance du composé défini ou de l'étain.
- **(Ag)/Ag₃Sn** : la morphologie est compacte, à mi-chemin entre les morphologies de chacune de ces deux phases.

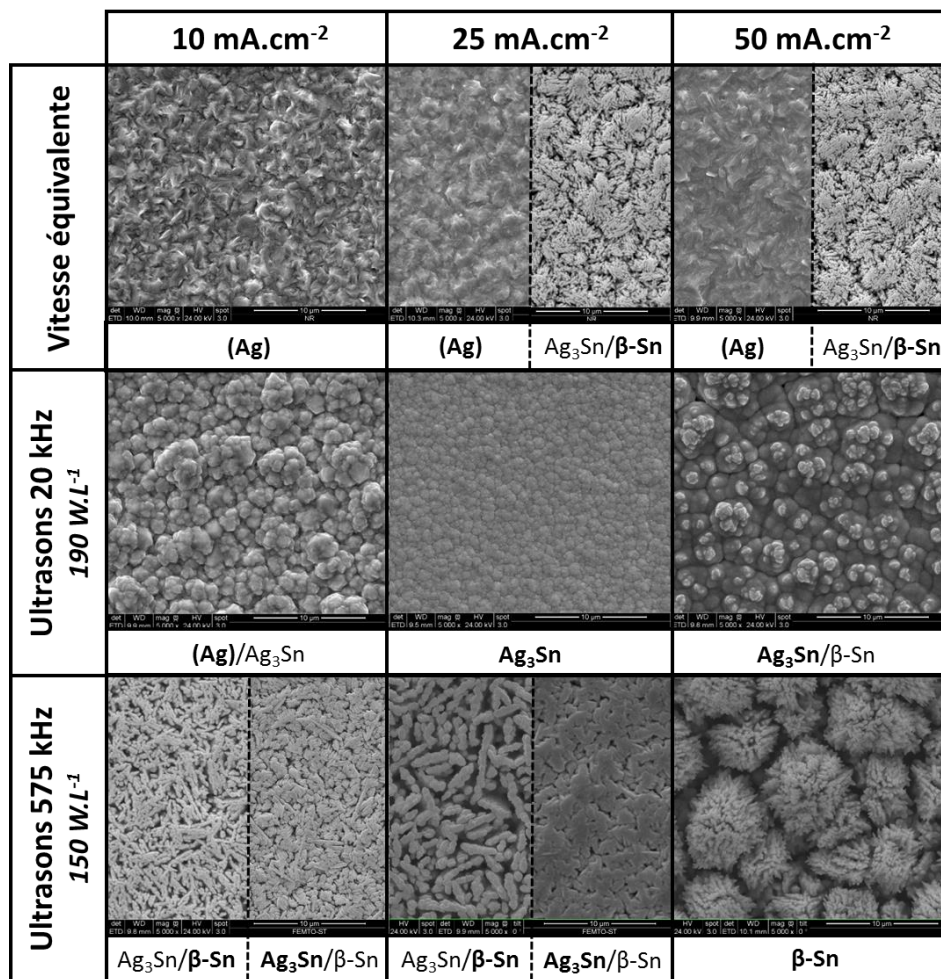


Figure 172 : Microstructures et phases majoritaires des revêtements d'argent-étain obtenus pour un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4] = 1/5$, pour différentes conditions hydrodynamiques et pour différentes densités de courant

Ces différentes structures ne se retrouvent toutefois pas pour toutes les conditions hydrodynamiques. L'utilisation d'un mode d'agitation particulière favorise l'apparition de certaines structures cristallines par rapport à d'autres :

- **Vitesse hydrodynamique équivalente** : aux densités de courant extrêmes, (Ag) et β-Sn sont les phases majoritaires (faible et forte densités de courant respectivement). Aux densités de courant intermédiaires, il y a une séparation marquée des structures de l'argent et du mélange Ag₃Sn/β-Sn, matérialisée par les spirales.
- **Ultrasons basse fréquence** : cette condition d'agitation favorise la phase Ag₃Sn, soit en tant que phase majoritaire, soit en tant que mélange avec l'argent ou l'étain.

- **Ultrasons haute fréquence** : la phase cristalline de l'argent n'existe pas dans cette condition. Il y a mélange des phases Ag_3Sn et $\beta\text{-Sn}$ en différentes proportions aux faibles densités de courant et dominance de $\beta\text{-Sn}$ aux fortes densités de courant.

III.2. Influence de l'agitation pour d'autres rapports de complexation

Toutes ces caractérisations systématiques ont été réalisées pour les autres rapports de complexation. Dans cette partie, on se propose de réaliser une synthèse des résultats.

III.2.a. Sous complexation (rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/2$)
















	5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
Vitesse équivalente					
Ultrasons basse fréquence					
Ultrasons haute fréquence					

Figure 173 : Aspect des revêtements d'argent-étain pour un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/2$

Pour un rapport de sous-complexation $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/2$, l'aspect des revêtements est présenté dans la Figure 173. A vitesse d'agitation équivalente, l'aspect est globalement plus homogène que pour le rapport 1/5. La couleur varie toujours du blanc au gris sombre lorsque la densité de courant augmente, mais les échantillons ne présentent plus de spirales aux densités de courant intermédiaires. Ceci s'explique par une moindre viscosité de la solution relative à la diminution de la concentration en pyrophosphate. Il faut toutefois noter l'aspect hétérogène de l'échantillon réalisé à $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, qui se distingue par l'apparition de deux zones concentriques de couleur différentes. Les échantillons obtenus sous sonication basse ou haute fréquence ne présentent pas de différence notable d'aspect par rapport au ratio de complexation précédent, excepté une légère diminution de l'homogénéité.

Concernant la composition des revêtements, le graphique représentant la teneur en argent en fonction de la densité de courant (Figure 174a) ne montre aucune différence de comportement par rapport à la formulation précédente. Les teneurs en argent obtenues dans les différentes conditions suivent les mêmes variations.

La distribution des phases dans le revêtement est toutefois légèrement différente. En effet, si le profil de répartition reste identique en condition « ultrasons haute fréquence » (Figure

174d), la phase Ag_3Sn semble clairement favorisée dans les deux autres conditions, pour ce rapport de complexation (Figure 174b et c).

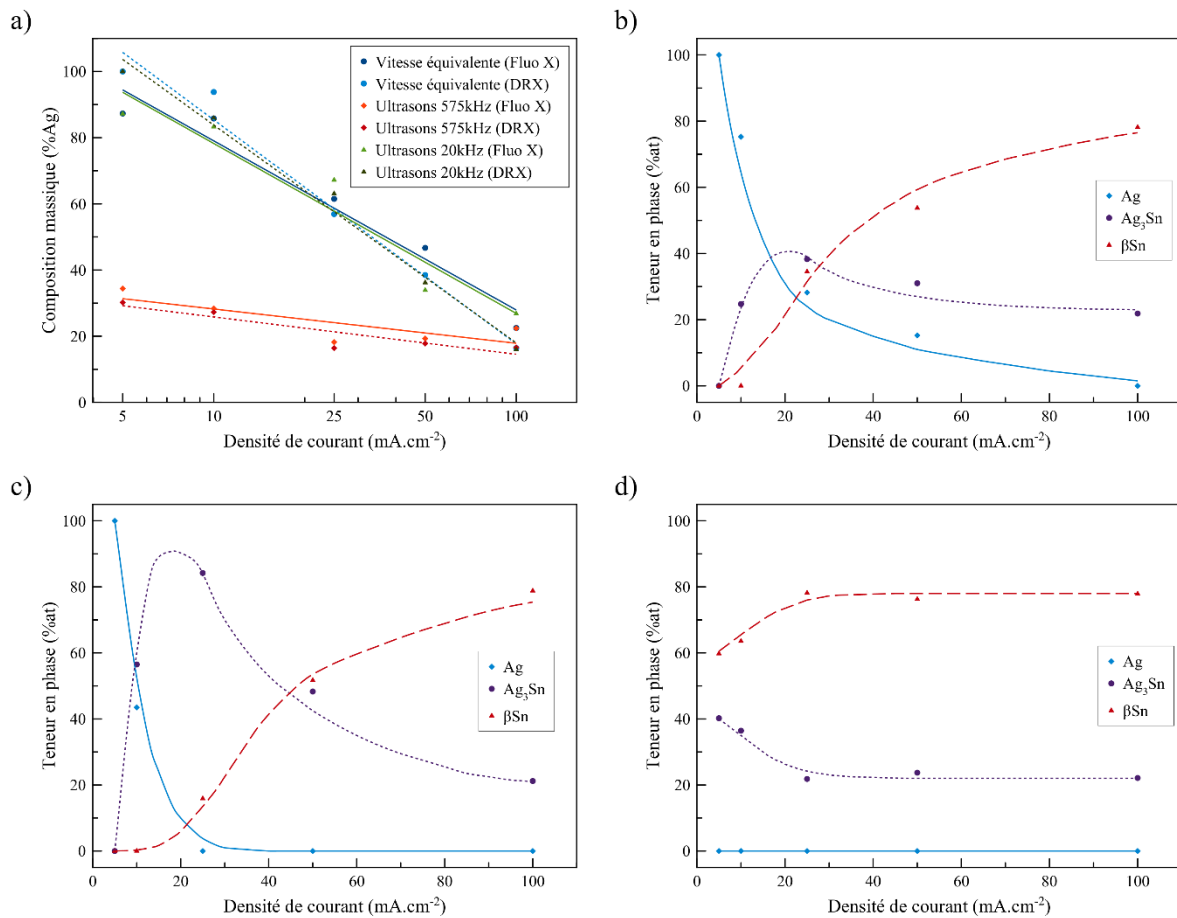


Figure 174 : Revêtements d'argent-étain réalisés à un rapport $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}] = 1/2$: a) composition massique ; b) phases cristallines à vitesse équivalente ; c) ultrasons basse fréquence ; d) ultrasons haute fréquence

En regardant de plus près les structures associées à ces distributions de phase, on retrouve d'une manière générale les mêmes morphologies déjà observées pour un rapport de complexation optimal (Figure 175). Les revêtements étant plus homogènes à vitesse d'agitation équivalente, la séparation de phase est moins marquée et on observe une structure inédite où les trois phases sont présentes dans des proportions identiques (25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les microstructures de la condition « ultrasons basse fréquence » confirment la prépondérance de la phase Ag_3Sn à ce rapport de complexation, avec des morphologies caractéristiques (grains fins et arrondis) associées à une extrême finesse concernant le revêtement réalisé à 25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

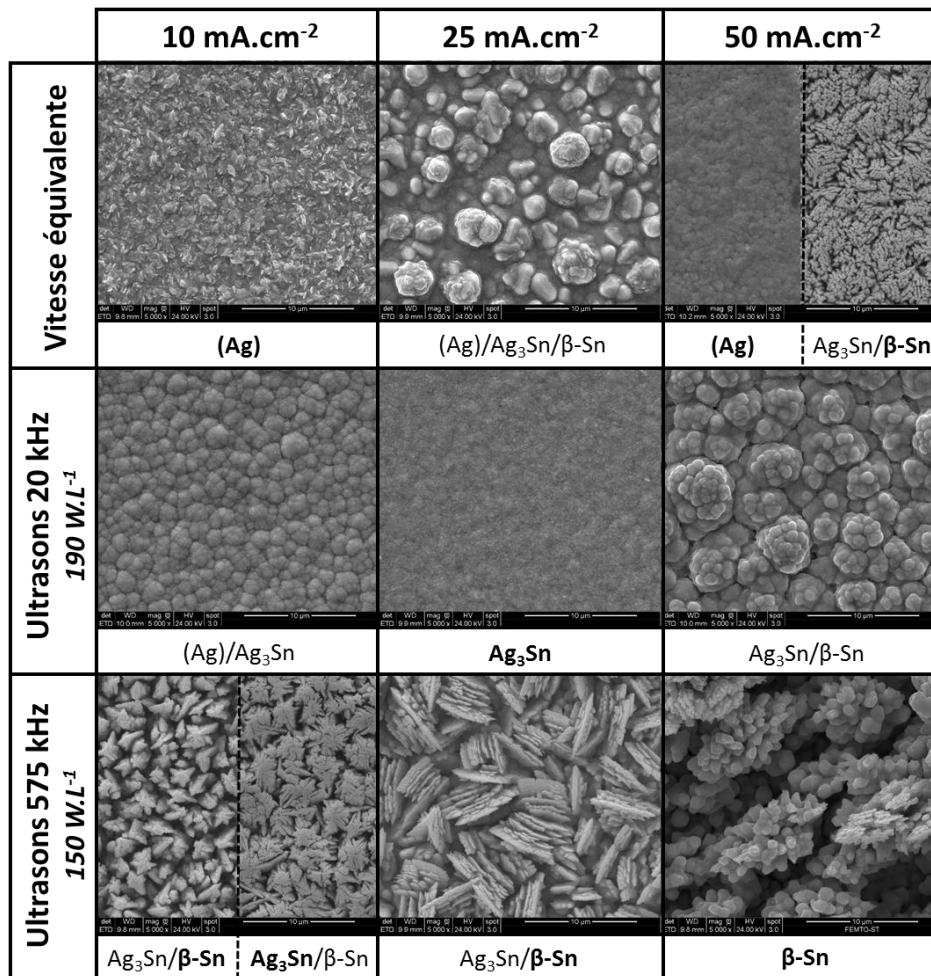


Figure 175 : Microstructures et phases majoritaires des revêtements d'argent-étain obtenus pour un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4] = 1/2$, pour différentes conditions hydrodynamiques et pour différentes densités de courant

