



# ÉCOLE POLYTECHNIQUE

## THESE

Présentée par Vincent FLEURY

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'École Polytechnique

Sujet : Croissance par voie électrochimique  
d'agrégats métalliques ramifiés.

Thèse soutenue le vendredi 13 décembre 1991

Composition du Jury :

Edouard Brézin (Président)

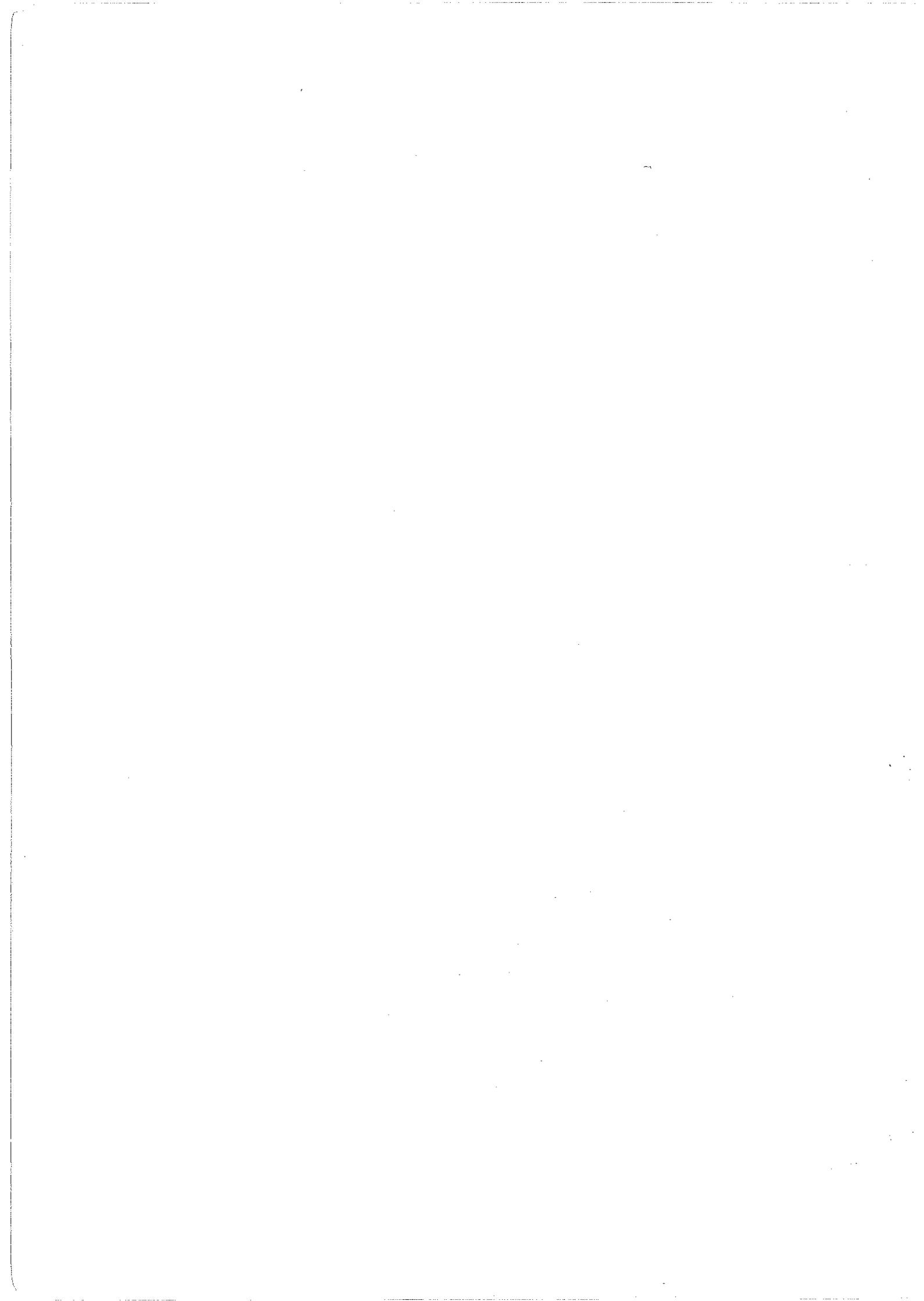
Jean-Noël Chazalviel

Yves Couder

Michel Keddam (Rapporteur)

John R. Melrose (Rapporteur)

Michel Rosso

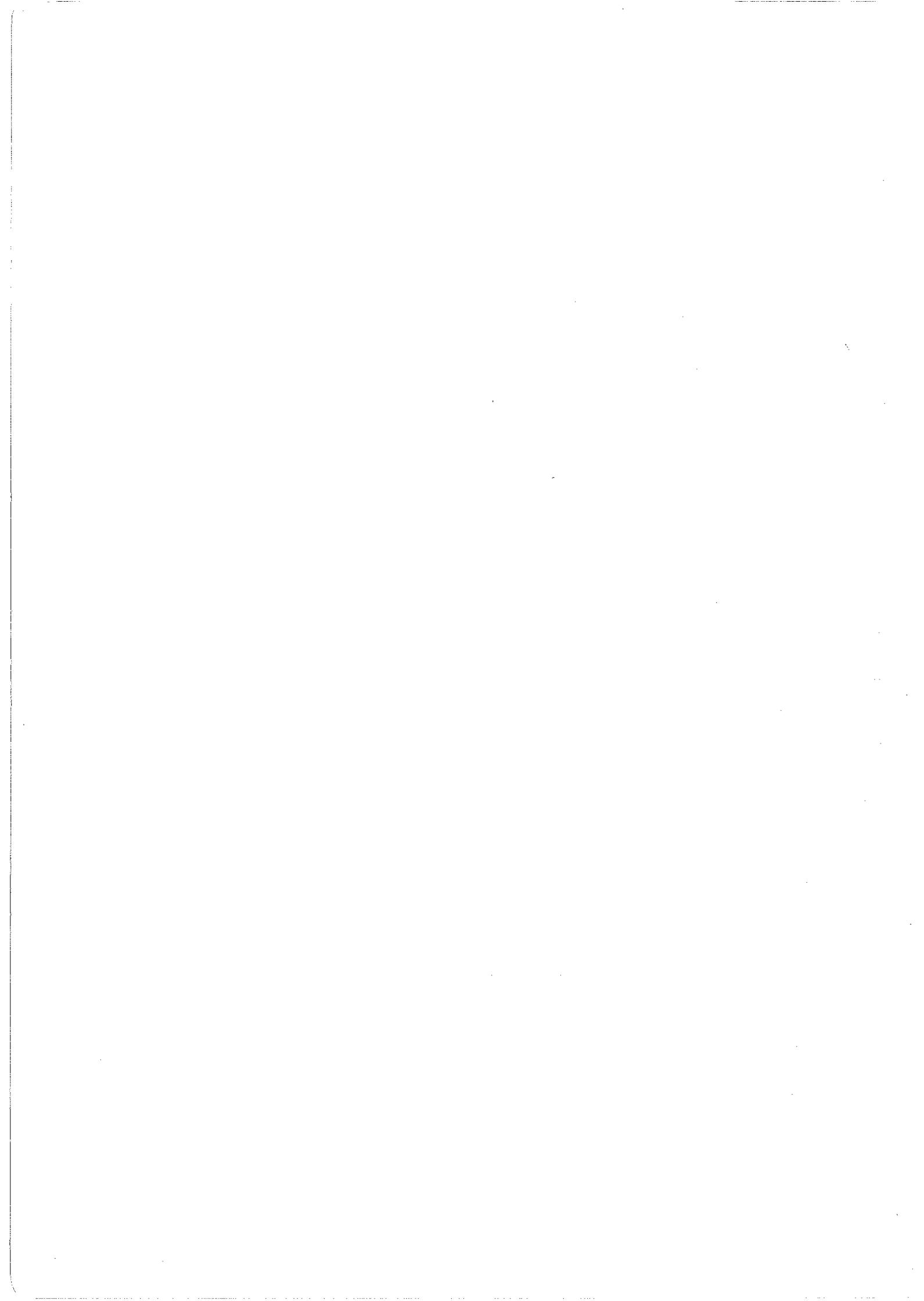


aimer c'est agir

*Victor Hugo*

aimer c'est partager

*Saint-Exupéry*



## REMERCIEMENTS

Voici ma thèse de Doctorat. Trois ans de travail résumés (ou délayés?) en un peu plus de deux cent pages. Cet exercice de rédaction est un peu formel, parfois même austère, guère de place en tout cas pour des anecdotes ou des élans sentimentaux. C'est à peine si on tolère le frontispice que voici, et qu'à juste titre, on place en premier. Dans l'ombre des équations, des schémas et des résultats, il y a aussi, et surtout, les gens avec qui on travaille, ceux qu'on côtoie quotidiennement et qui constituent, en dernier ressort, la raison essentielle pour laquelle on fait le métier de chercheur. On voudrait pouvoir remercier avec une chaleur évidemment égale tous ceux sans qui ce travail n'aurait été ni aussi enrichissant, ni aussi agréable. Il faut malheureusement donner un ordre à ces remerciements. Puisse-t-il ne pas froisser la susceptibilité des uns ou des autres.

Je voudrais tout d'abord remercier le Professeur Edouard Brézin, sans qui ce travail n'aurait tout simplement pas été du tout. Avant même de commencer cette thèse, à un époque où la route de la recherche me semblait barrée pour des raisons assez scolaires, il m'a encouragé et aidé dans mon travail avec une humanité et une gentillesse qui m'ont réconcilié avec le DEA de physique théorique (ceux qui sont passés par là comprendront ce que je veux dire). Aujourd'hui, il accepte d'être Président de mon jury de thèse, et je l'en remercie du fond du coeur.

Je voudrais remercier un membre occulte de l'équipe "croissance électrochimique" du PMC en la personne de John R. Melrose. Il a accepté d'être membre du jury, et d'être rapporteur de ce pavé, et je lui en suis reconnaissant. Mais je voudrais plus encore le remercier d'avoir par ses travaux, dans l'esprit très semblables aux nôtres, contribué à l'activité de notre équipe.

Je voudrais remercier du fond du coeur également Michel Rosso et Jean-Noël Chazalviel, du laboratoire PMC, qui ont été mes deux principaux conseillers et guides au cours de ces trois années. Sans eux je n'aurais rien fait, sans moi, ils en auraient sans doute fait bien plus. C'est vous dire si je leur dois des remerciements, et notamment pour la patience et la bonne volonté dont ils ont fait preuve. J'espère que notre collaboration continuera à porter ses fruits, comme elle en a porté, et en porte encore.

Yves Couder et Michel Keddam ont accepté de faire partie du jury de thèse, et Michel Keddam a notamment accepté la tâche ingrate de la rapporter, je tiens à les en remercier vivement.

Il n'est peut-être pas très diplomatique de remercier en dernier lieu le Directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Bernard Sapoval. Et pourtant, c'est vraiment très sincèrement que je le remercie de la sollicitude dont il fit preuve à mon égard au cours de ces trois années. Sachant notamment infléchir ma tendance naturelle à chercher dans tous les sens, de manière souvent stérile, et m'obligeant à plus de rigueur et de responsabilité, il m'a fait comprendre que chercher dans le brouillard n'implique pas de chercher dans le désordre (quoique nos recherches portent précisément *sur* le désordre).

Enfin, c'est un véritable plaisir de remercier tous les membres du Laboratoire PMC, grâce à qui la vie du (au) Laboratoire est la meilleure des vies de Laboratoire possibles. Je voudrais remercier peut-être plus personnellement Max Kolb, mais je crois me souvenir qu'il s'est trouvé par hasard dans la même pièce que moi, pendant ma première année de thèse : c'est donc le hasard, pour finir, que je remercie.

## LISTE des SYMBOLES

NOTA BENE: La numérotation des chapitres est romaine, celle des paragraphes, arabe (I.5 désigne le cinquième paragraphe du premier chapitre).