III.2.b. Sur complexation (rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4] = 1/10$)

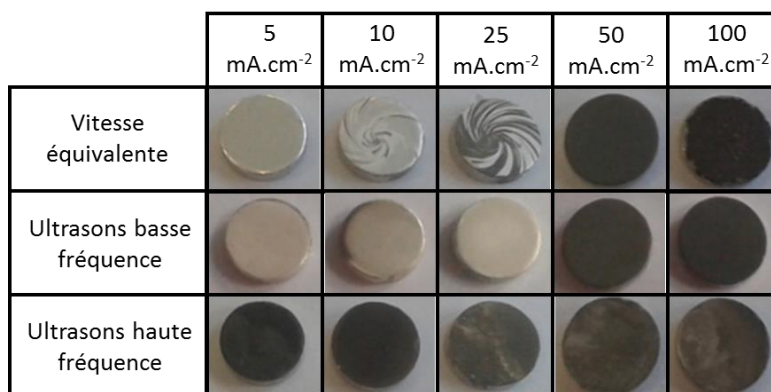


Figure 176 : Aspect des revêtements d'argent-étain pour un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4] = 1/10$

Pour le rapport de sur-complexation 1/10, l'aspect des revêtements est sensiblement le même que celui obtenu au ratio 1/5 (Figure 176). A savoir que les spirales sont de nouveau présentes

sur les revêtements réalisés à une vitesse d'agitation équivalente tandis que l'aspect reste relativement homogène dans les autres conditions.

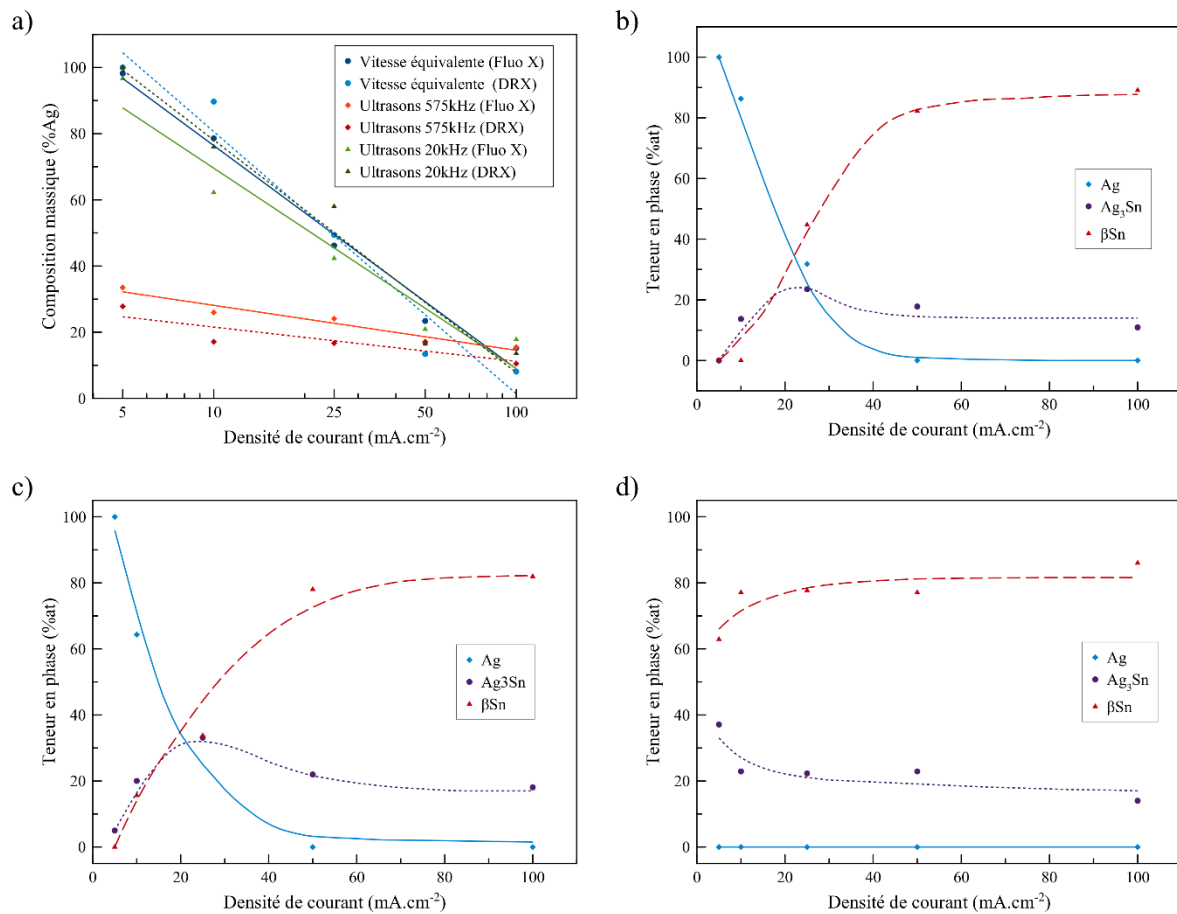


Figure 177 : Revêtements réalisés à un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^A] = 1/10$: a) composition massique ; b) phases cristallines à vitesse équivalente ; c) ultrasons basse fréquence ; d) ultrasons haute fréquence

Les profils de composition sont plutôt conformes aux précédents (Figure 177) mais les distributions des différentes phases cristallines semblent converger vers une prédominance de la phase β -Sn. Cette phase atteint en effet des proportions considérables (80%) pour toutes les conditions hydrodynamiques, et cela, à densités de courant inférieures par comparaison aux autres formulations.

Ceci est par ailleurs confirmé par les images de microscopie (Figure 178), où les microstructures caractéristiques de l'étain ou du mélange Ag_3Sn/β -Sn se retrouvent dans la plupart des configurations « conditions hydrodynamiques-densité de courant ».

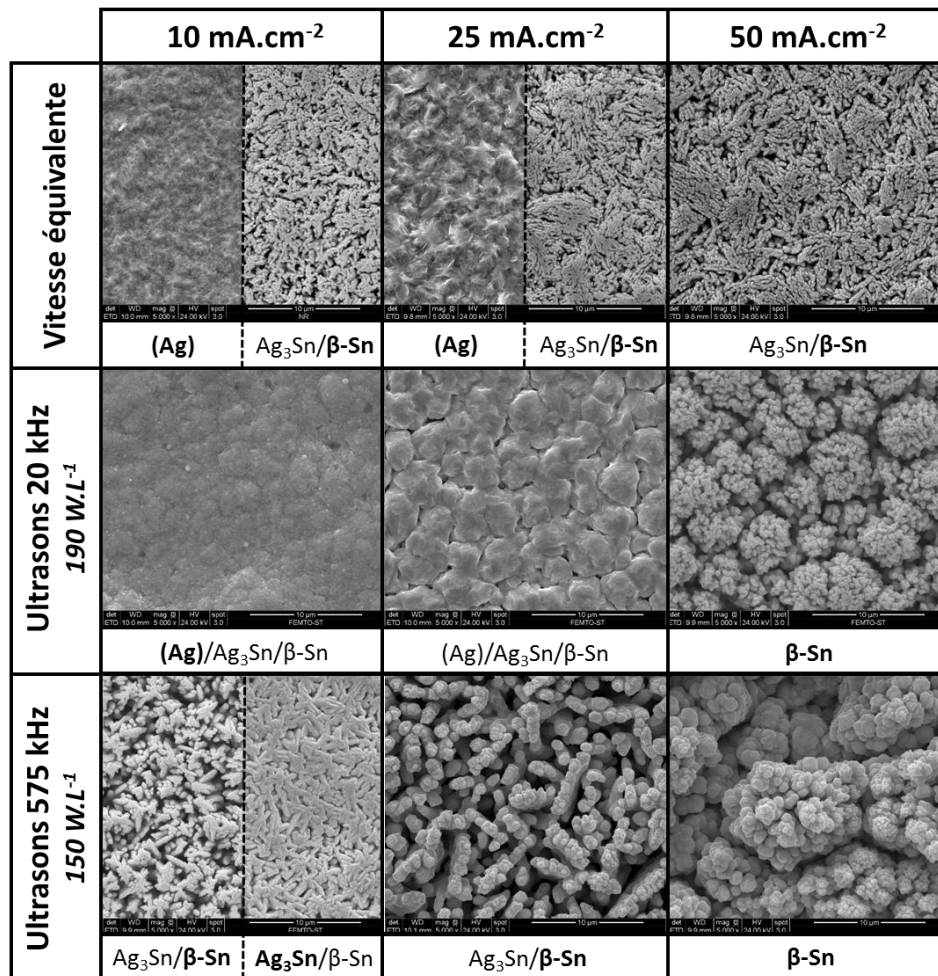


Figure 178 : Microstructures et phases majoritaires des revêtements d'argent-étain obtenus pour un rapport $[Sn^{2+}]/[Pyr^4-]=1/10$, pour différentes conditions hydrodynamiques et pour différentes densités de courant

III.3. Synthèse

L'électrodéposition de l'argent-étain à partir d'un électrolyte au cyanure-pyrophosphate se révèle particulièrement complexe. L'alliage électrodéposé qui en résulte peut être défini comme un système régulier selon la classification des alliages proposé par Brenner⁴⁹. L'argent se dépose préférentiellement à l'étain, et la composition de l'alliage est contrôlée par les phénomènes de diffusion des espèces en solution. En prenant en considération la classification selon Landolt⁵⁰, l'alliage d'argent-étain peut également être considéré comme un système couplé par le transfert de matière. Les courants partiels de réduction sont dépendants du transfert de masse des deux métaux et le pyrophosphate décomplexé semble également jouer un rôle sur la décharge de l'argent.

L'alliage d'argent-étain présente un certain nombre de caractéristiques propres aux alliages électrodéposés²⁶, telles que la présence d'une solution solide ((Ag)), d'un composé défini (Ag₃Sn) et d'un métal pur (β-Sn). Le fait que ces différentes phases se trouvent tantôt

séparées, tantôt mélangées, augmente encore la complexité du sujet, c'est ce qui nous a conduit à proposer dans ce paragraphe une synthèse des résultats.

Les résultats obtenus pour les différentes formulations et les différentes conditions d'agitation permettent le tracé des diagrammes de phases électrolytiques pour chacun des rapports de complexation étudiés (Figure 179). Les frontières séparant les phases ou mélanges de phases sont susceptibles d'être légèrement décalées par rapport à leurs valeurs réelles, du fait du nombre limité de données, qui augmentent les incertitudes.

Les diagrammes obtenus présentent plusieurs divergences avec le diagramme de phase métallurgique. La première de celles-ci concerne la phase ζ (ou Ag_4Sn). Cette phase n'est pas présente dans les revêtements obtenus à partir de nos électrolytes, bien qu'elle ait déjà été observée dans certains dépôts électrolytiques^{66,164}. Mais la différence majeure réside dans la coexistence de trois phases cristallines, ce qui est normalement exclu par les prévisions thermodynamiques. Les auteurs de la littérature s'accordent unanimement sur la réalité de ce décalage entre les alliages réalisés par fonderie et ceux obtenus par électrolyse^{8,66,164,169}.

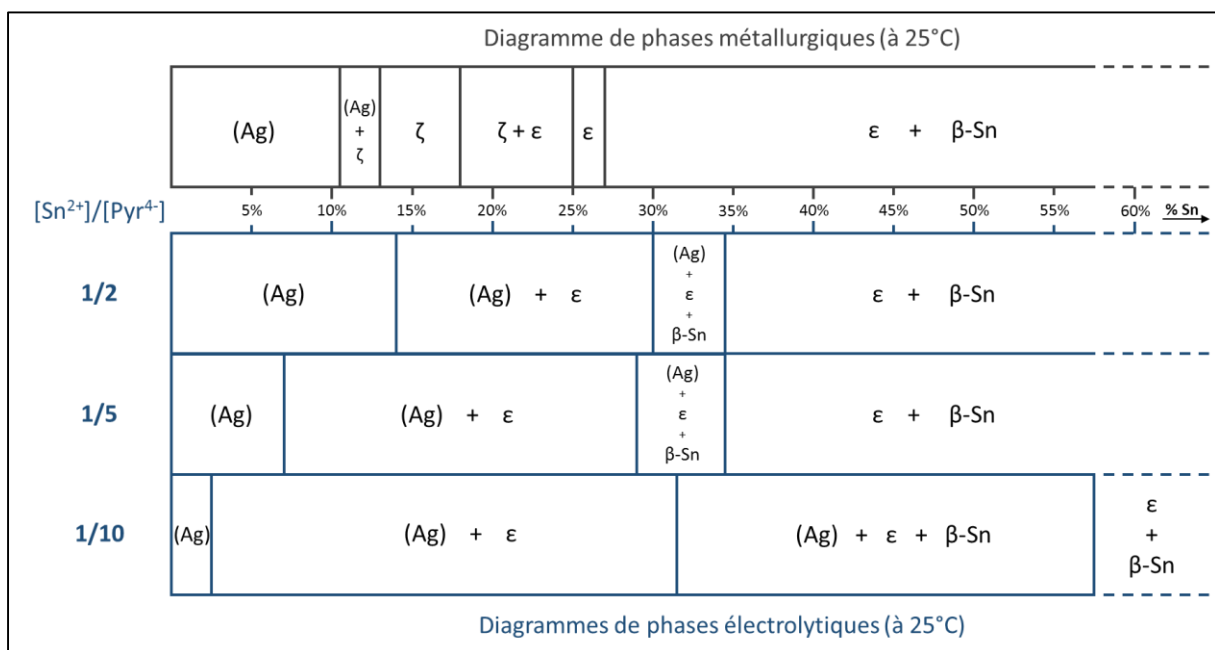


Figure 179 : Différence avec le diagramme de phases métallurgiques et les diagrammes de phases électrolytiques

Les trois diagrammes électrolytiques montrent des différences notables entre eux. Tout d'abord, le domaine d'existence de la seule phase (Ag) diminue au fur et à mesure que la concentration en ions pyrophosphates augmente. La solubilité de l'étain dans l'argent pour un rapport 1/2 est d'ailleurs supérieure à celle du diagramme métallurgique. Hrusanova et al relatent que pour les alliages électrodéposés, la solution solide d'étain dans l'argent (Ag) peut

présenter une sursaturation en étain jusqu'à une valeur de 18% en masse ⁶⁶. Simultanément, le domaine de co-existence des trois phases cristallines (Ag), ϵ (ou Ag_3Sn) et $\beta\text{-Sn}$ augmente en même temps que la teneur en pyrophosphate de la solution. Ces résultats semblent signifier qu'une forte complexation favorise un mélange des phases cristallines.

Cavallotti et al ¹⁶⁹ ont lié la présence des phases cristallines, pour les alliages électrodéposés, à leurs enthalpies libres. Ils ont montré que pour des teneurs en étain inférieures à 10%, la structure cubique face centrée de l'argent est thermodynamiquement favorable, ce qui est plutôt en accord avec les diagrammes électrolytiques. La phase ζ devient thermodynamiquement favorable jusqu'à une teneur de 40% d'étain. Cette phase étant absente et sa structure cristalline étant très proche de celle de la phase ϵ (Figure 19, Partie A, Chapitre I:II.3.c), on peut faire le parallèle entre la phase ζ (Ag_4Sn) et la phase ϵ (Ag_3Sn). Sans être totalement discordant par rapport aux résultats obtenus, le modèle de Cavallotti présente des différences qui peuvent être attribuées à l'électrolyte utilisé pour obtenir les revêtements. En effet, les auteurs ont réalisé leur modèle à partir d'un électrolyte acide contenant de la thiourée alors que les électrolytes utilisés dans cette étude sont alcalins. De plus, comme on peut le remarquer sur les diagrammes de la Figure 179, la composition de l'électrolyte semble elle-même responsable de changements significatifs.

L'influence des ultrasons sur les revêtements se manifeste à plusieurs niveaux. En premier lieu, elle permet une répartition plus homogène des revêtements. Si l'uniformité des dépôts s'avère particulièrement sensible à la viscosité de la solution, comme en témoigne les lignes d'écoulement matérialisées par des spirales lors de l'utilisation de l'électrode tournante, l'utilisation des ultrasons permet de minimiser cette influence. Effectivement, les revêtements obtenus sous sonication présentent un aspect relativement homogène, et cela est d'autant plus vrai avec les ultrasons basse fréquence.

Le contraste d'aspect entre les revêtements réalisés en conditions silencieuses ou ultrasonores peut être attribué à une distribution locale du courant différente. Au sein de la cellule d'électrolyse, la distribution des lignes de courant peut être séparée en trois composantes ¹⁷⁰ :

- La distribution primaire, qui ne tient compte que de la géométrie de la cellule électrochimique.
- La distribution secondaire, qui prend en considération la cinétique des réactions, entraînant l'apparition de surtensions d'activation.
- La distribution tertiaire, qui tient compte de l'existence de gradients de concentration au sein de l'électrolyte (surtensions de concentration).

Du fait de la viscosité de la solution à partir d'une certaine concentration en complexant, la distribution spatiale de la concentration varie fortement, et la distribution tertiaire en sera fortement perturbée. Dans le cas de vortex généré par l'écoulement autour d'un disque rotatif, on pourra retrouver une distribution en spirale qui suit l'éjection du liquide vers les bords du disque tout en prenant en compte la rotation. Cette répartition est provoquée par l'existence de zones appauvries en espèces électro-actives, car le phénomène de diffusion n'est pas uniforme à cause de la grande viscosité de la solution. L'appauvrissement local en ion complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (et/ou $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$), dont la diffusion constitue le facteur limitant de par sa faible concentration, explique l'existence de zones riches en argent jouxtant des zones de plus faible teneur.

Ligier et al ¹⁷¹ observent une distribution en spirale identique lors de la corrosion accélérée d'un revêtement de zinc soumis à une rotation. En comparaison, les revêtements corrodés en présence d'ultrasons haute fréquence (500 kHz) présentent des zones d'aspect différent qui prennent la forme de cercles concentriques, séparées entre elles par des distances de l'ordre d'une demi-longueur d'onde. Ce phénomène n'a pas été observé pour les revêtements d'argent-étain car la taille de l'électrode est petite par rapport à la longueur d'onde.

Globalement, les revêtements réalisés sous ultrasons sont beaucoup plus homogènes que ceux obtenus en conditions silencieuses. L'activité ultrasonore est bien mieux distribuée sur la surface car les ultrasons agissent par action combinée des courants convectifs (action globale) et de la cavitation (action locale). Dans le cas des ultrasons basse fréquence, les contributions de la cavitation acoustique et des courants de convection ont été mesurées par Hihn et al et représentent respectivement à 90% et 10% de l'agitation totale du système ¹³⁴.

Les différences d'aspect et de composition observées pour les revêtements réalisés en présence d'ultrasons basse ou haute fréquence sont d'ailleurs surprenantes. A 575 kHz, les contributions respectives de la cavitation et des courants convectifs à l'agitation globale du système n'ont pas été mesurées à ce jour, mais l'augmentation de la fréquence entraîne un accroissement du phénomène de convection au détriment de la cavitation. C'est pourquoi on pouvait légitimement s'attendre à ce que l'agitation générée par les ultrasons haute fréquence soit plus proche d'une agitation mécanique que lors d'une sonication basse fréquence. L'expérience montrant le contraire, il est possible que la décharge du complexe d'argent soit inhibée par un phénomène propre à cette condition hydrodynamique. Lors de l'utilisation des ultrasons haute fréquence, l'activité de cavitation inertielle est plus importante qu'avec des ultrasons basse fréquence et s'étend au-delà de la proximité du transducteur, jusqu'à la surface de l'électrode. On peut avancer l'hypothèse selon laquelle l'énergie libérée par les bulles de cavitation provoque la sonolyse des complexes métalliques.

La concentration en $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ étant 12 fois inférieure à celle de $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$, une grande partie du complexe d'argent serait indisponible à la réduction et la quantité restante servirait à la seule électrodéposition de Ag_3Sn .

IV. Conclusion

L'électrodéposition d'un alliage d'argent-étain est rendue possible grâce à l'utilisation d'électrolytes dans lesquels l'argent est complexé par les ions cyanures et l'étain par les ions pyrophosphates. Les ions cyanures possèdent également une affinité avec Sn^{2+} , c'est pourquoi il est nécessaire de ne pas déplacer l'équilibre de complexation dans ce sens en gardant la concentration en cyanure libre suffisamment basse. Les formulations obtenues permettent d'obtenir un alliage variant dans une très large gamme de composition.

L'étude électrochimique de ces électrolytes laisse apparaître plusieurs pics de réduction, dont l'un deux correspond à la décharge de l'alliage d'argent-étain. Le comportement anodique est relativement complexe avec l'apparition de nombreux pics, dont plusieurs sont attribués à l'oxydation de l'étain. Bien que ces différents pics ne soient pas clairement identifiés, ils pourraient correspondre à la dissolution de microstructures plus ou moins compactes.

Les revêtements électrodéposés via ces formulations offrent des comportements très différents basés sur la présence de trois phases cristallines: une solution solide d'étain dans l'argent (Ag), le composé défini Ag_3Sn , et la forme allotropique β de l'étain. Ces phases, ou mélanges de phases, sont associées à des microstructures caractéristiques.

La composition de l'alliage est extrêmement sensible aux conditions hydrodynamiques. Alors que les revêtements réalisés à vitesse d'agitation mécanique équivalente présentent une séparation très marquée des phases cristallines, l'utilisation des ultrasons basse fréquence favorise le mélange des phases grâce à une agitation mieux répartie combinant l'effet global des courants acoustiques à l'effet local de la cavitation. Le comportement est complètement différent avec les ultrasons haute fréquence, avec une inhibition de la réduction de la phase cristalline de l'argent. Cela pourrait être éventuellement imputée à la sonolyse de la grande majorité des ions $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ à proximité de l'interface.

Le rapport de complexation $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pyr}^{4-}]$ possède également une répercussion sur la distribution des phases cristallines. L'augmentation du ratio entraîne une diminution de la zone de dominance de la phase cristalline de l'argent au profit d'une augmentation de la zone de cohabitation des trois structures cristallines.

Conclusion générale

L'argent et les alliages d'argent-étain ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature, mais la nécessité de disposer d'une connaissance détaillée des électrolytes et des revêtements électrodéposés a mis en évidence le besoin d'une étude systématique. Ainsi ce travail s'est d'abord attaché à une description complète du comportement des électrolytes à base de cyanures d'argent, ainsi qu'à celles des formulations conduisant à différents alliages d'argent-étain, en fonction de la teneur en complexants. Les revêtements obtenus dans des conditions standards ont également fait l'objet d'une caractérisation fouillée, portant sur leur morphologie, leur comportement en dissolution anodique ainsi que leurs structures cristallines.

Avec en perspective l'utilisation d'ultrasons de puissance comme mode d'agitation, une étape importante a consisté en leur caractérisation. En plus d'évaluer la puissance transmise au milieu liquide et la nature de la cavitation par dosimétrie aux deux fréquences utilisées (20 et 575 kHz), la recherche de conditions équivalentes sous la forme d'une mesure électrochimique de transfert de matière identique a permis la comparaison dans les meilleures conditions. Réalisée d'abord à l'échelle du laboratoire entre une électrode tournante et des transducteurs de puissance, cette approche s'est étendue à un pilote de trois litres de capacité, permettant d'appréhender l'effet d'échelle sur des éprouvettes de plus grande taille. Le choix de représenter tous les résultats obtenus à une condition donnée en fonction de la densité de courant donne une vue très complète des contributions respectives de chacun des paramètres.

Dans ces conditions, ces travaux ont permis de mettre en avant le mécanisme d'action apporté par la cavitation acoustique. Pour des conditions d'agitation identiques, les revêtements obtenus sous ultrasons présentent un nombre de germes inférieur que ceux obtenus en conditions hydrodynamiques équivalentes, après que les moins adhérents d'entre eux aient été éliminés. La place laissée libre par ces germes favorise une croissance latérale selon une morphologie plus compacte.

L'étude de l'uniformité des revêtements dans les formes complexes a montré que l'utilisation d'ultrasons basse fréquence (20 kHz) permet une répartition plus homogène dans les zones creuses par action combinée des courants de convection et de la cavitation acoustique, et cela quelle que soit l'orientation du substrat par rapport à la propagation de l'onde.