- introduit un chapitre, une partie développant une idée nouvelle.
- ➡ introduit un sous-paragraphe.
- ◇ introduit une remarque, un commentaire.
- ☞ introduit un sous-paragraphe faisant partie d'une énumération.
- a,A désigne l'Anion, le plus souvent l'ion Sulfate.
- c,C désigne le Cation, le plus souvent l'ion Cuivrique.
- e charge électrique élémentaire.
- E champ électrique (vecteur).
- E module du champ électrique.
- j,J densité de courant.
- $D_i$  coefficient de diffusion de l'ion i (ordre de grandeur :  $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).
- d distance entre électrodes.
- L longueur des électrodes.
- s épaisseur (en général de la cellule électrochimique).
- S surface.
- $\mu_i$  mobilité de l'ion i.
- $\sigma$  conductivité d'un milieu (électrolyte...).
- $\rho$  densité volumique de charges (chapitre II)
- $\rho$  masse volumique de l'eau (chapitre VI).
- $\nu$  viscosité dynamique (u SI : le Poiseuille).
- $\chi$  longueur de Debye-Hückel (ordre de grandeur  $10 \text{ \AA}$ ).
- $\pi$  pi (3,1415926...).
- $\zeta$  rapport de deux masses (défini au chapitre III).
- $\epsilon_0$  permittivité du vide.



## SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	p. 7
PREAMBULE.....	p.13

### CHAPITRE I p.15

#### **Introduction à l'agrégation limitée par la diffusion, et à la croissance électrochimique.**

→ Introduction.

I.1 L'agrégation limitée par la diffusion.

I.2 Les équations de la DLA.

I.3 Cas de la digitation visqueuse.

I.4 Cas de la croissance électrochimique.

↳ Limite où la diffusion l'emporte.

↳ Limite où la dérive l'emporte.

I.5 Historique de la croissance électrolytique "fractale".

↳ Le premier article.

↳ Les premières croissances à deux dimensions.

↳ Premier diagramme "de phases".

↳ Second diagramme "de phases".

↳ Autres articles.

**CHAPITRE II** p.45**Un modèle électrochimique pour la croissance électrolytique.**

→ Introduction.

- II.1 Mise en place du calcul de J.-N. Chazalviel.
- II.2 Debut du calcul.
- II.3 Résumé du calcul.
- II.4 La marche vers l'équilibre.
- II.5 La vitesse de croissance du dépôt.

**CHAPITRE III** p.63**Description de la croissance électrolytique.**

→ Introduction.

- III.1 Géométrie parallèle, courant constant.
- III.2 Géométrie circulaire, courant constant.
- III.3 Croissances à tension constante.

**CHAPITRE IV** p.81**Vérifications expérimentales du modèle théorique.**

→ Introduction.

- IV.1 Le dispositif.
- IV.2 La sonde à potentiel.
- IV.3 L'alimentation électrique.
- IV.4 Les électrodes.
- IV.5 Les électrolytes.
- IV.6 Reproductibilité des expériences.

IV.7 Limites des domaines expérimentaux.

→ Les expériences conduites, leurs résultats.

IV.8 La chute de potentiel aux bornes de la cellule.

IV.9 La vitesse de croissance.

→ La longueur du dépôt fonction du temps.

→ L'effet du champ sur la vitesse.

→ L'effet de la concentration sur la vitesse.

IV.10 Le rapport de masse  $\zeta$ .

IV.11 Le potentiel aux pointes.

## CHAPITRE V p.119

### L'effet Hecker, théorie et expériences

→ Introduction.

V.1 Changements morphologiques.

V.2 Changements dynamiques.

V.3 Changements électrochimiques.

→ Théorie de l'effet Hecker.

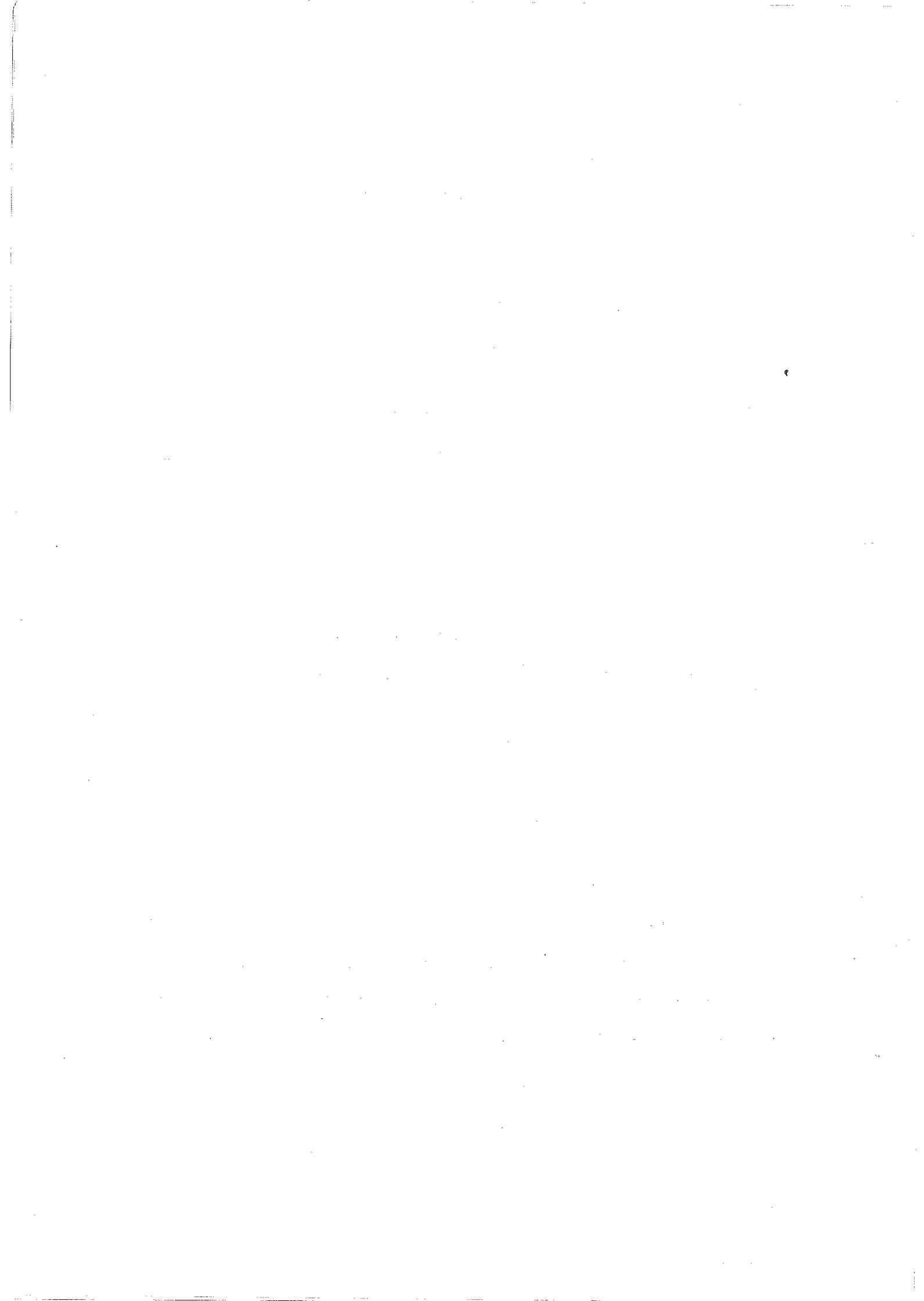
V.4 Géométrie parallèle.

V.5 Géométrie circulaire.

V.6 Géométrie point-carré.

V.7 Effet du potentiel appliqué.

V.8 Une simulation complémentaire.



## PREAMBULE

Depuis quelques années, on a vu éclore un modèle de formation de structures ramifiées par agrégation de monomères, d'une grande simplicité (le modèle "DLA" [WI81][WI83]). Les structures observées présentent la propriété d'invariance (statistique) par changement d'échelle, c'est à dire que les branches de l'arborescence ont même allure, qu'elles soient vues de près ou de loin. C'est là l'un des premiers, et en tout cas des plus célèbres modèles de génération d'interfaces "fractales". Cependant, en dépit d'efforts considérables pour comprendre et expliquer la structure de ces arborescences, les questions centrales soulevées par ce modèle restent aujourd'hui sans réponse. Aucun modèle théorique ne prédit ne serait-ce qu'une seule des propriétés observées: dimension "fractale", structure des branches, dynamique de la croissance, influence de l'anisotropie etc...La difficulté réside dans le fait que les croissances observées sont à tel point non linéaires que rien dans le champ des outils analytiques connus ne permet de les aborder. Une Idée nouvelle semble requise.

L'absence de modèle théorique cohérent n'empêche pas d'étudier certains systèmes naturels dont la ressemblance avec les amas numériques est (plus ou moins) frappante. Ainsi, on obtient des amas ramifiés en effectuant des dépôts métalliques par électrolyse. Ces dépôts ressemblent parfois aux amas de DLA. L'étude de ces dépôts a commencé vers 1984 [MAT84], quelques années après l'apparition du modèle de DLA. Les structures obtenues sont souvent citées comme une des réalisations les plus convaincantes de la DLA.

Le sujet de cette thèse consiste précisément à reprendre les travaux faits dans ce domaine, en explorant les aspects purement électrochimiques du problème, sur la base d'un modèle développé au laboratoire. En revenant à une physique en un sens plus traditionnelle, nous avons essayé d'expliquer les points restés obscurs jusqu'ici. On verra qu'un certain nombre de réponses peuvent être apportées. Nous verrons par exemple qu'on peut prédire la vitesse de croissance des dépôts avec des arguments purement électrochimiques. Ainsi, nous montrerons que certaines propriétés essentielles de la croissance peuvent-être prédites sans recours au modèle DLA, sur la base d'arguments électrochimiques le plus souvent assez simples. Le modèle

développé au laboratoire est le point de départ d'un ensemble d'expériences et de théories qui sont donc en rupture avec le modèle de DLA, et jettent un doute sur la pertinence du modèle pour la description des croissances, au moins dans la limite où la migration des ions est importante.

Concrètement, cette thèse se situera donc à cheval sur deux domaines : d'une part un domaine proche de la physique statistique qui fournit des observations sur les structures des amas de DLA mais qui ne permet pas de décrire la croissance électrochimique (sauf dans certains cas limites idéaux), d'autre part l'électrochimie, qui nous a permis de décrire quantitativement les aspects les plus cruciaux de la croissance. Un effort vers l'un ou l'autre de ces deux domaines sera donc régulièrement requis, mais de fait, les réponses que nous proposons à certains problèmes nous feront insister plutôt sur l'électrochimie.

Le modèle de DLA présente un intérêt théorique dont chacun aimerait qu'il soit confirmé par les expériences; de ce point de vue, les explications électrochimiques que nous donnons à plusieurs questions se démarquent de ce modèle. A l'issue de cette thèse, nous revenons donc au point de départ. Pour rester expérimentalement dans le contexte de la DLA, et apporter une contribution à ce domaine, l'étude d'autres formes de structures ramifiées semble requise. Nous proposons au dernier chapitre un nouveau système, très proche du précédent qui semble, du point de vue de la DLA, plus prometteur.