Conclusion générale

L'électrodéposition d'un alliage d'argent-étain est également particulièrement sensible au mode d'agitation. Les revêtements obtenus en présence d'ultrasons présentent un aspect beaucoup plus homogène que ceux réalisés en conditions silencieuses. L'utilisation d'ultrasons de haute fréquence (575 kHz) induit un comportement totalement différent avec une inhibition de la formation de la phase cristalline de l'argent, que nous attribuons à la sonolyse des complexes métalliques par les radicaux hydroxyles.

Au fur et à mesure de l'avancement de ce travail, de nouvelles voies d'investigations se sont ouvertes, offrant des perspectives à ce travail.

La plupart des modèles de nucléation utilisés sont basés sur le phénomène de diffusion. Bien qu'ils permettent une modélisation correcte du processus en absence d'agitation, ils ne sont pas adaptés à l'étude d'un système en convection forcée. Le modèle de Hyde-Compton qui prend en compte les écoulements a été établi pour des très faibles concentrations en espèces, ce qui rend toute comparaison avec nos formulations impossible. Le développement d'un nouveau modèle de nucléation, ou l'adaptation d'un modèle existant à ces conditions d'agitation et de concentration, serait une piste de recherche intéressante.

Concernant l'uniformité des revêtements, il a été démontré que l'utilisation d'ultrasons de basse fréquence permet d'améliorer la distribution globale du revêtement par rapport à une simple agitation mécanique. La conception d'un pilote semi-industriel de grand volume (plusieurs dizaines de litres), comprenant plusieurs transducteurs basse fréquence pour une irradiation homogène, s'inscrirait dans la continuité de cette thèse.

Enfin, la dernière thématique interroge à plus long terme. La bonne compréhension des mécanismes de réduction et de dissolution des revêtements en présence d'ultrasons a soulevé des questions plus fondamentales. La différence flagrante dans la teneur des alliages obtenus entre les ultrasons basse et haute fréquence est étonnante et mériterait d'être étudiée plus en détail. Notons également que les électrolytes perdent en stabilité après avoir été irradiés pendant un temps long. Pour cette raison, les électrolytes étaient fraîchement préparés avant chaque série de revêtement. Une étude sur la stabilité de l'électrolyte d'argent-étain pourrait dès lors être envisagée.

Références bibliographiques

1. Michaud, L. Histoire de l'or et de l'argent: accompagnée d'un procédé prompt, facile et précis pour doser l'argent dans ses sels et ses alliages : traitement des balayures d'or et d'argent des ateliers : notes sur l'argenture et la dorure galvanique. (1852).
2. Graphique BullionVault des cours de l'argent. (2017). Available at: <https://or.bullionvault.fr/Cours-De-L-Argent-Metal.do>.
3. Pascal, P. V. H. & Collongues, R. Nouveau traité de chimie minérale publié sous la direction de Paul Pascal: Tome 3, Groupe Ia (suite) : Rubidium-Césium-Francium. Groupe Ib : Généralités-Cuivre-Argent-Or. (Masson, 1957).
4. Lacourcelle, L. Traité de galvanotechnique. (1996).
5. Cohen, U. Development of Silver-Palladium Alloy Plating for Electrical Contact Applications. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2489 (1984).
6. Doriot-Werlé, M., Banakh, O., Gay, P.-A., Matthey, J. & Steinmann, P.-A. Tarnishing resistance of silver-palladium thin films. *Surf. Coat. Technol.* **200**, 6696-6701 (2006).
7. Brasch, W. Electroplated gold-copper-silver alloys. (1993).
8. Kubota, N. & Sato, E. The properties of silver-tin alloy deposits from pyrophosphate bath. *Electrochimica Acta* **30**, 305-309 (1985).
9. Joseph, S. & Phatak, G. J. Effect of surfactant on the bath stability and electrodeposition of Sn-Ag-Cu films. *Surf. Coat. Technol.* **202**, 3023-3028 (2008).
10. Joseph, S. & Phatak, G. J. Effect of additives on the co-electrodeposition of Sn-Ag-Cu lead-free solder composition. *Sci. Technol. Spec. Adv. Mater. Polym. Aerosp. Def. Appl. Proc. SAMPADA-2008 Conf.* **168**, 219-223 (2010).
11. Gao, X. et al. LEO space environment exposure resistant behavior of Ag-Cu films. *Surf. Coat. Technol.* **275**, 303-308 (2015).
12. Berthelot, M., Duval, R. & Houdas, O. La chimie au moyen âge: 3 tom. (Otto Zeller. Amsterdam: Philo, 1967).
13. Baud, P. Traité de chimie industrielle: Métalloïdes et métaux. (Masson et Cie, 1951).

Références bibliographiques

14. Proner, A. Revêtements par projection thermique. Tech. Ing. (1999).
15. Bergmann, E. Dépôts sous vide par procédés plasma - Principes. Tech. Ing. (2014).
16. Belmonte, T. Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse. Tech. Ing. (2010).
17. Jakob, A., Schmidt, H., Djiele, P., Shen, Y. & Lang, H. Phosphane/phosphite silver(I) carboxylates as CVD precursors. *Microchim. Acta* **156**, 77–81 (2006).
18. Lee, K.-H., Takai, O. & Lee, M.-H. Tribological and corrosive properties of silver thin films prepared by e-beam ion plating method. *Proc. Front. Surf. Eng.* **169–170**, 695–698 (2003).
19. Bottari, P., Robin, F. & Parkinson, R. Dépôts de nickel chimique - obtention et propriétés. Tech. Ing. (2004).
20. Chalumeau, L. Dépôts électrolytiques Platine et platinoïdes. Tech. Ing. (2010).
21. Chalumeau, L. Dépôt électrolytique de l'or et de l'argent. Tech. Ing. (2010).
22. Quantin, D. Galvanisation à chaud - principe. Tech. Ing. (2004).
23. Endlé, J. & Aubrun, P. Traitements de surface des métaux - etamage par immersion. Tech. Ing. (1989).
24. Dimitrov, A. T., Jordanov, S. H., Popov, K. I., Pavlovic, M. G. & Radmilovic, V. Electrodeposition of Ag from nitrate solutions: Part I. Effect of phosphate ions on morphology. *J. Appl. Electrochem.* **28**, 791–796
25. Sharma, D. K., Ott, A., O'Mullane, A. P. & Bhargava, S. K. The facile formation of silver dendritic structures in the absence of surfactants and their electrochemical and SERS properties. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **386**, 98–106 (2011).
26. Watanabe, T. Nano-plating: microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure. (Elsevier, 2004).
27. Radmilović, V., Popov, I. K., Pavlović, G. M., Dimitrov, A. & Jordanov, H. S. The mechanism of silver granular electrodeposits formation. *J. Solid State Electrochem.* **2**, 162–169
28. Amblard, J., Froment, M., Georgoulis, C. & Papanastasiou, G. Sur le rôle de l'acide tartrique et des tartrates dans l'inhibition de la croissance dendritique de l'argent

- électrodéposé à partir d'une solution aqueuse de nitrate. Surf. Technol. **6**, 409–423 (1978).
29. Gay, P.-A., Berçot, P. & Pagetti, J. Electrodeposition and characterisation of Ag–ZrO₂ electroplated coatings. Surf. Coat. Technol. **140**, 147–154 (2001).
 30. Ren, F., Yin, L., Wang, S., Volinsky, A. A. & Tian, B. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings. Trans. Nonferrous Met. Soc. China **23**, 3822–3828 (2013).
 31. Davies, R. A. et al. Geometric, electronic and elastic properties of dental silver amalgam γ -(Ag₃Sn), γ_1 -(Ag₂Hg₃), γ_2 -(Sn₈Hg) phases, comparison of experiment and theory. Intermetallics **18**, 756–760 (2010).
 32. Kim, J. Y., Yu, J., Lee, J. H. & Lee, T. Y. The effects of electroplating parameters on the composition and morphology of Sn-Ag solder. J. Electron. Mater. **33**, 1459–1464
 33. Ashworth, M. A. et al. The effect of electroplating parameters and substrate material on tin whisker formation. Microelectron. Reliab. **55**, 180–191 (2015).
 34. Baated, A., Hamasaki, K., Kim, S. S., Kim, K.-S. & Sugauma, K. Whisker Growth Behavior of Sn and Sn Alloy Lead-Free Finishes. J. Electron. Mater. **40**, 2278–2289 (2011).
 35. Kubota, N. & Sato, E. Conductivity and ion transport in silver–tin pyrophosphate baths. Electrochimica Acta **29**, 361–364 (1984).
 36. Hrussanova, A. & Krastev, I. Electrodeposition of silver–tin alloys from pyrophosphate-cyanide electrolytes. J. Appl. Electrochem. **39**, 989–994 (2009).
 37. Billard, A. & Perry, F. Pulvérisation cathodique magnétron. Tech. Ing. (2005).
 38. Miomandre, F., Sadki, S., Audebert, P. & Méallet-Renault, R. Electrochimie: Des concepts aux applications - 2nde édition. (2011).
 39. Chassaing, E. Alliages électrodéposés. Tech. Ing. (2006).
 40. Coudreuse, L., Chêne, J. & Brass, A.-M. Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes. Tech. Ing. (2000).
 41. Pourbaix, M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. (1963).

Références bibliographiques

42. Azzam, A. M. & Shimi, I. A. W. Studies of the Properties of Silver Cyanide Complexes. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 284–292 (1963).
43. Ammar, I. A., Darwish, S. & Rizk, K. Potentiometric study of silver cyanide complexes. *Electrochimica Acta* **12**, 647–656 (1967).
44. Baltrūnas, G. The mechanism of electrode process in the system silver/silver cyanide complexes. *Electrochimica Acta* **48**, 3659–3664 (2003).
45. Gauguin, R. A potentiometric study of the properties of silver cyanide. *J Chim. Phys.* **42**, 28–39 (1945).
46. Gay, P.-A. Elaboration de revêtements composites électrolytiques à base d'argent: relation entre microstructure et résistance à l'usure et à la sulfuration. (2002).
47. Blair, A. Silver plating. *Met. Finish.* **99, Supplement 1**, 298–304 (2001).
48. Chevalier, J. W., Gernon, M. D. & Janney, P. K. Precious metal deposition composition and process. (2001).
49. Brenner, A. Electrodeposition of alloys. principles and practice Volume II,. (1963).
50. Landolt, D. Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. *Electrochimica Acta* **39**, 1075–1090 (1994).
51. Karakaya, I. & Thompson, W. T. The Ag-Sn (Silver-Tin) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **8**, 340–347 (1987).
52. Pascal, P. & Lemanceau, B. Nouveau traité de chimie minérale: Tome 8, troisième fascicule: Germanium, étain, plomb. (Masson, 1968).
53. Sang, X., Du, K. & Ye, H. An ordered structure of Cu₃Sn in Cu–Sn alloy investigated by transmission electron microscopy. *J. Alloys Compd.* **469**, 129–136 (2009).
54. Degtyareva, V., Nover, G., Schönbohm, D. & Klapper, H. A new intermetallic phase in Ag₂Bi alloy produced by pressure-temperature action. *Solid State Commun.* **106**, 259–262 (1998).
55. Brooks, P. . & Gillam, E. The ε-phase in the Cu-Sn system. *Acta Metall.* **18**, 1181–1185 (1970).

56. Van Sande, M., De Ridder, R., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J. & Amelinckx, S. High resolution study of one-dimensional long period superstructures in Cu₃Sn with additions of zinc and nickel. *Phys. Status Solidi A* **48**, 383–394 (1978).
57. Bernal, J. D. The Complex Structure of the Copper–Tin Intermetallic Compounds. *Nature* **122**, 54 (1928).
58. Hempel, W., Herklotz, G., Gerhard, A. & Frey, T. Bright silver/tin alloy galvanically deposited from cyanide bath. (1996).
59. Tur'yan, I. Y., Kravstov, V. I. & Kondat'ev, V. V. Potentiometric stability study of tin(II) complexes in pyrophosphate ion containing alkaline solutions. *Sov. Electrochem.* **22**, 1305–1310 (1986).
60. Tur'yan, I. Y., Kravstov, V. I. & Kondat'ev, V. V. Comparative study of stability of simple and protonated tin (II) pyrophosphato complexes. *Elektrokhimiâ* **22**, 1618–1624 (1986).
61. Duffield, J. R., Williams, D. R. & Kron, I. Speciation studies of the solubility and aqueous solution chemistry of tin(II)- and tin(IV)-pyrophosphate complexes. *Polyhedron* **10**, 377–387 (1991).
62. Buchner, M. R., Kraus, F. & Schmidbaur, H. Pyrophosphate Complexation of Tin(II) in Aqueous Solutions as Applied in Electrolytes for the Deposition of Tin and Tin Alloys Such as White Bronze. *Inorg. Chem.* **51**, 8860–8867 (2012).
63. Herklotz, G., Frey, T. & Hempel, W. Electroplating bath for the electrodeposition of silver-tin alloys. (1996).
64. Heber, J. & Egli, A. Tin-silver electrolyte. (2006).
65. Hansen, C., Sommer, V. & De Vogelaere, M. Electrolysis bath for electrodepositing silver-tin alloys. (2005).
66. Hrussanova, A., Krastev, I., Beck, G. & Zielonka, A. Properties of silver-tin alloys obtained from pyrophosphate-cyanide electrolytes containing EDTA salts. *J. Appl. Electrochem.* **40**, 2145–2151 (2010).
67. Paunovic, M. & Schlesinger, M. *Fundamentals of electrochemical deposition*. (Wiley-Interscience, 2006).