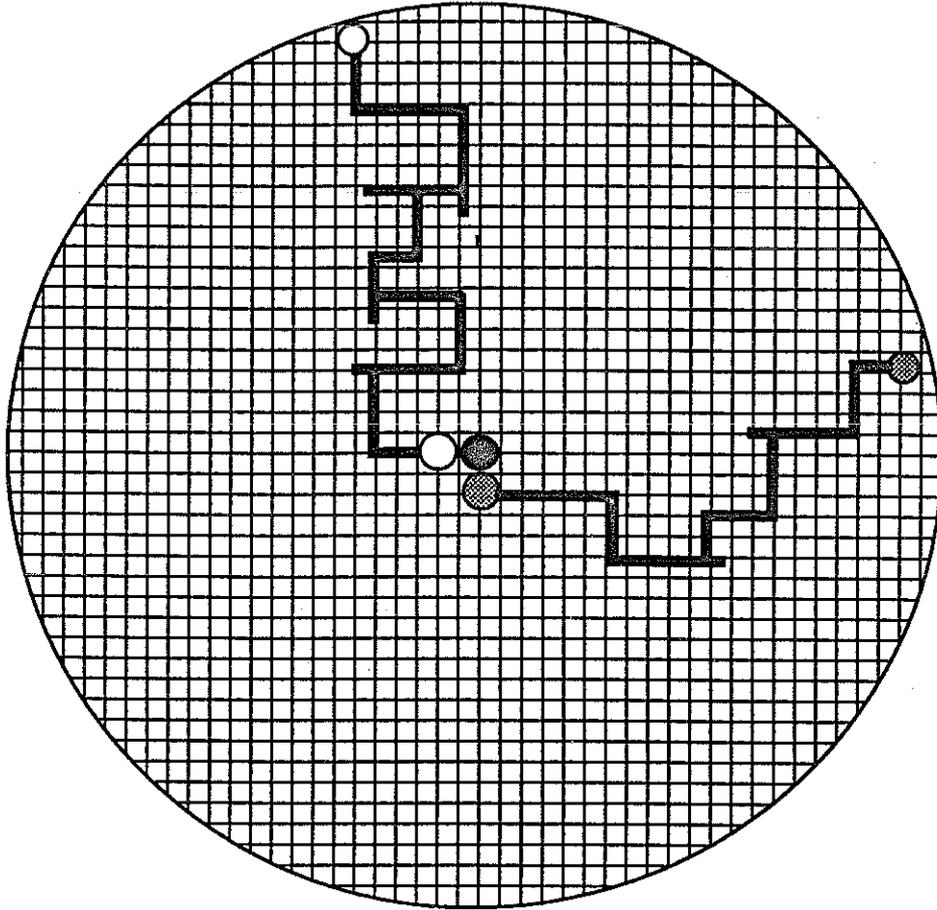
**CHAPITRE PREMIER**  
**INTRODUCTION A L'AGREGATION LIMITEE PAR LA**  
**DIFFUSION ET A LA CROISSANCE ELECTROLYTIQUE**

→ Nous allons décrire dans ce chapitre introductif certains aspects de l'Agrégation Limitée par la Diffusion (DLA), et de la problématique qui s'y rattache. Nous n'avons pas cherché à rédiger un chapitre exhaustif sur la question, le sujet peut être abordé sous bien des angles, qui pour la plupart sont sans rapport avec la croissance électrolytique. Nous nous sommes donc limité aux avancées les plus récentes, ou les plus susceptibles d'éclairer le débat sur les rapports entre la DLA et les autres systèmes de croissance non linéaire d'interfaces. Nous présentons brièvement le cas de la digitation visqueuse d'abord, et insistons ensuite sur le cas de la croissance électrolytique. En particulier, dans le cas de la croissance électrolytique, nous nous sommes attaché à montrer dans le détail les points communs et les différences entre la DLA et ce type de croissance, en évoquant notamment les travaux antérieurs, qui depuis 1984 alimentent (à tort ou à raison) le domaine des croissances électrochimiques "fractales".

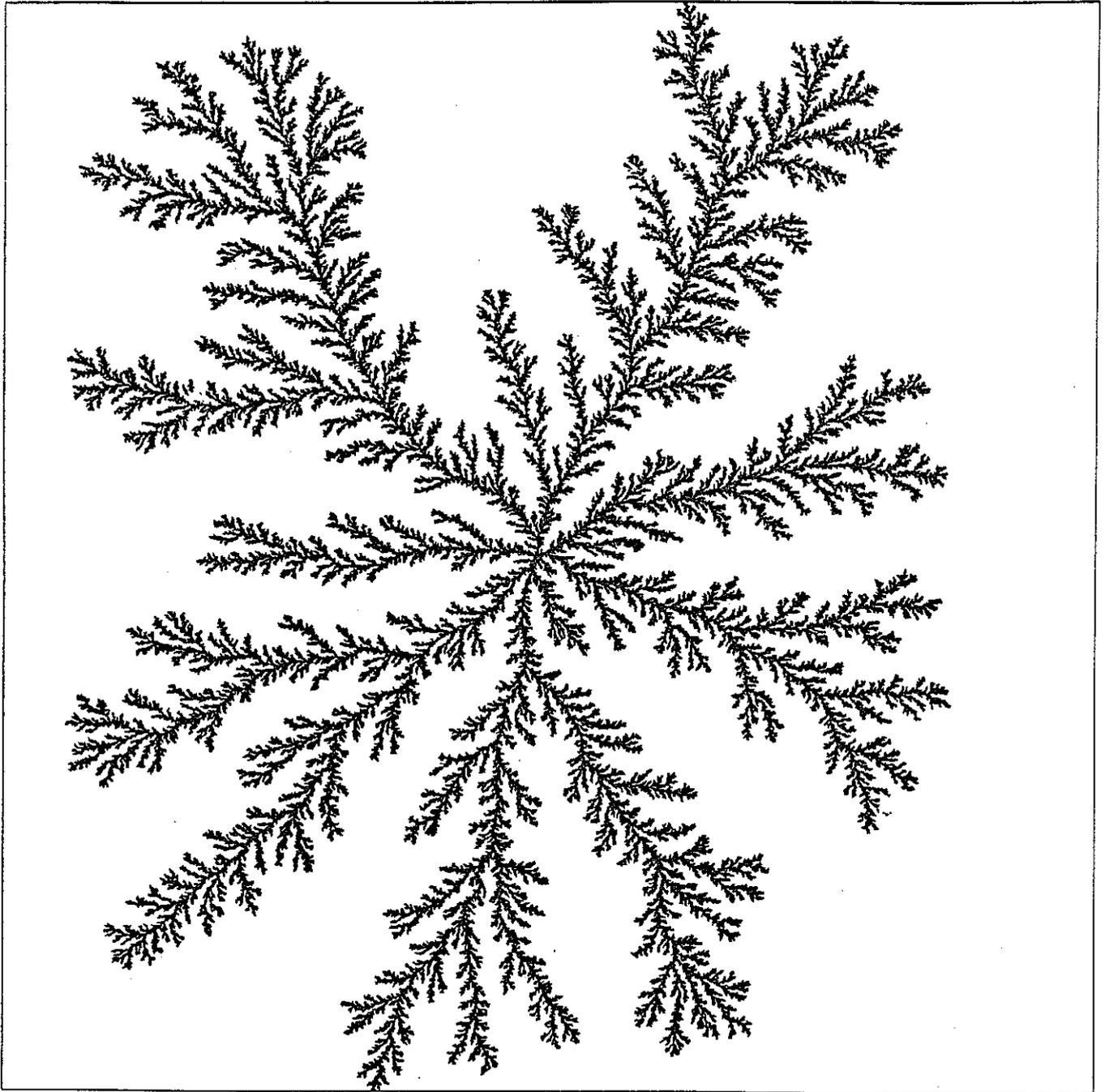
## I.1 L'AGREGATION LIMITEE PAR LA DIFFUSION.

Le mécanisme de croissance connu sous le nom d'Agrégation Limitée par la Diffusion, modèle de croissance introduit en 1981 par T. Witten et L. Sander [WI81],[WI83], est d'une simplicité biblique: en géométrie circulaire bidimensionnelle par exemple (fig.1.1), on commence par placer un point ("une souche") à l'origine, puis on lâche depuis une source située très loin ("à l'infini") un marcheur au hasard. Ce marcheur est arrêté dès qu'il arrive au premier contact avec la souche, créant ainsi un "amas" (souche+particule) à deux particules (fig.1.1). On relâche alors un nouveau marcheur qui migre au hasard, jusqu'à ce qu'il soit arrêté à son tour : dès qu'il est au contact de l'une ou l'autre des deux particules de l'amas. On réitère le processus jusqu'à former un amas de  $N$  particules. On peut également s'affranchir du réseau mais le principe est le même. On obtient des amas tels que celui de la figure 1.2 (amas hors réseau).

Une autre géométrie également très utilisée, pour des raisons qui seront clarifiées un peu plus loin, consiste à choisir un segment de longueur  $L$  comme souche, et à faire diffuser les particules dans une boîte rectangulaire de base  $L$ . On peut, dans ce dernier cas, choisir des conditions aux limites périodiques ou des conditions de réflexion sur les parois (figure 1.3 par exemple).



Description des premières étapes de l'Agrégation Limitée par la Diffusion, sur réseau: une souche (le point noir) est placée au centre d'un réseau carré, un premier marcheur au hasard (gris) est lâché depuis "l'infini", il est arrêté au premier site voisin de la souche qu'il rencontre. Un autre marcheur au hasard est alors lâché (blanc), qui, à son tour, est arrêté au premier site voisin de la souche, ou du précédent marcheur qu'il rencontre. Le processus est réitéré *ad libitum*..

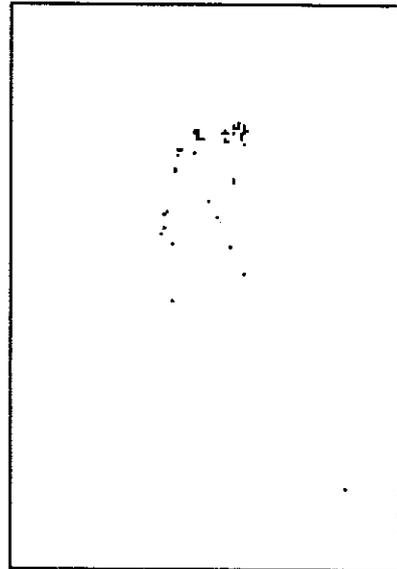
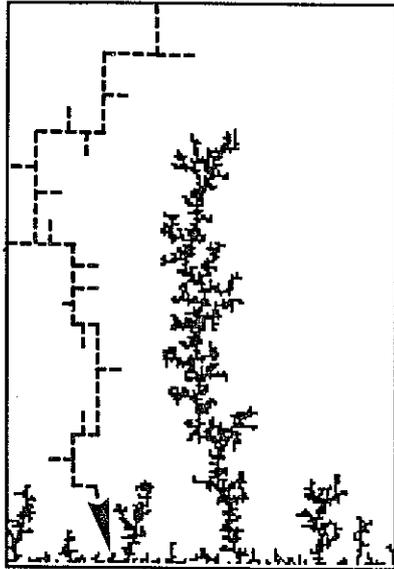


Un amas de DLA hors réseau, contenant six millions de particules (obtenu par P. Ossadnik).

Les particules partent du bord opposé de la boîte, migrent en marchant au hasard et rebondissant sur les parois (par exemple) et viennent adhérer soit sur le segment de base, soit sur les particules lâchées antérieurement, et qui ont déjà formé un ou plusieurs amas. Dans cette géométrie, plusieurs amas arborescents peuvent croître en même temps, mais un arbre unique survit en fin de compte à la concurrence. A une hauteur égale à la base, il n'y a plus qu'un seul arbre, qui occupe en gros la moitié de la boîte.

On peut sentir qualitativement pourquoi la croissance se fait essentiellement aux pointes: la trajectoire d'un marcheur au hasard arrivant de l'infini a certainement plus de chances d'intersecter une extrémité de branche que de pénétrer au fond de la structure. La trajectoire d'un marcheur arrivant au fond d'un des fjords les plus enfouis dans la structure est très peu probable car il faudrait précisément qu'elle contourne tous les obstacles (cf figure 1.3). [On ne connaît pas d'expression pour la probabilité d'atteindre le "fond" d'une structure de DLA; rappelons que la probabilité de traverser un tunnel en marchant au hasard décroît exponentiellement avec la largeur du tunnel, et avec sa longueur; mais les fjords de l'amas de DLA ne sont pas des tunnels].