Références bibliographiques

68. Trémillon, B. & Durand, G. Electrochimie : lois régissant les processus. Tech. Ing. (2000).
69. Budevski, E., Staikov, G. & Lorenz, W. Electrochemical Phase Formation and Growth. (2008).
70. Finch, G. I., Wilman, H. & Yang, L. Crystal growth at the cathode. Discuss. Faraday Soc. **1**, 144 (1947).
71. Scharifker, B. & Hills, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. Electrochimica Acta **28**, 879–889 (1983).
72. Scharifker, B. R. & Mostany, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **177**, 13–23 (1984).
73. Sluyters-Rehbach, M., Wijenberg, J. H. O. ., Bosco, E. & Sluyters, J. . The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallisation mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth. J. Electroanal. Chem. **236**, 1–20 (1987).
74. Heerman, L. & Tarallo, A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth.pdf. J. Electroanal. Chem. **470**, 70–76 (1999).
75. Heerman, L. & Tarallo, A. Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth.pdf. J. Electroanal. Chem. **451**, 101–109 (1998).
76. Grujicic, D. & Pesic, B. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. Electrochimica Acta **50**, 4426–4443 (2005).
77. Lin, Z.-B., Xie, B.-G., Chen, J.-S., Sun, J.-J. & Chen, G.-N. Nucleation mechanism of silver during electrodeposition on a glassy carbon electrode from a cyanide-free bath with 2-hydroxypyridine as a complexing agent. J. Electroanal. Chem. **633**, 207–211 (2009).
78. Nasirpouri, F. et al. Refinement of electrodeposition mechanism for fabrication of thin nickel films on n-type silicon (1 1 1). J. Electroanal. Chem. **690**, 136–143 (2013).

Références bibliographiques

79. Palomar-Pardavé, M., gonzalez, ignacio, Soto, A. B. & Arce, E. M. Influence of the coordination sphere on the mechanism of cobalt nucleation onto glassy carbon. *J. Electroanal. Chem.* **443**, 125–136 (1998).
80. Dognon, A. *Les Ultrasons et leurs applications*. (1953).
81. DUMMER, G. W. A. Chapter 11 - A Concise Description of Each Invention in Date Order. in *Electronic Inventions and Discoveries (Third Revised and Expanded Edition)* 48–217 (Pergamon, 1983).
82. Richards, W. T. & Loomis, A. L. The chemical effects oh high frequency sound waves I, a preliminary survey. *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3086–3100 (1927).
83. Harvey, E. N. & Loomis, A. L. High Frequency Sound Waves of Small Intensity and their Biological Effects. *Nature* **121**, 622–624 (1928).
84. *Power Ultrasound in Electrochemistry: From Versatile Laboratory Tool to Engineering Solution*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2012).
85. Mason, T. J. Sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and related disciplines. in *Ultrasound Angioplasty* (ed. Siegel, R. J.) 25–54 (Springer US, 1996).
86. Fleury, P. & Mathieu, J. P. *Vibrations mécaniques, acoustique*. (Eyrolles, 1968).
87. Guinon, R., Chaillout, J.-J., Despesse, G. & Jager, T. Récupération de l'énergie des gouttes de pluie pour l'alimentation de microsystemes autonomes. (2009).
88. Hallez, L. *Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie: application à l'irradiation de polymères*. (Université de Franche Comté, 2009).
89. Serway, R. *Physique 3: optique et physique moderne 3eme édition*. (De Boeck Université, 1990).
90. Lefebvre, J.-P., Lasaygue, P., Potel, C. & de Belleval, J.-F. L'acoustique ultrasonore et ses applications, 1ere partie. *Acoust. Tech.* **36**, 4–11 (2004).
91. Viennet, R. et al. Visualisation and electrochemical determination of the actives zones in an ultrasonic reactor using 20 and 500 kHz frequencies. *4th Conf. Appl. Power Ultrasound Phys. Chem. Process.* **11**, 125–129 (2004).

Références bibliographiques

92. Markham, J. J., Beyer, R. T. & Lindsay, R. B. Absorption of Sound in Fluids. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 353–411 (1951).
93. Fox, F. E. Ultrasonic absorption in water. *J. Acoust. Soc. Am.* **12**, 505 (1941).
94. Pierce, A. D. *Acoustics: an introduction to its physical principles and applications*. (1989).
95. Eckart, C. Vortices and streams caused by sound waves. *Phys. Rev.* **73**, 68–76 (1948).
96. Madelin, G., Grucker, D., Franconi, J.-M. & Thiaudiere, E. Magnetic resonance imaging of acoustic streaming: Absorption coefficient and acoustic field shape estimation. *Ultrasonics* **44**, 272–278 (2006).
97. Beyer, R. T. Radiation pressure : the history of a mislabeled tensor. *J. Acoust. Soc. Am.* **63**, 1025 (1978).
98. Suslick, K. S. et al. Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **357**, 335–353 (1999).
99. Humphrey, V. F. Ultrasound and matter - Physical interactions. *Eff. Ultrasound Infrasound Relev. Hum. Health* **93**, 195–211 (2007).
100. Dear, J. P. & Field, J. E. A study of the collapse of arrays of cavities. *J. Fluid Mech.* **190**, 409 (1988).
101. Viot, M. et al. Acoustic Cavitation at the Water–Glass Interface. *J. Phys. Chem. C* **114**, 13083–13091 (2010).
102. Riesz, P., Berdahl, D. & Christman, C. L. Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions. *Environ. Health Perspect.* **64**, 233–252 (1985).
103. Iida, Y., Yasui, K., Tuziuti, T. & Sivakumar, M. Sonochemistry and its dosimetry. *Microchem. J.* **80**, 159–164 (2005).
104. Luche, J. L. Developments of the new ‘experimental theory’ of sonochemistry initiated in Grenoble. *Ultrasonics* **30**, 156–162 (1992).
105. Colarusso, P. & Serpone, N. Sonochemistry II.—Effects of ultrasounds on homogeneous chemical reactions and in environmental detoxification. *Res. Chem. Intermed.* **22**, 61–89 (1996).

Références bibliographiques

106. Bonyadi, Z., Dehghan, A. A. & Sadeghi, A. Determination of sonochemical technology efficiency for cyanide removal from aqueous solutions. *World Appl. Sci. J.* **18**, 425–429 (2012).
107. Hong, Q., Hardcastle, J. L., McKeown, R. A. J., Marken, F. & Compton, R. G. The 20 kHz sonochemical degradation of trace cyanide and dye stuffs in aqueous media. *New J. Chem.* **23**, 845–849 (1999).
108. Saterlay, A. J., Hong, Q., Compton, R. G. & Clarkson, J. Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes. *Ultrason. Sonochem.* **7**, 1–6 (2000).
109. Jawale, R. H., Tandale, A. & Gogate, P. R. Novel approaches based on ultrasound for treatment of wastewater containing potassium ferrocyanide. *Ultrason. Sonochem.* **38**, 402–409 (2017).
110. Walker, C. T. & Walker, R. Effect of ultrasonic agitation on some properties of electrodeposits. *Electrodepos. Surf. Treat.* **1**, 457–469 (1973).
111. Touyeras, F. et al. Effects of ultrasonic irradiation on the properties of coatings obtained by electroless plating and electro plating. *Ultrason. Sonochem.* **12**, 13–19 (2005).
112. Walker, R. & Walker, C. T. New explanation for the brightness of electrodeposits produced by ultrasound. *Ultrasonics* **13**, 79–82 (1975).
113. Mallik, A. & Ray, B. C. Morphological study of electrodeposited copper under the influence of ultrasound and low temperature. *Thin Solid Films* **517**, 6612–6616 (2009).
114. Tudela, I. et al. Ultrasound-assisted electrodeposition of nickel: Effect of ultrasonic power on the characteristics of thin coatings. *Surf. Coat. Technol.* **264**, 49–59 (2015).
115. García-Lecina, E., García-Urrutia, I., Díez, J. A., Morgiel, J. & Indyka, P. A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* **206**, 2998–3005 (2012).
116. Chang, L. M., Guo, H. F. & An, M. Z. Electrodeposition of Ni–Co/Al₂O₃ composite coating by pulse reverse method under ultrasonic condition. *Mater. Lett.* **62**, 3313–3315 (2008).

117. Kobayashi, K., Chiba, A. & Minami, N. Effects of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions. *Ultrasonics* **38**, 676–681 (2000).
118. Ohsaka, T., Isaka, M., Hirano, K. & Ohishi, T. Effect of ultrasound sonication on electroplating of iridium. *Ultrason. Sonochem.* (2007). doi:10.1016/j.ultsonch.2007.11.002
119. Zaidman, G. N. *Appl. Electrochem. Phenom.* (1965).
120. Chiba, A. & Wu, W.-C. Ultrasonic agitation effects on the electrodeposition of copper from a cupric-EDTA bath. *Plat. Surf. Finish.* **79**, 62–66 (1992).
121. Martins, L. et al. Morphology of Copper Coatings Electroplated in an Ultrasonic Field. *Mater. Sci. Forum* **455–456**, 844–848 (2004).
122. Pollet, B., Lorimer, J. ., Phull, S. . & Hihn, J. . Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solutions. *Ultrason. Sonochem.* **7**, 69–76 (2000).
123. Schneider, O., Matic, S. & Argiris, C. Application of the electrochemical quartz crystal microbalance technique to copper sonoelectrochemistry: Part 1. Sulfate-based electrolytes. *Electrochimica Acta* **53**, 5485–5495 (2008).
124. Su, F., Liu, C. & Huang, P. Ultrasound-assisted pulse electrodeposition and characterization of Co-W/MWCNTs nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* **309**, 200–208 (2014).
125. Jensen, J. A. D., Pocwiardowski, P., Persson, P. O. Å., Hultman, L. & Møller, P. Acoustic streaming enhanced electrodeposition of nickel. *Chem. Phys. Lett.* **368**, 732–737 (2003).
126. Mahmood, T. R., Dennis, J. K. & Barrett, P. L. Effect of ultrasonic agitation on Ni-Co and Ni-Fe deposition. *Surf. Technol.* **22**, 219–239 (1984).
127. Barthès, M. et al. Characterization of the activity of ultrasound emitted in a perpendicular liquid flow using Particle Image Velocimetry (PIV) and electrochemical mass transfer measurements. *Ultrasonics* **59**, 72–78 (2015).
128. Mandroyan, A., Viennet, R., Bailly, Y., Doche, M.-L. & Hihn, J.-Y. Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sonoreactor working at two low frequencies (20 and 40 kHz). Part I: Active zone visualization by laser tomography. *Ultrason. Sonochem.* **16**, 88–96 (2009).

129. Mandroyan, A. et al. Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sono-reactor working at two low frequencies (20 and 40 kHz). Part II: Mapping flow velocities by particle image velocimetry (PIV). *Ultrason. Sonochem.* **16**, 97–104 (2009).
130. Mandroyan, A., Hihn, J.-Y., Doche, M.-L. & Pothier, J.-M. A predictive model obtained by identification for the ultrasonic “equivalent” flow velocity at surface vicinity. *Sonochemistry Scale Ind. Dev.* **17**, 965–977 (2010).
131. Pollet, B., Lorimer, J., Hihn, J., Doche, M. & Mason, T. The effect of ultrasound upon the electrode kinetic parameters of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox couple. Fourth Conf. Appl. Power Ultrasound Phys. Chem. Process. (2003).
132. Pollet, B. et al. Electrochemical study of silver thiosulphate reduction in the absence and presence of ultrasound. Ninth Conf. Eur. Soc. Sonochemistry **12**, 7–11 (2005).
133. Pollet, B. G. et al. Transport limited currents close to an ultrasonic horn. *J. Electrochem. Soc.* **154**, 131–138 (2007).
134. Hihn, J.-Y., Doche, M.-L., Mandroyan, A., Hallez, L. & Pollet, B. G. Respective contribution of cavitation and convective flow to local stirring in sonoreactors. *Ultrason. Sonochem.* **18**, 881–887 (2011).
135. Das, A., Mallik, A. & Ray, B. C. Analysis of Effect of Ultrasound on the Magnetic Topography of Electroplated Ni Films by Magnetic Force Microscopy (MFM). *Metall. Mater. Trans. B* **43**, 267–275 (2011).
136. Floate, S., Hyde, M. & Compton, R. G. Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound. *J. Electroanal. Chem.* **523**, 49–63 (2002).
137. Hyde, M. E., Klymenko, O. V. & Compton, R. G. The theory of electrodeposition in the presence of forced convection: Transport controlled nucleation of hemispheres. *J. Electroanal. Chem.* **534**, 13–17 (2002).
138. Hyde, M. E. & Compton, R. G. Theoretical and experimental aspects of electrodeposition under hydrodynamic conditions. *J. Electroanal. Chem.* **581**, 224–230 (2005).