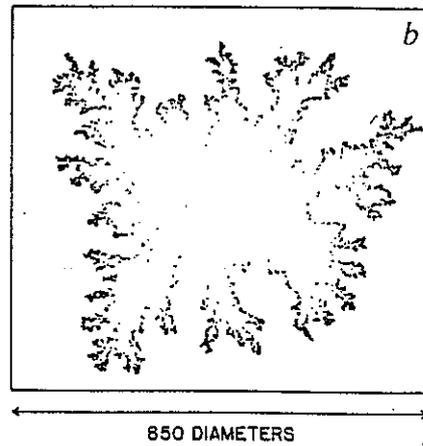
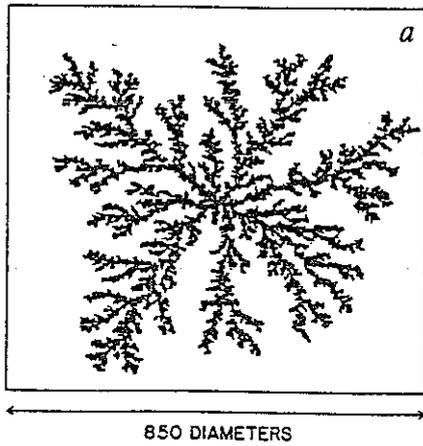
La figure 1.3 montre les lieux d'arrivées des cinquante marcheurs suivants, sur un amas de deux mille particules, en configuration rectangulaire. Cette figure illustre deux aspects de la DLA: le fait que la croissance ne se poursuit pas dans les fjords de la structure (ce qui correspond à l'écrantage) et le fait que seules les pointes situées le plus à l'extérieur sont des sites actifs de croissance (ce qui correspond au pouvoir des pointes) [ces deux phénomènes sont liés, sans être rigoureusement équivalents]. La figure 1.4 montre ces phénomènes sur une simulation plus poussée, en géométrie circulaire (amabilité de Paul Meakin).



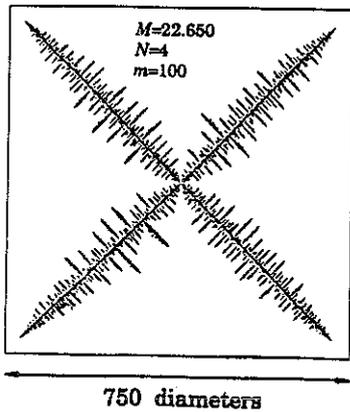
A gauche: Amas de deux mille particules obtenu en géométrie rectangulaire, avec des conditions de réflexion sur les parois. La différence essentielle avec la géométrie circulaire est que dans le cas d'une boîte rectangulaire, et passé le transitoire au bout duquel un arbre a pris le dessus sur tous les autres, la croissance se poursuit dans une géométrie invariante par translation. Dans le cas d'une croissance circulaire, l'espace "s'agrandit" au fur et à mesure que l'amas croît: la croissance n'est donc jamais dans un régime vraiment stationnaire. Une trajectoire telle que celle qui est représentée est hautement improbable.

A droite: Visualisation de l'arrivée des cinquante particules suivantes, sur l'amas précédent. On remarque que la croissance a lieu exclusivement à l'extérieur de la structure.

1.4

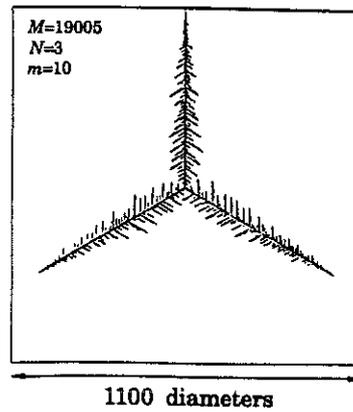


Visualisation analogue à celle de la figure 1.3, pour un amas circulaire (Amabilité de Paul Meakin). La distribution des probabilités de croissance est peut-être multifractale.



Effet de l'anisotropie. Les particules ne peuvent s'attacher qu'à angle droit. (Le bruit a été réduit). [P.Meakin]

1.5



Effet de l'anisotropie. Les particules ne peuvent s'attacher qu'à 120°. (Le bruit a été réduit). [P.Meakin]

1.6

## I.2 LES EQUATIONS DE LA DLA.

Des équations peuvent être écrites pour décrire la croissance de l'amas. Comme nous allons le voir immédiatement, ces équations sont hautement non-linéaires, ce qui explique que ce problème ne soit pas accessible analytiquement, du moins par des méthodes traditionnelles. Plaçons-nous dans le cas d'une diffusion sur un réseau plan (dim=2). On introduit un potentiel P fonction de la position (i,j) et du nombre de pas N tel que P(i,j,N) désigne la probabilité de passer au point (i,j) au bout de N pas. La probabilité P(i,j,N) peut s'écrire simplement en fonction des probabilités de passer en (i-1,j), (i+1, j), (i,j+1), (i, j-1) en un pas de moins:

$$P(i,j,N) = 1/4 \{ P(i+1,j,N-1) + P(i-1,j,N-1) + P(i,j+1,N-1) + P(i,j-1,N-1) \}$$

Cette égalité exprime simplement la conservation de la probabilité: si j'arrive en un point (i,j) en N pas, c'est qu'en N-1 pas, j'étais sur un des points adjacents, et qu'au N-ième pas, j'ai fait le pas qui m'a amené en (i,j). On peut transformer cette égalité en soustrayant aux deux membres le terme P(i,j,N-1), il vient alors:

$$\begin{aligned} P(i,j,N) - P(i,j,N-1) &= 1/4 \{ P(i+1,j,N-1) - P(i,j,N-1) \\ &\quad + P(i-1,j,N-1) - P(i,j,N-1) \\ &\quad + P(i,j+1,N-1) - P(i,j,N-1) \\ &\quad + P(i,j-1,N-1) - P(i,j,N-1) \} \end{aligned}$$

A la limite du continu,  $i \rightarrow x$ ,  $j \rightarrow y$ ,  $N \rightarrow t$  et les termes de gauche et de droite de cette égalité donnent simplement:

$$\partial P(x,y,t) / \partial t \sim \Delta P(x,y,t).$$

Cependant, il faut remarquer que, puisque l'amas croît de une particule lorsque la particule a fini sa course (longue) au hasard, la croissance de l'amas se fait sur une base de temps beaucoup plus longue que le déplacement des marcheurs au hasard, on peut donc écrire à tout instant :  $\partial P(x,y,t) / \partial t \approx 0$  et donc  $\Delta P(x,y,t) \approx 0$  (On parle alors de "champ Laplacien").

Détaillons un peu plus ce point, qui souvent n'est pas très clair. Le temps qui

intervient dans l'expression " $\partial P(x,y,t)/\partial t$ " est le temps obtenu en passant à la limite (sur  $N$ ) dans " $P(i,j,N) - P(i,j,N-1)$ ". Ce temps est donc celui qui correspond au déplacement infinitésimal du marcheur au hasard, un " $dt$ " correspond à un pas sur le réseau. Il est clair que pendant ce déplacement infinitésimal, ni le dépôt ni le champ de probabilité ne sont modifiés, et donc que l'approximation " $\partial P(x,y,t)/\partial t \approx 0$ " est certainement très bonne.

◇ Pour obtenir les équations, nous avons utilisé un modèle de DLA sur réseau, les équations hors réseau sont en théorie les mêmes, mais les amas obtenus ne sont pas semblables asymptotiquement à cause de l'anisotropie induite par la discrétisation du réseau (carré, dans le cas décrit ci-dessus).

◇ Remarquons au passage, que l'égalité  $\Delta P=0$  signifie simplement que la valeur en un point de  $P$  est la moyenne arithmétique des valeurs prises sur un voisinage (un quart de la somme sur les quatre voisins). Ceci explique pourquoi les champs Laplaciens sont uniquement déterminés par leurs conditions aux limites: de proche en proche, la valeur en un point quelconque est définie par la valeur sur le bord. C'est aussi la raison pour laquelle les champs Laplaciens sont des champs "à longue portée".

La probabilité de passer en un point de l'amas vaut toujours zéro, l'amas étant imperméable. La probabilité de partir d'un point de la source est égale à  $1/(\text{nombre de points sur la source})$ : c'est une constante. La probabilité de revenir à un point de la source est prise égale à zéro, car les particules qui reviennent à la source et en repartent se comportent exactement comme des particules qui viendraient seulement de quitter la source, pour peu que la source soit située très loin de l'amas, et que les particules ne soient plus sensibles à la présence des branches. Pour le problème de la croissance, les trajectoires qui reviennent à la source sans intersecter l'amas n'ont aucune importance. On peut soit ne pas tenir compte de ces trajectoires, soit fixer des conditions réfléchissantes sur la source, après avoir lâché le marcheur: ces deux attitudes sont équivalentes, car dans le premier cas le choix aléatoire du premier point de départ assure le caractère aléatoire du dernier point de la source où la particule va se réfléchir, et dans le second cas, on retire au hasard le point de départ, jusqu'à générer une trajectoire qui ne repasse pas par la source.

La probabilité de croissance de l'amas au prochain coup peut être définie en

chaque point adjacent à l'amas: chacun de ces points a une probabilité de croissance égale à la probabilité que la prochaine marche au hasard aboutisse là. Considérons donc un point M situé sur la frontière de l'amas de DLA, la probabilité que l'amas croisse au coup suivant au voisinage Q de ce point est égale à  $P(Q)$ , comme  $P(M)$  est nul, on peut écrire que la probabilité de croissance vaut  $P(Q)-P(M)=-\{P(M)-P(Q)\}=-\nabla P$ , au sens discret.

Cependant, l'amas est "équipotentiel". Pour un amas gelé, ayant une structure donnée (comme sur la figure 1.2) la probabilité de croissance au coup suivant au voisinage de l'amas est définie en tout point voisin de l'amas par le gradient du potentiel, ou si on préfère, par l'intensité du champ. Comme l'amas est "équipotentiel", la probabilité à la surface de l'amas est simplement proportionnelle à son gradient, et parler de l'une ou de l'autre est équivalent.

On comprend pourquoi le phénomène est non linéaire: à chaque étape on rajoute un monomère, ceci modifie la forme du contour, donc la condition aux limites pour le potentiel: ceci redéfinit toute la distribution de potentiel autour de l'objet, et la distribution de probabilités des lieux éventuels d'arrivée du marcheur suivant. La non linéarité est de deux ordres, d'abord géométrique, puisque l'élément qu'on ajoute n'est pas infinitésimal, et typiquement, du même ordre de grandeur que l'épaisseur de l'amas. D'autre part, cet élément est nécessairement, pour des raisons déjà expliquées, rajouté plutôt à l'extérieur de l'amas, il va donc avoir, à son tour, une probabilité de croissance beaucoup plus élevée que la moyenne: ceci signifie que le simple ajout de cet élément va assez considérablement modifier le potentiel précisément dans la zone active.

On peut évidemment calculer explicitement, à chaque étape, le champ de probabilité autour de l'objet, et faire croître l'objet dans une direction choisie de manière probabiliste, en faisant un tirage pondéré exactement par la distribution de probabilités de croissance obtenue. En procédant ainsi, on obtient le même type d'arbres: le modèle en question, très proche de la DLA, (identique dans ces résultats), est le modèle Dielectric Breakdown Model (DBM) de L. Niemeyer et L. Pietronero [NIE84]. Dans le modèle DBM, l'équation de Laplace est résolue exactement, à chaque étape, autour de l'amas; une probabilité de croissance proportionnelle au champ normal est affectée à chaque point de la frontière. Le point où la croissance se fait au coup suivant est déterminé avec la loi de probabilité qu'a donnée le calcul. Ce modèle est censé représenter la progression d'une étincelle de rupture lors du claquage

d'un diélectrique, d'où le nom. En fait, la DLA est une réalisation de type Monte-Carlo du DBM.