Références bibliographiques

139. Pflieger, R., Chave, T., Vite, G., Jouve, L. & Nikitenko, S. I. Effect of operational conditions on sonoluminescence and kinetics of H₂O₂ formation during the sonolysis of water in the presence of Ar/O₂ gas mixture. *Ultrason. Sonochem.* **26**, 169–175 (2015).
140. Bard, A. & Faulkner, L. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. (Wiley, 2000).
141. Brennen, C. E. *Fundamentals of multiphase flow*. (Cambridge University Press, 2005).
142. Savall, C., Godon, A., Creus, J. & Feaugas, X. Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath. *Surf. Coat. Technol.* **206**, 4394–4402 (2012).
143. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967).
144. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969).
145. Krastev, I., Zielonka, A., Nakabayashi, S. & Inokuma, K. A cyclic voltammetric study of ferrocyanide-thiocyanate silver electrodeposition electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* **31**, 1041–1047 (2001).
146. Müller, C., Sarret, M. & Benballa, M. Some peculiarities in the codeposition of zinc–nickel alloys. *Electrochimica Acta* **46**, 2811–2817 (2001).
147. Hagan, C. & Coury, L. A. Comparison of hydrodynamic voltammetry implemented by sonication to a rotating disk electrode. *Anal. Chem.* **66**, 399–405 (1994).
148. Cooper, E. L. Mass Transport in Sonovoltammetry with Evidence of Hydrodynamic Modulation from Ultrasound. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1994 (1998).
149. Koda, S., Kimura, T., Kondo, T. & Mitome, H. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrason. Sonochem.* **10**, 149–156 (2003).
150. Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F. & Chiha, M. Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production. *J. Hazard. Mater.* **178**, 1007–1014 (2010).

151. Bozzini, B., Pietro De Gaudenzi, G. & Mele, C. A SERS investigation of the electrodeposition of Ag–Au alloys from free-cyanide solutions. *J. Electroanal. Chem.* **563**, 133–143 (2004).
152. Godon, A. et al. Characterization of electrodeposited nickel coatings from sulphamate electrolyte without additive. *Mater. Charact.* **62**, 164–173 (2011).
153. Pangarov, N. A. Preferred orientations in electro-deposited metals. *J. Electroanal. Chem.* **9**, 70–85 (1965).
154. Shkatulyak, N. Effect of Stacking Fault Energy on the Mechanism of Texture Formation during Alternating Bending of FCC Metals and Alloys. *Int. J. Nonferrous Metall.* **02**, 35–40 (2013).
155. Mercier, J. P., Zambelli, G., Kurz, W. & Mercier, J. P. *Introduction à la science des matériaux.* (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2002).
156. Callister, W. D. & Morin, A. *Science et génie des matériaux.* (Modulo ; Dunod, 2001).
157. Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M. & Romero-Romo, M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. *Electrochimica Acta* **50**, 4736–4745 (2005).
158. Miller, B. & Menezes, A. Conductivity and Other Transport Parameters in Ammonium Citrate Gold Baths. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1006 (1976).
159. Scharifker, B. R. Electrochemical Nucleation on Active Sites. in *Electrochemistry in Transition* (eds. Murphy, O. J., Srinivasan, S. & Conway, B. E.) 499–508 (Springer US, 1992). doi:10.1007/978-1-4615-9576-2_31
160. Palomar-Pardavé, M. Silver Electrocrystallization on Vitreous Carbon from Ammonium Hydroxide Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1551 (1996).
161. Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition. in *Electrochemical Phase Formation and Growth* (eds. Budevski, E., Staikov, G. & Lorenz, W. J.) I–XI (Wiley-VCH Verlag GmbH, 1996). doi:10.1002/9783527614936.fmatter
162. Khelladi, M. R. et al. Nucleation, growth and properties of Co nanostructures electrodeposited on n-Si(111). *Appl. Surf. Sci.* **258**, 3907–3912 (2012).

Références bibliographiques

163. Savéant, J.-M. Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry. (Wiley-Interscience, 2006).
164. Arai, S. & Watanabe, T. Microstructure of Sn–Ag Alloys Electrodeposited from Pyrophosphate-Iodide Solutions. *Mater. Trans. JIM* **39**, 439–445 (1998).
165. Meudre, C. et al. Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin–copper alloys from acid sulfate electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* **252**, 93–101 (2014).
166. Walsh, F. C. & Ponce de León, C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surf. Coat. Technol.* **259, Part C**, 676–697 (2014).
167. Dobrovolska, T., Veleva, L., Krastev, I. & Zielonka, A. Composition and Structure of Silver-Indium Alloy Coatings Electrodeposited from Cyanide Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **152**, C137 (2005).
168. Krastev, I., Dobrovolska, T., Kowalik, R., Zabinski, P. & Zielonka, A. Properties of silver–indium alloys electrodeposited from cyanide electrolytes. *Electrochimica Acta* **54**, 2515–2521 (2009).
169. Cavallotti, P. L., Nobili, L. & Vincenzo, A. Phase structure of electrodeposited alloys. *Electrochimica Acta* **50**, 4557–4565 (2005).
170. Cœuret, F. & Storck, A. *Eléments de génie électrochimique*. (Tec & Doc Lavoisier, 1984).
171. Ligier, V., Hihn, J. Y., Wéry, M. & Tachez, M. The effects of 20 kHz and 500 kHz ultrasound on the corrosion of zinc pre-coated steels in [Cl⁻] [SO₂⁻⁴] [HCO⁻³] [H₂O₂] electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* **31**, 213–222 (2001).

Annexes

Annexe I : Essais préliminaires

Des essais préliminaires ont été réalisés à partir d'un électrolyte d'argent commercial de manière à mettre en avant l'influence des ultrasons sur l'électrodéposition des métaux.

I. Montage expérimental

Le montage expérimental utilise un transducteur multifréquence qui permet de générer des ultrasons à trois longueurs d'onde différentes : 575, 856 et 1135 kHz. Il est surmonté d'un réacteur double paroi permettant de maintenir le liquide à une température constante de 25°C. Les échantillons sont des plaques de cuivre (5 x 2,5 cm), orientées parallèlement au sens de déplacement de l'onde acoustique. Les anodes sont en titanes platinés et font face aux échantillons (Figure 180).

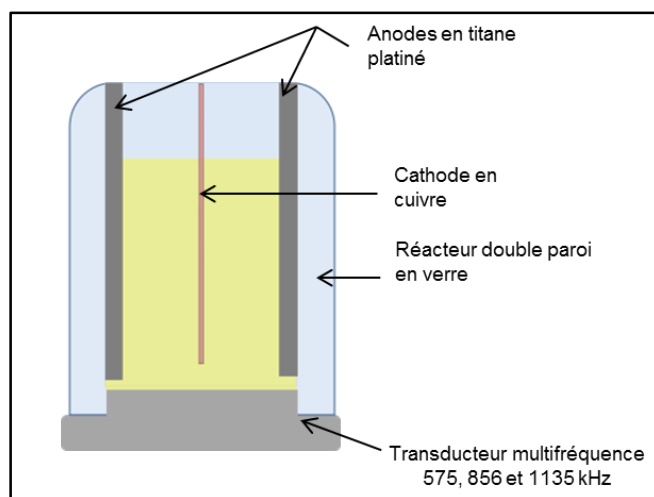


Figure 180 : Montage expérimental des essais préliminaires

L'électrodéposition de l'argent a été réalisée à partir d'un électrolyte commercial de la société *Cookson Electronics*, dont la composition est donnée dans le Tableau 23, à une densité de courant de 1 A.dm⁻² et pendant une durée de 15 minutes.

Composé	Concentration
AgCN	50 g.L-1
KCN	127 g.L-1
K₂CO₃	18 g.L-1
KOH	5 g.L-1
SILVREX R107 HARDENER	25 mL.L-1
SILVREX BRIGHTENER	5 mL.L-1

Tableau 23 : Composition de l'électrolyte d'argent commercial

II. Aspect visuel

L'aspect des revêtements obtenus en condition silencieuse et en présence d'ultrasons aux différentes fréquences est présenté dans la Figure 181. En absence de sonication, le revêtement possède une couleur blanche et mate uniforme. L'utilisation des ultrasons provoque l'apparition de stries tantôt mates, tantôt brillantes.

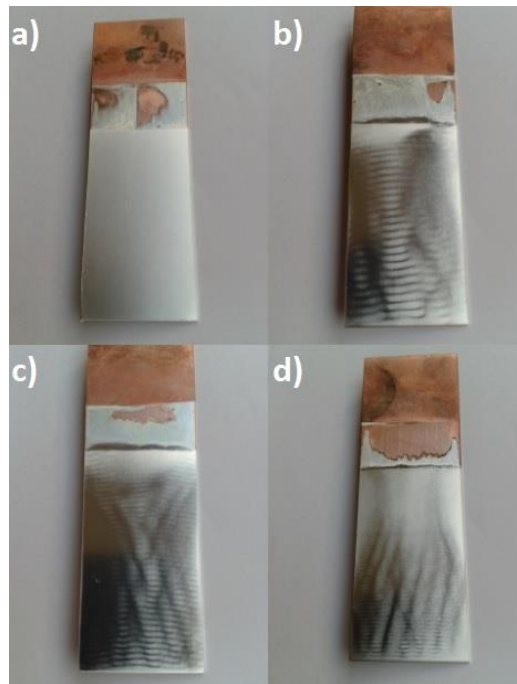


Figure 181 : Aspect des revêtements obtenus : a) en condition silencieuse ; b) sous sonication à 575 kHz ; c) à 856 kHz ; d) à 1135 kHz

La distance séparant deux stries identiques varie en fonction de la fréquence des ultrasons et correspond dans chaque cas à la demi-longueur d'onde utilisée (Figure 182).

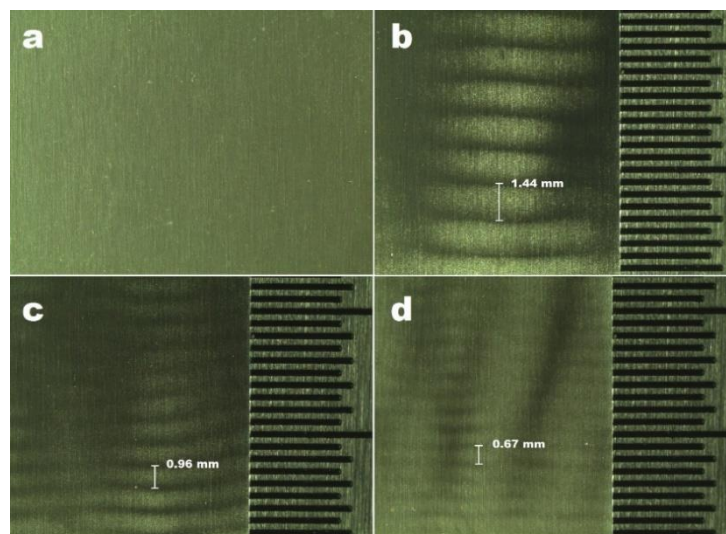


Figure 182 : Mesure de la distance séparant deux stries au microscope : a) en condition silencieuse ; b) sous sonication à 575 kHz ; c) à 856 kHz ; d) à 1135 kHz

III. Microstructure des revêtements

La microstructure des revêtements au niveau des zones mates (Figure 183b) est très rugueuse et ressemble à celle rencontrée lorsque l'électrodéposition se déroule en condition silencieuse (Figure 183a). Les zones brillantes présentent au contraire une morphologie beaucoup plus lisse (Figure 183c).