Un moyen également de déterminer la loi de probabilité de croissance (LPC) au voisinage de l'amas consiste à lâcher des milliers de marcheurs au hasard, à les laisser venir jusqu'à l'amas, sans les déposer, et à enregistrer leur point d'arrivée, on trouverait alors un histogramme du nombre de marcheurs arrivés sur un site donné qui reproduirait de mieux en mieux cette loi de probabilité. Comme on lâche un marcheur unique, on réalise, à la fin de chaque marche, un tirage particulier du point de croissance, avec la loi de probabilité décrite précédemment. En fait, il n'est pas avantageux de calculer explicitement à chaque itération la LPC, puisque la marche au hasard réalise de toutes façons le tirage selon la LPC, avec certes, un bruit supplémentaire qu'on ne contrôle pas.

◇ La LPC a récemment été considérée sous l'angle des distributions multifractales [MAN74] [MAN89] [MAN91] [FR85] [CO86] [BLU87] [MEA85] [BA89] [HA86]. Les distributions multifractales ne seront pas étudiées dans cette thèse (qu'on se rassure).

◇ Nous avons évoqué un bruit inhérent à la simulation de DLA, en ce sens que le point où le marcheur va s'arrêter n'est pas réellement choisi suivant la LPC, on peut seulement vaguement espérer que la marche au hasard réalise approximativement la LPC, sans qu'on sache véritablement quantifier si oui ou non le point de croissance a été déterminé suivant la LPC. Pour améliorer l'adéquation entre le point où on fait pousser l'amas et la LPC, on peut placer un compteur fictif en chaque point de l'amas, puis on lâche des marcheurs, sans les faire déposer, mais en enregistrant avec les compteurs les points de l'amas où ils sont arrivés. On fait croître l'amas au premier site, adjacent à l'amas, qui a été visité un nombre  $m$  de fois, fixé par le numéricien. Cette procédure est connue sous le nom de "noise reduction" (réduction du bruit) [NIT86] [KE86] [BA86] [TA85] et sa vocation était, à l'origine, de faire que le point où va croître l'amas soit choisi suivant une loi plus proche de la LPC. [Des arguments relatifs à la renormalisation sont également invoqués]. On pourrait consacrer un volume entier à la description des simulations effectuées avec des algorithmes de réduction de bruit. Nous allons nous contenter d'évoquer brièvement les résultats pour les croissances sur réseau, qui ont abouti très récemment.

L'introduction de la réduction de bruit dans les algorithmes a modifié l'approche de la DLA (sans toutefois la clarifier). On s'est aperçu en effet que dans le cas d'un réseau carré -par exemple- les croissances avec réduction de bruit sont de type dendritique [KE86] [MEA86] [ECK89] [ECK90]. Le "flocon" croît de manière self-similaire, mais il n'a plus l'allure aléatoire de l'amas traditionnel de DLA. Autre exemple d'anisotropie: si on impose à l'accrochage entre particules de se faire à des angles bien définis on peut faire croître des "flocons" assez réguliers [MEA88]. Pour des collages à angle droit seulement, ou à cent vingt degrés seulement, on obtient des amas structurés comme ceux des figures 1.5 et 1.6 (amabilité de Paul Meakin) -le paramètre  $m$  de la réduction de bruit est indiqué en incrustation. Or lorsqu'on effectue des croissances sur réseau, cette anisotropie est déjà visible **sur les amas sans réduction de bruit**, à condition de faire croître des amas très grands. On pense donc que la réduction de bruit permet de voir sur des amas plus petits la forme qu'aurait **asymptotiquement** un amas sans réduction de bruit, mais ce point n'est pas clair (voir [ECK90] pour une approche renormalisée). On dit donc assez vaguement que la croissance est anisotrope (à cause la forme du réseau ou de la règle de collage), et que la réduction de bruit fait ressortir l'anisotropie. Il semble qu'**asymptotiquement**, les algorithmes sur réseau aboutissent à des amas tout à fait différents des amas de DLA hors réseau. Le panorama est encore assez controversé. ["At present there is no sound theoretical foundation for the idea that noise reduction or anisotropy enhancement can help us to understand the asymptotic behaviour of lattice based-DLA models" ([MEA88], p.381)]. En 1990, la littérature s'est enrichie d'une approche analytique des amas de DLA sur réseau avec réduction de bruit [ECK89] [ECK90] qui donne l'équation de la forme moyenne des branches étoilées des figures 1.5 et 1.6. Le seul paramètre libre de ce calcul est l'angle de l'enveloppe de la croix à la pointe des branches, cet angle a été prédit théoriquement en 1991 [BA91]. Malheureusement, les résultats analytiques obtenus sur les amas anisotropes ne sont pas transposables aux amas de DLA isotropes. La raison en est que dans le cas des amas anisotropes, une enveloppe bien définie non triviale (une croix) existe, ce qui n'est pas le cas des amas isotropes, or les résultats analytiques reposent entièrement sur l'existence de cette croix.

◇ Il faut bien comprendre que le processus de DLA est non-linéaire, parce que la croissance est incrémentale: alors que tous les sites ont une probabilité non nulle de croître, la croissance effective sera de un monomère en un endroit, et de zéro partout

ailleurs. On peut s'intéresser (c'est le problème de STEFAN) au cas d'une interface lisse qui se déforme. La déformation est régie par un potentiel du même type que celui de la DLA, mais dans ce genre de problème, l'interface se déforme partout d'une quantité proportionnelle à l'intensité du champ local. On peut alors espérer faire une analyse linéaire de la stabilité du front, au moins en début de déformation. Ce type de problème se rencontre dans l'étude du doigt de Safman-Taylor [SAF65][PAT84][BEN86][CO86][PEL89], ou de la dendrite [IV47][LAN78][HU81][PE88].

Une des raisons du succès de la DLA est que beaucoup (une grosse dizaine) de systèmes physiques de natures très différentes exhibent des structures très ramifiées assez ressemblantes à la DLA [SO86][MAT89][VAN89][PD91]. D'autre part, le mécanisme de croissance, même s'il n'est pas de diffusion, se fait souvent sous l'effet d'un potentiel dont les équations sont semblables, sinon identiques, à celles de la DLA. Si on peut affirmer que la DLA réalise une solution de type Monte-Carlo du problème considéré, alors, toute avancée dans la compréhension de l'un des systèmes peut se transposer à tous les autres.

◇ Domaines où on trouve des croissances ramifiées présentant une ressemblance avec la DLA [PD91]:

- Croissances électrochimiques.
- Agrégation de bactéries.
- Digitation visqueuse (*cf infra*).
- Injection d'un fluide dans un milieu poreux.
- Claquage diélectrique.
- Neurones rétineux.
- ...

### I.3 CAS DE LA DIGITATION VISQUEUSE.

Une expérience de digitation visqueuse consiste à injecter un fluide de viscosité faible dans un fluide de viscosité élevée, de préférence dans une géométrie quasi bidimensionnelle (le cas de la géométrie 3-D est difficile à étudier à cause de la

poussée d'Archimède, notamment) [SAF65][CO86][CO90][AR891][AR892]. La figure 1.7 montre une expérience d'injection d'air dans de l'huile confinée entre deux plaques (écartement entre les plaques, 0.15 mm, huile Rhodorsil 47V1000). L'image obtenue semble "avoir un rapport avec la DLA". On peut prendre une image à des temps successifs, et observer que ce type de croissance partage avec la DLA deux aspects qualitatifs: l'écrantage des fjords (rien ne pousse au fond des golfes), et le fait que la croissance n'a plus lieu qu'aux pointes situées à l'extérieur de la structure.

On peut, pour ce système, poser les équations d'évolution de l'interface [PAT84][KAD85][KAD90]. Tout d'abord, le liquide visqueux est supposé incompressible: la pression vérifie  $\Delta P=0$  dans ce fluide. Le liquide le moins visqueux est le plus souvent de l'air, de viscosité (quasi) nulle, ce qui entraîne qu'il n'y a pas de gradient de pression à l'intérieur de l'arborescence:

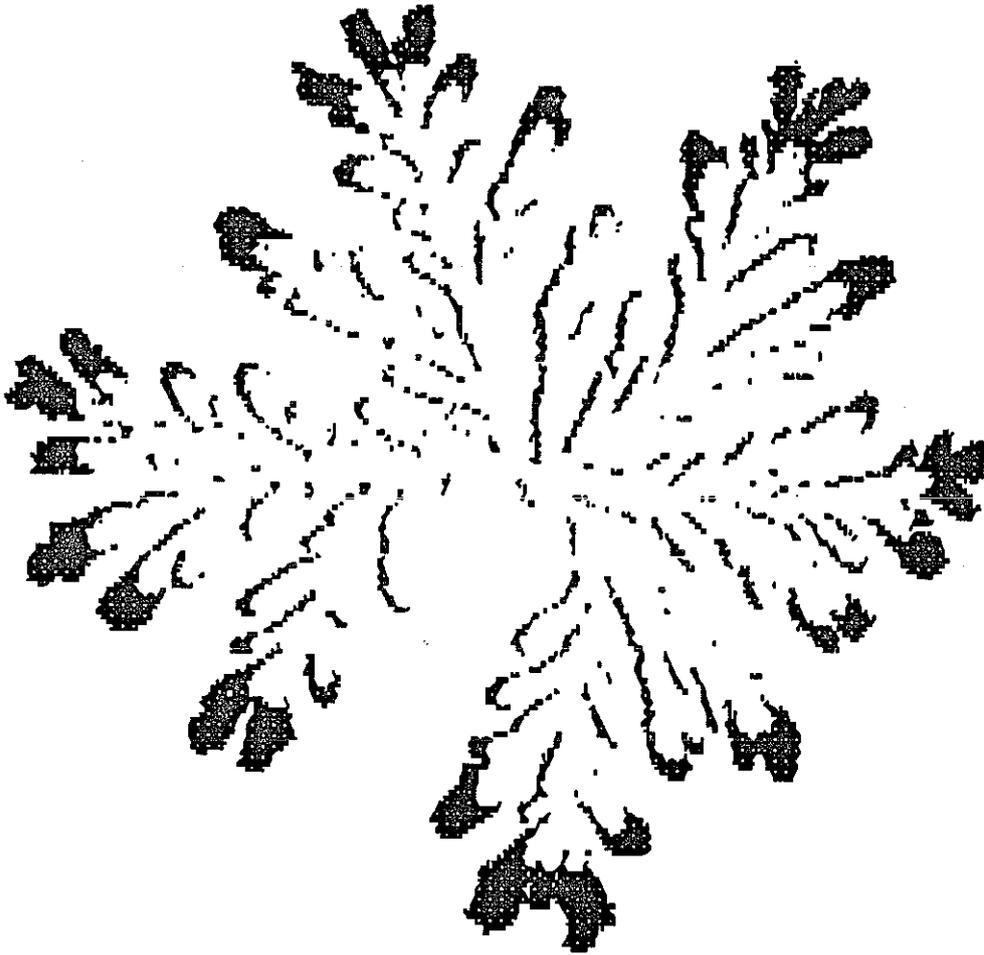
$$P_{\text{air}} = \text{Cte} = P_0.$$

Si on suppose que la tension de surface ne joue aucun rôle, alors l'interface évolue simplement suivant la loi de d'Arcy: la vitesse de croissance en un point de l'interface est proportionnelle au gradient de pression à l'interface:

$$V = - \frac{b^2}{12\nu} \nabla P \quad (b \text{ est l'écartement des plaques, } \nu \text{ la viscosité)}$$

◇ Si on introduit la tension de surface, il faut en outre considérer un saut de pression proportionnel à la tension de surface et à la somme des courbures dans les deux directions:

$$\delta P = \sigma (1/R_{xy} + 1/R_{xz})$$



Visualisation de la croissance d'une structure de digitation visqueuse. De l'huile silicone (Rhodorsil 1000) est confinée entre deux plaques dont l'écartement est 0,2mm. De l'air est injecté par un petit trou (diamètre 1,5mm), situé au centre. L'interface séparant l'air de l'huile développe des instabilités dont la nature est semblable à celle de la DLA. Pour visualiser la croissance, deux clichés sont pris à quelques secondes d'intervalle. On soustrait l'une des images à l'autre. On récupère ainsi les points où la croissance a eu lieu dans l'intervalle de temps. Les inhomogénéités d'éclairage laissent voir l'ombre de la structure complète. On constate que dans ce cas également la croissance n'a lieu qu'aux pointes situées à l'extérieur de la structure.