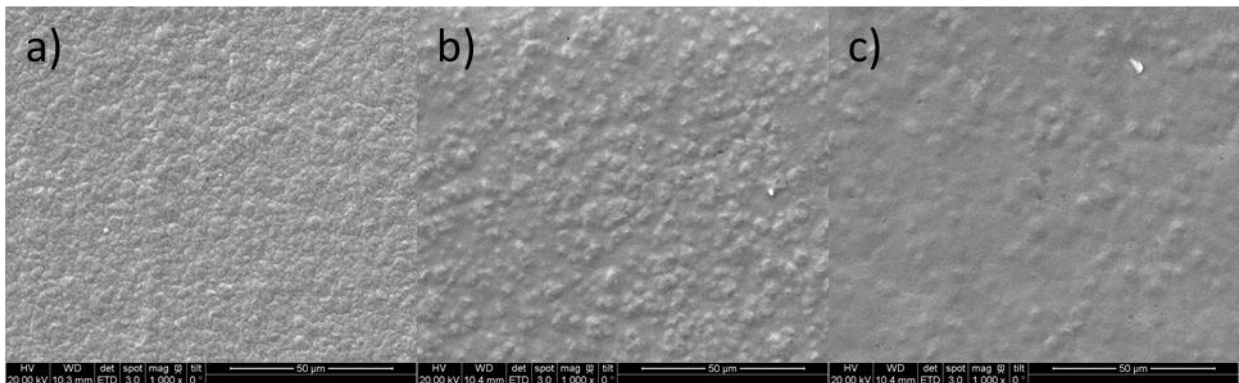


Figure 183 : Microstructures des revêtements : a) condition silencieuse ; b) 575kHz, zone mate ; c) 575 kHz, zone brillante

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Touyeras et al ¹¹¹ pour un revêtement de nickel. Les auteurs obtenaient des zones lisses et brillantes au niveau des ventres de pression, sièges de la cavitation acoustique, et des zones plutôt mates et rugueuses aux nœuds de pression.

Annexe II : Voltammétrie de l'argent

La voltammétrie de l'argent a été réalisée dans différentes conditions hydrodynamiques : sans agitation, en présence d'ultrasons haute fréquence (575 kHz) et à vitesse d'agitation mécanique équivalente.

La Figure 184 présente les voltammétries cycliques obtenues dans les différentes conditions d'agitation. Sans agitation, on retrouve les deux pics cathodiques correspondant à la réduction des complexes $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ et $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ et deux pics anodiques correspondant à une dissolution en deux temps (préalablement observé en Figure 70 et discuté dans la Partie C, Chapitre I:1.1.b).

A vitesse hydrodynamique équivalente, le profil de la courbe est similaire. Les différents pics sont toujours bien identifiés mais les densités de courant obtenues dans cette situation sont bien supérieures. L'augmentation de la densité de courant est attribuée à l'augmentation du transfert de matière par augmentation de l'agitation globale du milieu.

Enfin, en présence d'ultrasons, le signal obtenu est beaucoup moins net. Les pics cathodiques sont moins bien définis et le signal anodique est perturbé par les bulles de cavitation. Les densités de courant obtenues sont également bien plus grandes que dans les autres conditions, ce qui peut être attribué à une augmentation du transfert de matière à l'interface grâce à l'action combinée des courants de convection et de la cavitation acoustique.

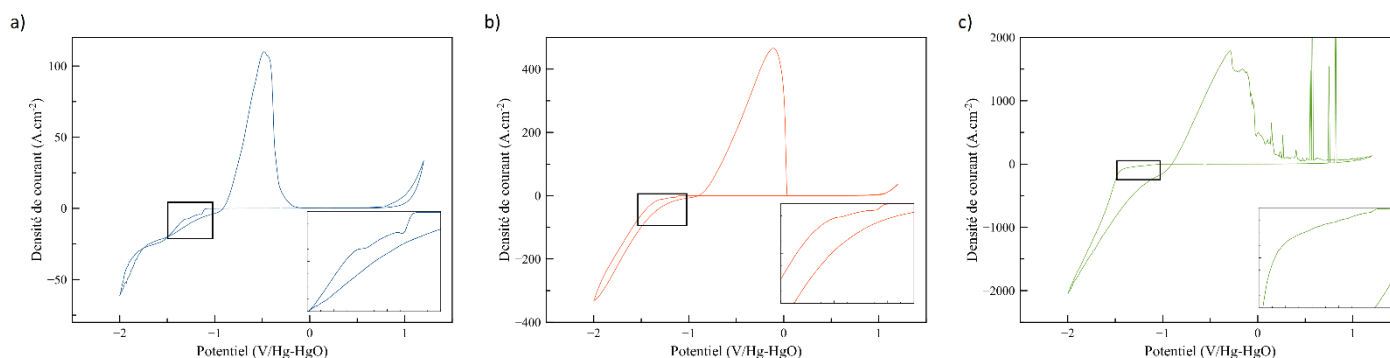


Figure 184 : voltammétrie cyclique de l'argent obtenue dans différentes conditions hydrodynamiques : a) sans agitation; b) agitation hydrodynamique équivalente ; c) ultrasons haute fréquence (575 kHz, 150 W.L^{-1})

Annexe III : Détermination du coefficient de diffusion par l'équation de Levich

I. Equation de Levich

Lorsque l'on se place dans des conditions de concentration telles que la réaction électrochimique est limitée par la diffusion, le flux d'espèce électroactive à la surface de l'électrode est directement proportionnel à la convection provoquée par la rotation d'une électrode à disque tournant.

L'équation de Levich donne la densité de courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode ¹⁴⁰:

$$j_{lim} = 0,62zFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad \text{Équation 78}$$

j_{lim} : densité de courant limite de diffusion ($A.m^{-2}$)

z : nombre d'électron échangé

D : coefficient de diffusion de l'espèce ($m^2.s^{-1}$)

F : constante de Faraday ($96\,500\ C.mol^{-1}$)

ω : vitesse de rotation de l'électrode ($rad.s^{-1}$)

C : concentration de l'espèce ($mol.m^{-3}$)

ν : viscosité dynamique de la solution ($m^2.s^{-1}$)

La mesure du courant limite de diffusion par voltamétrie ou chronoampérométrie en faisant varier la vitesse de rotation permet d'obtenir une droite dont le coefficient directeur est directement proportionnel au coefficient de diffusion.

II. Voltammétrie linéaire

De manière à se placer dans des conditions où la réaction électrochimique est limitée par le transfert de matière, l'électrolyte d'argent a été dilué par 100 ($C_{Ag(CN)_2^-} = 3,5\ mmol.l^{-1}$). La voltamétrie linéaire de cette solution a été réalisée en faisant varier la vitesse de rotation entre 200 et 3000 tours par minute (Figure 185a).

Malgré la faible concentration en espèce électroactive, les paliers de diffusion ne sont pas bien définis. Les courbes présentent un pic de réduction aux alentours de $-0,8\ V/Hg-HgO$ mais le courant continue à augmenter au-delà. Les valeurs de courant enregistrées au niveau de ce potentiel permettent de tracer une droite représentant la densité de courant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (Figure 185b).

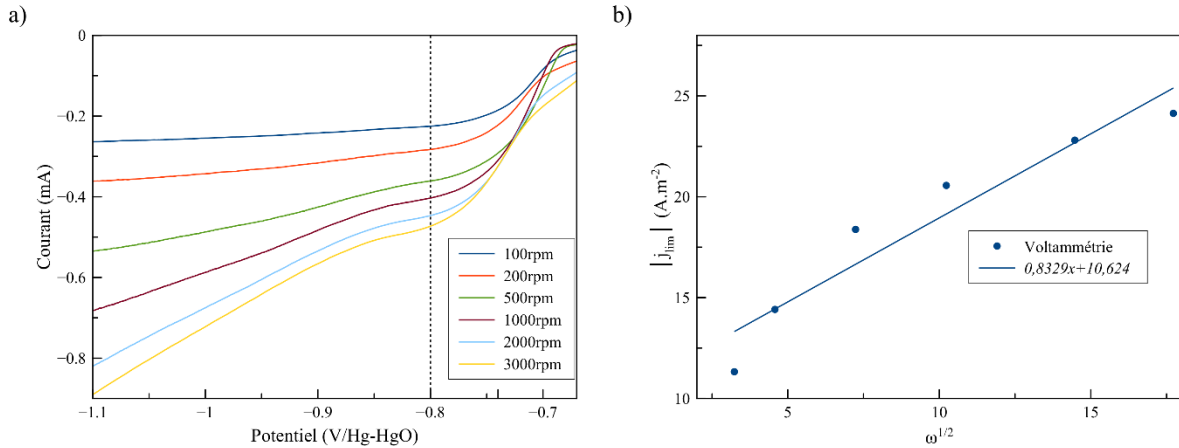


Figure 185 : a) Voltammétrie linéaire de l'électrolyte d'argent dilué ($v=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) ; b) Représentation de la densité de courant limite en fonction de la vitesse de rotation

Il est possible de remonter au coefficient de diffusion à partir du coefficient directeur (noté a) de la droite :

$$D = \left(\frac{a v^{1/6}}{0,62 z F C} \right)^{3/2} \quad \text{Équation 79}$$

La viscosité de la solution mesurée à partir d'un viscosimètre à capillaire est égale à $9,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à un coefficient de diffusion de $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

III. Chronoampérométrie

De façon à confirmer ce résultat, la chronoampérométrie de la solution a été réalisée à un potentiel de $-0,8 \text{ V/Hg-HgO}$, en partant d'une vitesse de rotation nulle et en l'augmentant progressivement jusqu'à 3000 tours/minute (Figure 186a).

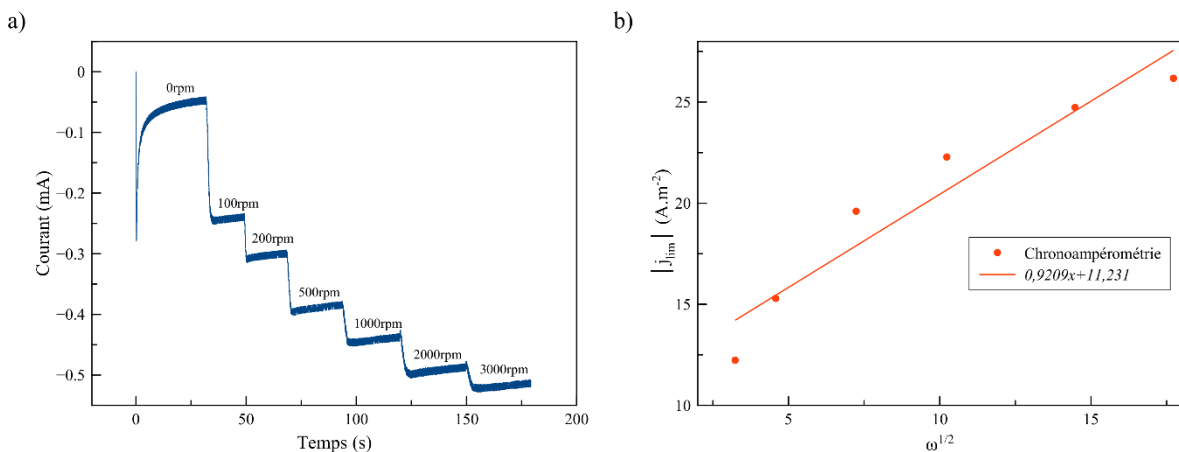


Figure 186 : a) Chronoampérométrie de l'électrolyte d'argent dilué ; b) Représentation de la densité de courant limite en fonction de la vitesse de rotation

La courbe présente une succession de paliers de courant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. La représentation de la densité de courant limite en fonction de $\omega^{1/2}$ permet de remonter au coefficient de diffusion en utilisant la même méthode que précédemment (Figure 186b). Le coefficient de diffusion obtenu est égal à $2,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est très proche de la valeur obtenue par voltamétrie.

IV. Cinétique hétérogène

Une troisième méthode consiste à mesurer les courants dans la pente cathodique, avant le pic de réduction (Figure 187a). Dans cette partie de la courbe, le courant est à la fois dépendant de la cinétique de transfert électronique et du transport de masse, selon l'équation de Koutecky-Levich ¹³²:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{lim}} \quad \text{Équation 80}$$

j_{lim} : densité de courant limite de diffusion ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)

j_k : densité de courant cinétique ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)

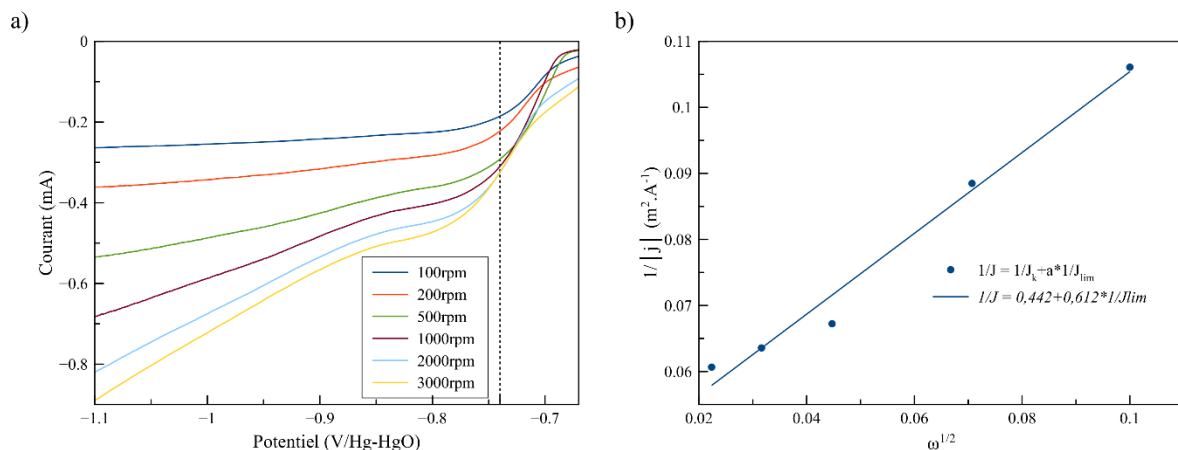


Figure 187 : a) Voltammétrie linéaire de l'électrolyte d'argent dilué ($v=1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); b) Représentation de l'inverse de la densité de courant limite en fonction de la vitesse de rotation

La représentation de l'inverse de la densité de courant en fonction de la vitesse de rotation donne une droite, dont l'ordonnée à l'origine correspond à l'inverse de la densité de courant cinétique, et dont le coefficient directeur est inversement proportionnel au coefficient de diffusion (Figure 187b). Le coefficient de diffusion obtenu est de $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Bien que la valeur s'éloigne légèrement des deux précédentes, elle est du même ordre de grandeur et reste proche de celles obtenues par simulation.

Annexe IV : Détermination du coefficient de diffusion par l'équation de Randles-Sevcik

I. Equation de Randles-Sevcik

Dans le cas de système réversible, ou quasi- réversible, la densité de courant du pic de réduction de l'espèce électroactive enregistré durant une voltamétrie est directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. L'équation de Randles-Sevcik donne l'expression de la densité de courant limite du pic ¹⁴⁰:

$$j_p = (2,69 \cdot 10^{-5}) z^{3/2} D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Équation 81}$$

j_p : densité de courant limite de pic ($A \cdot m^{-2}$)

z : nombre d'électron échangé

D : coefficient de diffusion de l'espèce ($m^2 \cdot s^{-1}$)

C : concentration de l'espèce ($mol \cdot m^{-3}$)

v : vitesse de balayage ($v \cdot s^{-1}$)

La voltamétrie cyclique de l'électrolyte d'argent a été réalisée en faisant varier la vitesse de balayage à chaque cycle. La solution a été préalablement diluée 10 ou 100 fois, de façon à pouvoir observer des pics de réduction.

II. Dilution par 100 ($C_{Ag(CN)_2^-} = 3,5 \text{ mol} \cdot l^{-1}$)

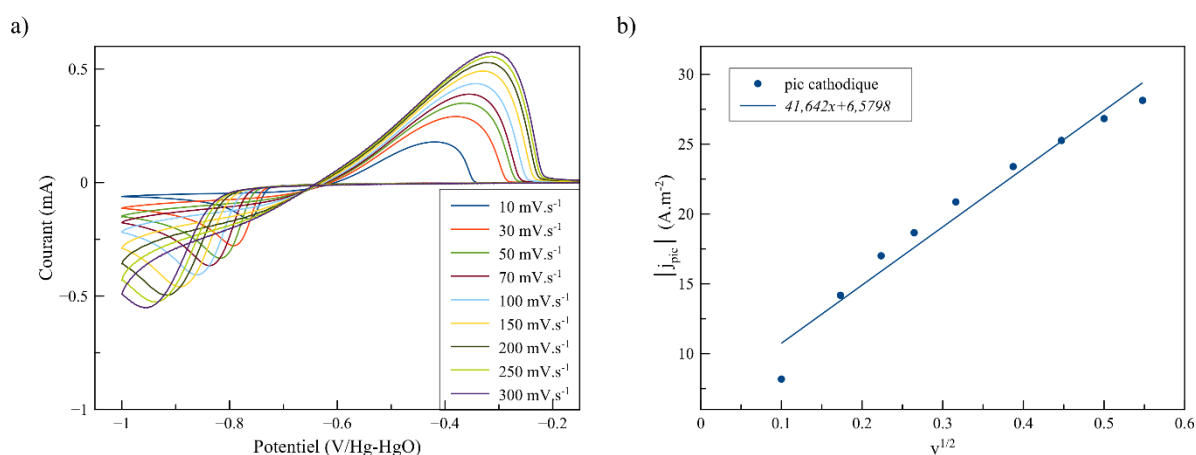


Figure 188 : Voltammétrie cyclique de l'électrolyte d'argent dilué 100 fois ; b) Représentation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

La voltamétrie cyclique réalisée avec la solution diluée 100 fois est présentée dans la Figure 188a. Le courant maximal enregistré pour chaque pic a été relevé et représenté en fonction

de la racine carré de la vitesse de balayage (Figure 188b). Le coefficient directeur de la droite (noté a) permet de remonter au coefficient de diffusion selon l'équation :

$$D = \left(\frac{a}{(2,69 \cdot 10^{-5}) z^{3/2} C} \right)^2 \quad \text{Équation 82}$$

Le coefficient de diffusion mesuré dans ces conditions est égal à $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui s'approche des valeurs de la littérature.

III. Dilution par 10 ($C_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 35 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

La voltamétrie cyclique réalisée avec la solution diluée 10 fois est présentée dans la Figure 189a. Le courant maximal enregistré pour chaque pic a été relevé et représenté en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage (Figure 189b). Le coefficient de diffusion calculé à partir de cette droite vaut $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur de coefficient est inférieure à celle mesurée précédemment car l'augmentation de la concentration se traduit par une augmentation de l'encombrement au niveau de l'interface, ce qui diminue la mobilité des ions.

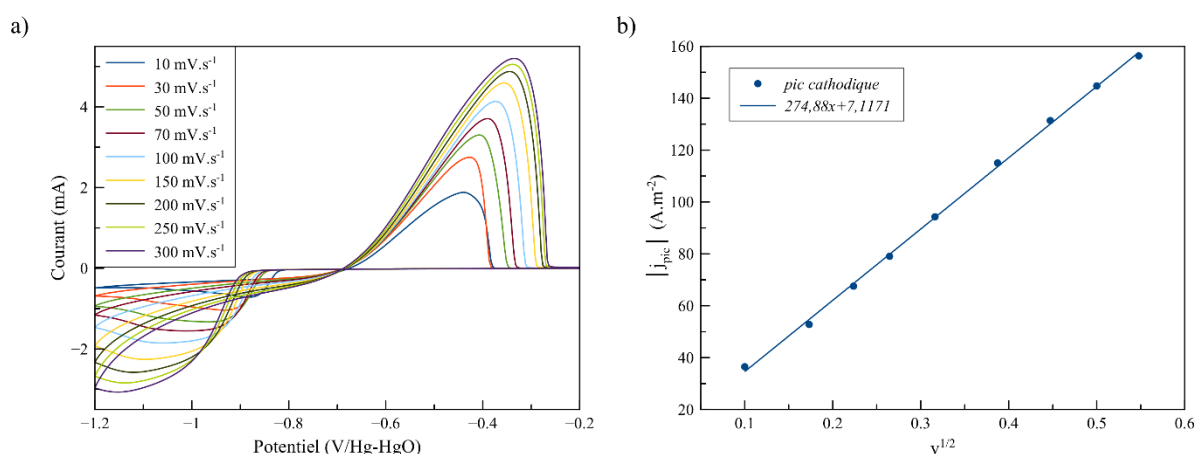


Figure 189 : Voltammétrie cyclique de l'électrolyte d'argent dilué 10 fois ; b) Représentation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

Cette méthode de mesure étant destinée aux systèmes réversibles et quasi-réversibles, elle n'est pas adaptée au système $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}$.

Annexe V : Calcul de l'épaisseur de la couche limite δ

I. Méthode

Le modèle de Hyde-Compton fait intervenir l'épaisseur de la couche limite de diffusion δ . Cette valeur est déterminée par voltammétrie linéaire en utilisant le système réversible $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

La densité de courant limite enregistrée au niveau des paliers de diffusion permet de remonter à l'épaisseur de la couche de diffusion en utilisant cette équation ¹³⁸ :

$$J_{lim} = zFC \frac{D}{\delta} \quad \text{Équation 83}$$

J_{lim} : densité de courant limite de diffusion (A.m^{-2}) C : concentration de l'espèce (mol.m^{-3})
 D : coefficient de diffusion de l'espèce ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) z : nombre d'électron échangé

II. Calcul

La voltammétrie linéaire du système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a été présentée dans la **figure 12 (Partie A, Chap I.2)**. Le courant enregistré au niveau des paliers de diffusion est de $\pm 700 \mu\text{A}$. La surface de l'électrode est de $19,6 \text{ mm}^2$ et le coefficient de diffusion de l'espèce $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est égal à $6,32.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ¹³⁸.

$$\delta = zFC \frac{D}{J_{lim}} = \frac{1 \times 96500 \times 5 \times 6,32.10^{-10}}{\left(\frac{700.10^{-6}}{1,96.10^{-5}}\right)} = 8,54.10^{-6} \text{ mètres}$$

La valeur de la couche limite utilisée dans l'équation du modèle de Hyde-Compton sera de **$8,5.10^{-6} \text{ m}$** .

Résumé

Les propriétés des revêtements électrolytiques sont intimement liées à leurs morphologies et structures cristallines, qui sont elles-mêmes fortement dépendantes de la présence d'additifs organiques et des paramètres d'électrodéposition (densité de courant, courant continu vs pulsé). Une alternative intéressante tient dans l'utilisation des ultrasons durant l'électrodéposition, de manière à modifier la microstructure sans utiliser d'additifs, ou au minimum, de réduire leur quantité. La littérature montre que les ultrasons peuvent en effet agir sur l'électrodéposition par la réduction de la taille des grains, de la porosité ou par l'augmentation de la brillance des revêtements.

Pour ce travail, les revêtements ont été réalisés à partir d'une solution d'argentage issue de la littérature et d'un électrolyte d'argent-étain spécifiquement formulé pour cette étude et ont été caractérisés par diverses techniques (MEB-EDS, DRX, EBSD). Ces analyses ont été réalisées de façon à évaluer l'effet des ultrasons (20 et 575 kHz) sur leur morphologie, leur structure cristalline et leur composition élémentaire. Pour isoler l'effet des bulles de cavitation de celui propre aux courants de convection, tous les revêtements ont été réalisés exactement au même niveau d'agitation, en absence et en présence d'ultrasons, pour une condition « hydrodynamique équivalente »

Lors de l'électrodéposition de l'argent, les ultrasons favorisent une morphologie et une structure cristalline particulière, qui se distingue par une croissance latérale. La mesure de l'uniformité en épaisseur des revêtements réalisés sur des substrats possédant des formes complexes montre que l'utilisation des ultrasons basse fréquence permet également de diminuer la dispersion en épaisseur à une valeur proche de 10%. L'électrodéposition de revêtements d'argent-étain sous ultrasons apporte des modifications considérables en termes d'aspect, d'homogénéité et de composition. Les changements de composition de l'alliage concernent aussi bien le pourcentage élémentaire moyen de chaque métal que la teneur des différentes phases cristallines. Par ailleurs, le comportement dépend fortement de la fréquence utilisée.

Mots-clés : revêtement, ultrasons, argent, argent-étain, électrodéposition

Abstract

Properties of electrodeposited coatings are directly related to their morphology and structure, which are strongly influenced by the presence of organic additives and electrodeposition parameters (current density, direct vs pulsed current). An attractive possibility results in the use of ultrasound during electrodeposition, to influence the microstructure without using chemicals, or at least, by reducing their quantity. Many works in the literature describe the beneficial effect of ultrasound in plating, reporting finer grains, reduced porosity and increased brightness.

In the present study, conventional cyanide silver bath as well as silver-tin electrolyte specifically formulated were used. Coatings were characterized by several methods such as SEM-EDS, XRD, and EBSD. These analysis were performed to evaluate the ultrasound (20 and 575 kHz) effect on the morphology, crystalline structure and elementary composition of coatings. To insulate the effect of cavitation bubbles from convection flow, all coatings had to be elaborated exactly with the same agitation in absence or presence of ultrasound, at an "equivalent flow" condition.

During silver electrodeposition, ultrasound affect coatings properties by promoting specific morphology and crystalline structure obtained by lateral growth. The thickness uniformity was measured on substrates with complex shapes. In this case, the use of low-frequency ultrasound allow to reduce thickness dispersion to a value close to 10%. The electrodeposition of silver-tin under sonication bring significant changes on the coatings appearance, homogeneity and composition. These modifications concerns both the elementary composition and the distribution of crystalline phases. Moreover, this behaviour is strongly dependant of the ultrasound frequency.

Keywords : coating, ultrasound, silver, silver-tin, electrodeposition