On trouvera en référence des articles qui expliquent sur plusieurs exemples la correspondance entre la DLA, qui est une croissance incrémentale non linéaire, et les croissances d'interfaces "lisses" non linéaires, comme l'est la digitation visqueuse. Des aller-retours sont possibles entre les deux modèles: croissances lisses et croissances incrémentales, qui font l'objet d'actives recherches [AR891][AR892] [KAD85] [BEN86].

Nous allons maintenant expliquer certains aspects qui peuvent sembler communs à la croissance électrolytique et à la DLA.

#### I.4 CAS DE LA CROISSANCE ELECTROLYTIQUE.

Dans le cas de la croissance électrolytique, on peut dire schématiquement qu'un cation métallique  $M^{z+}$  se dépose sur un amas (métallique), qu'on peut supposer équipotentiel (en première approximation), et que la croissance est régie par les déplacements des ions autour de l'amas. A la surface de l'amas la réaction, non limitante est:



Le point essentiel est de savoir comment les ions sont amenés au contact de l'interface. Leurs déplacements satisfont aux équations:

1/ Equations de Conservation des espèces chimiques (c pour cation, a pour anion):

$$\partial C_c / \partial t = -\text{div} \Phi_c$$

$$\partial C_a / \partial t = -\text{div} \Phi_a$$

$\Phi_i$  désigne le flux de particules de type i

2/ Loi de Fick-dérive pour chacune des espèces:

$$\Phi_c = -D_c \text{grad} C_c + \mu_c C_c E$$

$$\Phi_a = -D_a \text{grad} C_a - \mu_a C_a E$$

La densité de courant est alors:

$$J = z_c e \Phi_c - z_a e \Phi_a$$

3/ Equation de Poisson-Laplace:

$$\Delta V = -\text{div} E = -\rho / \epsilon \epsilon_0 = -e(z_c C_c - z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0$$

(On reviendra longuement sur ces équations au chapitre suivant).

Ainsi écrites, les équations n'évoquent pas grand chose de particulièrement ressemblant à la DLA, et c'est pourquoi J.-N. Chazalviel en a fait une étude complète [CHA90], dont il sera question tout au long de cette thèse. Cependant, un examen rapide des équations 2/ montre que les ions se déplacent sous l'effet de la diffusion d'une part, et de la force Coulombienne de dérive d'autre part. On peut alors tenter d'étudier les deux cas limites: celui où la diffusion seule est présente, la dérive étant négligeable, et au contraire, celui où la dérive l'emporte, la diffusion étant cette fois négligée.

#### ➔ LIMITE OU LA DIFFUSION L'EMPORTE.

Ce premier cas peut se réaliser expérimentalement de deux manières, soit en effectuant une croissance avec un électrolyte support, qui écrante le champ électrique dans la solution, soit en faisant une croissance à champ électrique très faible, si faible que la dérive soit négligeable.

◇ Il convient peut-être d'expliquer ici ce qu'est un électrolyte support. On n'aura pas dans cette thèse à manipuler de telles solutions, mais il convient néanmoins de les présenter en détail, car un article sur deux dans le domaine s'y rapporte. Pour le problème qui nous occupe, il faut distinguer deux types de solutions électrochimiques. Tout d'abord les solutions "simples", comme celles que nous avons utilisées, par exemple 0,01M de sulfate de cuivre dans un litre d'eau. Lorsqu'on établit une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une telle solution, un champ électrique se manifeste, et du courant circule. Bien entendu, la solution est résistive, la résistivité étant liée aux mobilités électrochimiques des ions en présence, et à leur charge. Le courant est transporté par l'une au moins des deux espèces d'ions, et une chute de potentiel s'observe dans la solution. C'est le comportement habituel d'une solution, et l'on peut s'attendre au début à un gradient constant de potentiel entre les deux électrodes, la chute de potentiel étant simplement proportionnelle au courant appliqué et à l'épaisseur de fluide traversé. La résistance de la solution évoluera ensuite suivant les modifications des concentrations dues à la réaction. Un cas bien différent est celui de la solution avec électrolyte support, par exemple: 0,01 mole de sulfate de cuivre et 1 mole de sulfate de sodium dans un litre d'eau. La différence cette fois est qu'on a ajouté, en très grande quantité, un sel qui ne réagit pas

aux électrodes. La fonction de ce sel est d'écranter totalement le champ électrique, sur une distance caractéristique de quelques dizaines d'Angströms. C'est à dire que le champ électrique en solution devient négligeable, ou, si on préfère, que la solution est devenue équipotentielle. Ceci tient fondamentalement à la longueur d'écrantage, qui est d'autant plus faible que la solution est concentrée (relation de Debye-Hückel, dont il sera longuement question, dans un autre contexte, au chapitre VII). La chute de potentiel appliquée est alors confinée au voisinage immédiat de l'électrode, où ont lieu les réactions électrochimiques, sous l'effet de cette chute de potentiel. Le point crucial est que, puisqu'il n'y a pas de champ électrique dans la solution, les ions ont un mouvement de diffusion pure dans la solution: la dérive  $y$  est supprimée.

Si on n'est pas habitué à ce type d'électrolyte, on peut simplement imaginer qu'on rajoute dans la solution beaucoup de porteurs de charge, inertes du point de vue des réactions aux électrodes, de sorte que la solution devient infiniment conductrice. La présence des quelques fractions de mole/litre du sel étudié a une contribution négligeable du point de vue de la conductivité de la solution. Puisque le milieu est infiniment conducteur, le champ électrique est nul, et les ions n'ont plus qu'un mouvement de diffusion.

Revenons au problème qui nous occupe.

Dans les deux cas où la limite de diffusion pure est atteinte, les densités de courant mises en jeu sont très faibles (typiquement  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), et les croissances désespérément lentes (des heures). Néanmoins, on peut alors supposer que, en régime stationnaire, la solution est électriquement neutre: les flux d'anions, et de cations sont égaux (au signe près), les concentrations en anions et en cations satisfont l'équation de Laplace (mouvement de diffusion pure), et le potentiel électrique ne joue pas de rôle car il est constant autour de l'amas, dans la solution.

Il reste alors pour les cations:

$$\Delta C = 0$$

$C = 0$  à la surface, qui est parfaitement absorbante.

et  $C = C_0$  dans la solution, loin de l'amas, si on suppose que très loin la solution n'est pas perturbée par la présence de l'amas (ce n'est pas le cas lorsqu'on utilise des cellules de taille finie).

On peut alors penser en comparant ces équations à celles de la DLA, que la croissance est du même type que la DLA, et s'attendre à ce que ce système soit une réalisation exacte de la simulation, puisque dans ce cas, il y a identité de nature entre

les marcheurs au hasard de la DLA et les cations. Cette idée a été validée à trois dimensions sur des échantillons microscopiques par Brady et Ball [BRA84], à pseudo-2D, les résultats parus prêtent à controverse, comme nous le verrons dans un prochain paragraphe. Nous montrerons, au chapitre VII, un exemple de croissance lente qui, si elle n'est pas exactement de la DLA, partage avec celle-ci certains aspects quantitatifs (dimension fractale, paramètres de hiérarchie de branches, etc...). Nous verrons sur cet exemple que, à défaut de parfaitement comprendre le type de croissance en question, nous pourrions au moins caractériser l'objet avec plus de précision.

➔ LIMITE OU LA DERIVE L'EMPORTE.

L'autre limite, celle où la diffusion est négligeable, est obtenue dès qu'on applique à la cellule des différences de potentiel très supérieures à  $kT/ze$  (ce point sera discuté au chapitre suivant, et à nouveau au chapitre VII). Cette limite est en fait largement atteinte dans toutes les expériences sans électrolyte support parues dans la littérature, pour lesquelles les conditions expérimentales sont montrées dans la table Figure 1.8 ci-jointe. Dans ce cas, les équations se réduisent à:

$$\Delta V = -e(z_c C_c - z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0$$

$$\Phi_c = \mu_c C_c E$$

$$\Phi_a = -\mu_a C_a E$$

Rien ne permet de supposer que la solution est électriquement neutre, et que l'équation de Poisson se réduit à l'équation de Laplace, et de fait, la suite montrera qu'il existe des écarts significatifs à l'électro-neutralité au voisinage de l'interface. Cependant, certains auteurs ont cru pouvoir écrire  $\Delta V = 0$  [MAT84][GR86].

Zn	2-14 V	M. Matsushita <i>et al</i> PRL 53, 3, 286	1984
Zn	1-100V	D. Grier <i>et al</i> PRL. 56, 12, 1264	1986
Zn	2-12V	Y. Sawada <i>et al</i> PRL 56, 12, 1260	1986
Zn	10V	F. Argoul <i>et al</i> PRL 61, 22, 1988	1988
Cu	0,5-3V	D.B. Hibbert et J.R. Melrose	1988
Zn	0,8-2V	G.L.M.K.S. Kahanda and M. Tomkiewicz	1989
Zn/Cu	1-15V	L. Lam <i>et al</i> Woodward Conf. San José	1989
Zn/Cu	10V	J.M Costa and F. Sagués J. Chem. Ed.	1989

Tous ces auteurs ont fait plusieurs publications avec leurs travaux, nous n'avons fait figurer dans cette table que les articles les plus représentatifs

Admettons, pour ce paragraphe, que cela soit justifié, alors, les équations se réduisent à:

$$\begin{aligned} \Delta V &= 0, && \text{équation de Laplace} \\ V &= 0 && \text{sur l'amas (supposé relié à la masse)} \\ V &= V_0 && \text{sur l'anode (maintenue à un potentiel fixe)} \end{aligned}$$

Il reste encore à trouver la loi d'évolution de l'interface elle-même. Les mêmes auteurs ont écrit que la vitesse de croissance de l'interface est proportionnelle à l'intensité du champ local, de sorte que la dernière équation est simplement :

$$v \approx -\nabla V$$

Cette idée était suggérée d'abord par le modèle DLA, dont on cherchait à trouver des analogues dans les systèmes physiques, et ensuite, par le fait bien connu que le champ électrique est plus intense aux pointes. Une sorte de glissement sémantique a poussé les auteurs à écrire que la vitesse de croissance de l'amas était proportionnelle à cet effet de pointes d'origine électrostatique. Si l'équation  $\Delta V=0$  peut être considérée comme une très bonne, mais discutable, approximation (à  $10^{-5}$  près) de la réalité, en revanche, écrire que la vitesse de croissance est proportionnelle au champ aux pointes est, dans ce contexte, conceptuellement faux. En effet, la vitesse de croissance n'est certainement pas donnée par le champ électrique, mais par la quantité de matière qui arrive sur le dépôt. Il est clair que le dépôt a une densité moyenne (éventuellement faible) et que sa croissance est directement proportionnelle au flux de masse à sa surface. Or le flux de masse qui arrive sur le dépôt est proportionnel **au produit du champ par la concentration**. Les équations du modèle électrochimique minimal, proposé dans la littérature:

$$\begin{aligned} \Delta V &= 0, && \text{équation de Laplace} \\ V &= 0 && \text{sur l'amas (supposé relié à la masse)} \\ V &= V_0 && \text{sur l'anode (maintenue à un potentiel fixe)} \\ v &\approx -\nabla V \end{aligned}$$

ne contiennent pas d'ingrédient permettant de calculer la concentration sur le bord de l'amas, et partant, ne donnent aucune indication sur la vitesse de croissance.

Le modèle proposé serait valable à condition de supposer que la concentration, autour de l'amas, est maintenue (spatialement) constante au cours de la croissance, le champ seul alors définissant la vitesse de croissance. Dans les expériences dont nous parlons, rien ne permet d'affirmer que la concentration est une

constante. Cela est peut-être le cas, en revanche, lorsque la solution est agitée très fortement, de manière à l'homogénéiser, mais cette pratique n'est pas possible dans le domaine des croissances de dépôts macroscopiques très ramifiés, donc très fragiles.

Notons avant de refermer ce court exposé sur la correspondance entre la croissance électrolytique et la DLA que, dans la limite où seule la dérive a un rôle non négligeable, le modèle DLA est invoqué comme une résolution de type Monte-Carlo de la croissance électrolytique. Insistons sur le fait qu'il n'y a pas d'équivalence entre les ions -qui se déplacent dans la solution- et les marcheurs au hasard -qui se déplacent autour de l'amas. La correspondance entre la théorie et l'expérience est qu'ici la croissance est régie par un potentiel (le potentiel électrostatique) dont les équations sont (ou plutôt seraient...) identiques à celles de la DLA. La comparaison des images de DLA et des dépôts électrolytiques n'est alors pas directe, mais se fait à travers cette correspondance  $P \leftrightarrow V$  dont on n'a pas encore (analytiquement) prouvé la validité.

## I.5 HISTORIQUE.

Nous allons poursuivre ce chapitre par un retour historique sur les travaux antérieurs dans le domaine de la croissance électrolytique d'agrégats "fractals". Nous essaierons de séparer les travaux faits, suivants qu'ils s'inscrivent dans des cas de croissances sous l'effet de la diffusion, ou de croissances sous l'effet de la dérive, la distinction pouvant provenir soit de l'existence d'un électrolyte support, soit de tensions appliquées assez basses. La non-linéarité invoquée est, dans les cas de diffusion pure, celle du processus de DLA, et dans les autres cas celle, analogue, des équations de l'évolution de l'interface sous l'effet du champ électrique. Nous verrons cependant que bien souvent, dans l'esprit des auteurs eux-mêmes (s'agissant en particulier des travaux les plus anciens, donc à l'époque les plus pointus) cette distinction n'est pas très claire.

### ➡ LE PREMIER ARTICLE : DES DEPOTS A TROIS DIMENSIONS.

Le travail de Brady et Ball [BRA84] a consisté à faire croître un petit dépôt ( $40\mu$ ) dans une cellule électrochimique tri-dimensionnelle sphérique de 7 millimètres de diamètre, en prenant grand soin d'éliminer toutes les autres sources de mouvements (vibrations...), et en particulier, la convection. Celle-ci était éliminée en ajoutant un polymère soluble dans la solution (Polyethylene Oxide, PEO) de sorte que la viscosité

de la solution était multipliée par mille. L'électrolyte était du sulfate de cuivre, et l'électrolyte support du sulfate de sodium. Une tension constante, comprise entre 0,3 et 0,8V, était appliquée. L'enregistrement du courant en fonction du temps a permis de remonter à la densité du dépôt en fonction du rayon du dépôt. Brady et Ball écrivent qu'à une augmentation  $dN$  du nombre de particules introduites dans l'amas correspond un accroissement du rayon de l'amas  $dR_s$  de sorte que:

$$dN = 4\pi R_s^2 dR_s \rho$$

dans cette relation,  $\rho$  est la densité du dépôt, pour un rayon  $R_s$  du dépôt.

De plus le courant est proportionnel à la taille du dépôt, supposé sphérique, et peut s'écrire  $I = \beta R_s$  (équation "de Smoluchovski"), où  $\beta$  est connu [cette hypothèse est en fait assez forte, et même troublante : elle revient à postuler qu'un objet fractal est assimilable à son enveloppe pour la circulation du courant, ce qui n'est pas évident].

Le nombre d'atomes arrivés sur le dépôt est proportionnel à l'intégrale du courant:

$$N = \alpha \int I dt \quad \text{où } \alpha \text{ est connu.}$$

On tire alors que:

$$\rho = \frac{\beta^3 \alpha}{4\pi I \frac{dI}{dt}}$$

L'enregistrement de  $I$  et de  $dI/dt$  permet d'accéder à la fois à  $R_s$  et à  $\rho$ , par l'intermédiaire de  $\beta$ .

En traçant  $\rho$  comme fonction de  $R_s$  en coordonnées logarithmiques ces auteurs obtiennent une droite de pente  $D_f = 2,45$ , en très bon accord avec la DLA à trois dimension ( $D_f \approx 2,495$ ).

Un inconvénient, si on peut dire, de cette expérience est qu'elle se limite à la description de dépôts dont la taille n'excède pas  $50\mu$ .

## ➔ LES PREMIERES CROISSANCES A DEUX DIMENSIONS

Le premier article dans lequel sont rapportées des croissances "fractales" à pseudo-2 dimensions est l'article de Matsushita *et al.* [MAT84]. Ces auteurs ont fait croître dans une cuve cylindrique de 20 centimètres de diamètre un dépôt de sulfate de zinc (solution 2M). Le problème de l'épaisseur de la cellule est contourné de la manière suivante: un liquide moins dense, du n-butyle acétate [ $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ] est versé par dessus la solution, de manière à créer une interface favorable pour la croissance à 2 dimensions, et, de fait, le dépôt pousse à l'interface. La raison pour

laquelle le dépôt reste "accroché" à l'interface n'est pas éclaircie. Les auteurs observent une croissance de type "fractale" pour des tensions appliquées inférieures à 8Volts. Un diagramme tension/dimension fractale est proposé (voir figure 1.9 ). Les auteurs pensent que la diffusion est prépondérante en dessous de cette valeur critique de 8Volts (la formule employée est qu'au dessus de 8 Volts "the crossover comes from the dominance of the drift effect"). Cependant, ils disent dans le même article que la croissance est toujours gouvernée par le gradient de potentiel électrique. L'explication est donc bancale, mais à l'époque, le caractère non linéaire des deux processus (dérive et diffusion) ne semblait pas parfaitement dégagé. Quoiqu'il en soit, une valeur de quelques volts pour la tension appliquée exclut la diffusion comme mécanisme de croissance (nous reviendrons là-dessus au chapitre suivant).

On peut en outre s'interroger sur la précision du diagramme proposé, que nous reproduisons sur la figure 1.9 : les régressions linéaires sont données en base 2 avec un ordre de grandeur et demi seulement , et les dimensions fractales sont données avec trois chiffres significatifs...

#### ➡ DIAGRAMME DE PHASES N°1

En 1986, un " diagramme de phases" (fig. 1.10 ) décrivant les morphologies déposées en fonction des conditions expérimentales [SAW86] était proposé dans le cas des croissance pseudo-bidimensionnelles, à partir de bains de sulfate de zinc, en géométrie circulaire. Cet article décrit différentes structures, dont la plupart déborde largement le cadre de la DLA : Dense Radiale ("homogeneous"), filamentaire ("stringy"), dendritique (c'est à dire exhibant des angles bien définis), ouverte. Les dépôts denses, dont nous montrons de nombreux exemples dans cette thèse, sont ceux qui depuis lors ont reçu le plus d'attention, parce que leur structure régulière permet des analyses quantitatives. Ces dépôts exhibent des branches fines qui poussent de manière rectiligne, avec une enveloppe bien définie. Nous recommandons de regarder attentivement certains clichés de cette thèse pour avoir une meilleure idée de ce à quoi ces structures ressemblent (par exemple fig. 5.2 ou bien fig. 5.5). Curieusement, le dépôt de [MAT84] n'est pas classé dans les dépôts de type DLA. Les dépôts de type DLA sont eux-mêmes considérés comme une sous-partie des dépôts denses, ce qui semble prouver que le diagramme n'est pas complet. Aucune explication n'est donnée pour l'existence de plusieurs régimes de croissance. Il faut insister sur le fait que les auteurs ont recherché des structures de

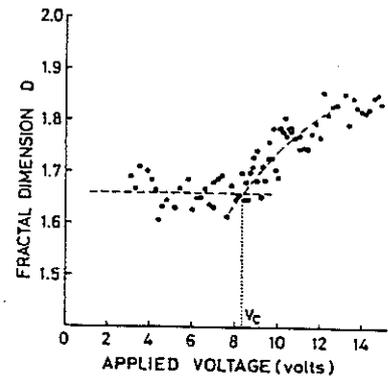
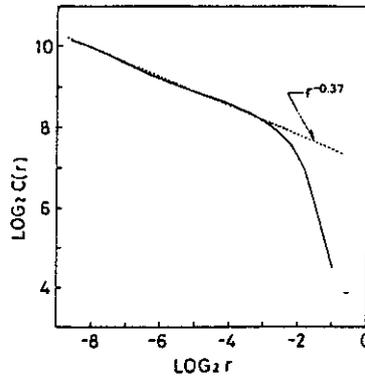
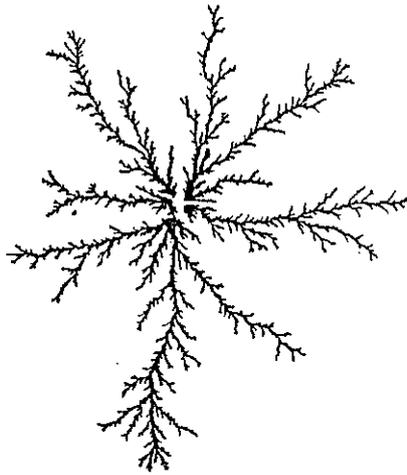
type DLA pour mettre ce modèle en rapport avec l'électrochimie. Il apparaît en fait que le domaine fractal, si toutefois il existe, n'est pas si facile à discerner. Encore aujourd'hui, les transitions entre les différentes morphologies restent largement inexpliquées.

Nous verrons dans le chapitre consacré à la forme de l'interface les difficultés théoriques soulevées par la description de ces transitions.

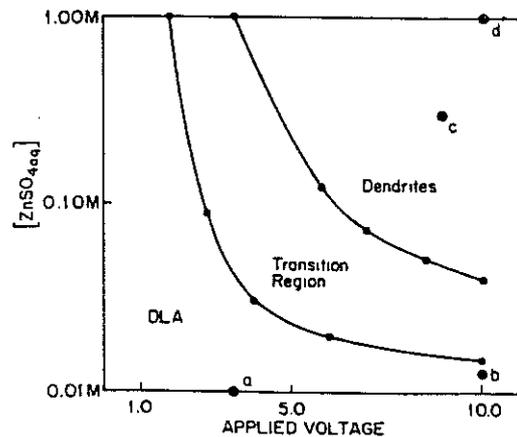
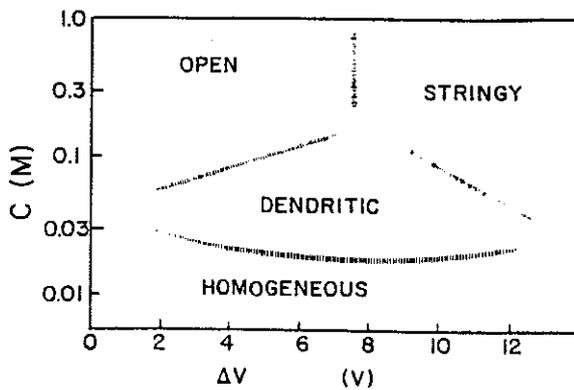
Les auteurs de cet article soulèvent incidemment la question de l'existence, à la surface de l'amas, d'une interface chargée plus large que la couche de Debye-Hückel habituelle de  $10\text{\AA}$ , ce point sera largement discuté dans toute la thèse, sur des bases théoriques et expérimentales développées au laboratoire. La probabilité d'un mouvement fait d'un mélange de diffusion, de dérive, et de mouvements convectifs est évoquée comme une difficulté sans doute insurmontable. En dehors de cette couche chargée, le transport de matière est supposé se faire sous l'effet du champ électrique.

#### ⇒ DIAGRAMME N°2

Dans la même revue paraît un diagramme de phases (figure 1.10) totalement différent [GR86], insistant cette fois sur la transition entre les régimes DLA, Dense Radial et dendritique, pour du sulfate de zinc, en géométrie circulaire. Ce diagramme devrait correspondre au diagramme précédent, à quelques nuances près, dues aux différences entre les dispositifs expérimentaux. La correspondance entre les deux ne semble pourtant pas claire, et jette un doute sur la caractérisation des structures.



Trois figures extraites du premier article exhibant des croissances à pseudo 2-dimensions [MA84]. La première montre le dépôt obtenu. La seconde la régression linéaire à partir de laquelle la dimension fractale est déterminée. La troisième enfin, le diagramme "tension, dimension fractale". Les tensions appliquées excluent la possibilité (pourtant évoquée) d'une croissance sous l'effet d'un mouvement de diffusion pure.



Deux figures, extraites, à gauche, de l'article de Sawada *et al.* [SA86] et, à droite, de l'article de Grier *et al.* [GR86]. En abscisse, le potentiel appliqué aux bornes de la cellule, en ordonnée la morphologie observée. Les géométries utilisées dans les deux cas sont très semblables. On s'attendrait à un accord entre les deux diagrammes dans le domaine commun: ce n'est pas le cas.

En gros, pour de faibles vitesses de croissance, les dépôts obtenus ressemblent à des amas de DLA. Pour des vitesses de croissance plus élevées, les branches deviennent de plus en plus régulières, et l'enveloppe du dépôt est de mieux en mieux définie (notons au passage que notre travail est presque entièrement centré sur l'étude de ces deux types de dépôts, "fractals" et denses). Les autres morphologies, telles qu'elles sont décrites par Sawada *et al* [SAW86] dans l'article dont nous avons parlé précédemment ne sont pas décrites dans cet article paru dans le même numéro de *Physical Review Letters*. Nous ne les avons pas non plus étudiées dans cette thèse, car elles se prêtent fort mal à des études quantitatives.

La nature de la transition entre des croissances rugueuses et des croissances suivant des axes cristallins n'est pas, à ce jour, éclaircie. Dans le cas du sulfate de cuivre, le régime dendritique est quasiment inexistant.

Le dépôt de Matsushita *et al*. [MAT84] décrit en 1984 est classé, dans ce second article de *PRL* de 1986, dans les morphologies DLA, ce qui, au vu du premier article, dont nous avons précédemment parlé, fait un peu désordre...Le point le plus déconcertant, lorsqu'on compare les deux articles, est l'absence de correspondance entre les deux diagrammes de morphologie.

Pour ce qui est du champ mis en cause, il est indiqué sans équivoque comme étant le champ électrique.

Il y a bien entendu, par la suite, de nombreux articles traitant des mêmes sujets. Citons :

➔ Les articles de Melrose et Hibbert [HI88][ME891][ME892], dont il sera encore plusieurs fois question, ces auteurs ayant progressé dans la même voie que nous-mêmes (la comparaison de nos résultats avec les leurs est à certains égards réconfortante).

Une contribution importante de ces auteurs est d'avoir introduit un support (papier filtre) pour la croissance, permettant de supprimer la convection, et de recueillir les débris du dépôt. A partir de là, des observations au TEM ont été faites qui ont montré une incroyable diversité de la micro-structure des dépôts, souvent difficile à mettre en rapport avec les conditions expérimentales. "The micrographs of the deposits could keep you in business for years" (Melrose, communication privée).

Les mesures de dimensions fractales dans le cas des croissances avec électrolyte support se sont révélées assez décevantes, la dimension fractale semblant dépendre assez fortement de l'endroit où elle est mesurée sur le dépôt.

➡ Kahanda et Tomkiewicz [KAH89] ont rapporté des tentatives de croissance à pseudo deux dimensions, en géométrie rectangulaire. Les électrolytes étaient: 0,1M  $\text{ZnSO}_4$  dans 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou bien 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,1M  $\text{ZnCl}_2$  dans 1M  $\text{KCl}$  ou bien 1M  $\text{HCl}$ , enfin, 0,1M  $\text{ZnO}$  dans 3M  $\text{KOH}$ . Les morphologies trouvées sont formées de branches assez parallèles, avec un front de branches bien défini. Les auteurs disent ne pas avoir réussi à atteindre un régime où la croissance serait, du point de vue de la morphologie, de type DLA.

Dans le cas sans électrolyte support ( 0,1M et 1M  $\text{ZnSO}_4$ ), des formes "fractales" sont obtenues pour des faibles tensions ( $\approx 1\text{V}$ ), mais les auteurs ne s'avancent pas quant au mécanisme de croissance sous-jacent.

Bien entendu, une littérature propre au sujet des croissances électrolytiques "irrégulières" s'est rapidement développée. On peut dire que notre travail s'inscrit dans cette série d'efforts pour étudier chacun des aspects, liés ou pas à la DLA, de la croissance. Devant la difficulté d'invoquer le modèle de DLA dans des cas où la morphologie est aux antipodes d'un amas de DLA, des études se sont tournées plus spécifiquement vers certains problèmes propres aux croissances denses. Ainsi, l'étude de la stabilité de l'interface a fait l'objet de quelques publications, [GR87][PO90] dont nous reparlerons en addendum. Enfin, un phénomène curieux a été observé dans le cas des croissances denses, et certaines fois dans le cas des croissances irrégulières, sans qu'il ait été reconnu comme tel dans ce dernier cas. Ce phénomène connu sous le nom d'effet Hecker (du nom de son découvreur) est un changement de morphologie des dépôts, lorsque ceux-ci atteignent une fraction donnée de la taille de la cellule (un cinquième en géométrie rectangulaire, un demi en géométrie circulaire) [HE85]. Dans la plupart des cas en effet, lorsque les branches franchissent cette ligne fictive située dans l'électrolyte, certaines de leur caractéristiques les plus élémentaires changent brutalement: leur couleur, leur forme, leur nombre, etc...Nous reviendrons longuement sur cet effet, dont nous avons en partie démêlé les causes, dans le chapitre V.

Après avoir décrit les incidences de ce concept nouveau (la DLA) sur l'interprétation des expériences de croissance électrochimiques, nous allons pénétrer plus profondément dans l'électrochimie de la croissance, en décrivant le modèle "de Chazalviel" pour le dépôt uniforme de métal, dans le cas d'une croissance électrolytique sans électrolyte support. Le modèle nous conduira à la détermination de la vitesse de croissance des dépôts électrolytiques, une caractéristique de la croissance, qui n'est pourtant pas évoquée dans les articles dont nous venons de faire la revue. Nous déterminerons ensuite, aux chapitres suivants, la réponse électrique de la cellule.



**CHAPITRE DEUX**  
**UN MODELE ELECTROCHIMIQUE POUR LA CROISSANCE**  
**ELECTROLYTIQUE**

→ Nous allons dans ce chapitre, décrire en détail le modèle élaboré par Jean-Noël Chazalviel [CHA90] pour la formation de dépôts par voie électrochimique, sans électrolyte support. La description théorique des aspects cruciaux de ce type de croissance est trop récente pour ne pas s'y attarder. Ce modèle est également à l'origine de pratiquement tous les développements sur le thème des dépôts électrochimiques, fractals et non fractals, qui constituent le corps de cette thèse (les anglo-saxons disent joliment, "the meat"). Nous n'irons cependant pas jusqu'à la détermination de l'écartement entre les branches, qui repose sur un calcul numérique hors de propos ici.

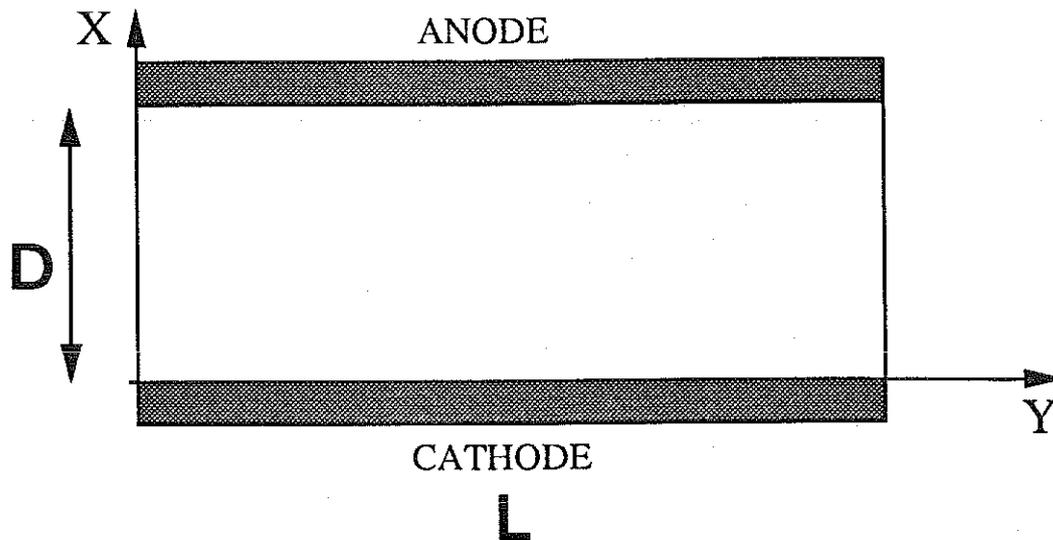
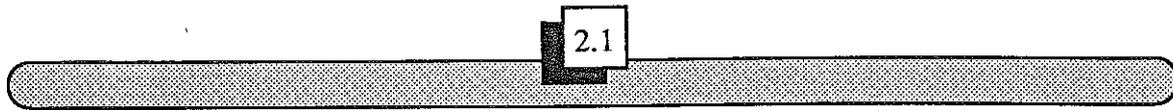
◇ La principale raison pour laquelle nous n'insistons pas sur l'aspect le plus "pointu" du modèle de Chazalviel est que ce calcul suppose que le liquide n'est le siège d'aucun mouvement électro-convectif, or on sait maintenant que les mouvements dans le voisinage des pointes jouent un rôle très important dans la définition des concentrations locales en espèces chimiques, par suite, le calcul des concentrations ne s'applique pas à la configuration expérimentale observée. L'existence de mouvements électro-convectifs sera établie au chapitre VI.

## II.1 MISE EN PLACE DU CALCUL.

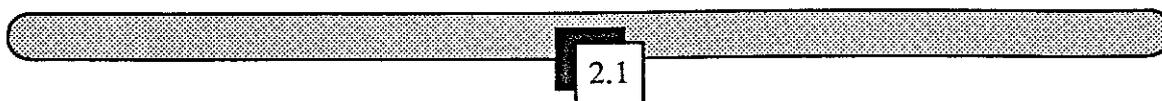
Le calcul que l'on va présenter est le suivant:

### ☛ Conditions géométriques et électrochimiques.

- On considère une cellule rectangulaire, d'épaisseur négligeable, de base  $L$  et de longueur  $D$  (la base désigne toujours le côté où se trouvent les électrodes). La géométrie étudiée est représentée figure 2.1.
- Un électrolyte de concentration  $C$ , faible, remplit la cellule, il s'agit d'un sel de métal de formule  $C^{z_c+} A^{z_a-}$  ( $C$  pour Cation,  $A$  pour Anion). Il n'y a pas d'électrolyte support.
- On applique une tension constante,  $V$ , aux bornes de la cellule.



Dans le modèle de J.-N. Chazalviel, la cellule est supposée bidimensionnelle. L'interface ne se déforme pas sous l'effet du dépôt de cuivre. Le problème se ramène donc à une seule dimension: la direction Cathode-Anode, repérée par la variable  $x$ .



### ☞ Objet du calcul.

On souhaite calculer les profils de concentration dans toute la cellule, pour les deux espèces chimiques. On souhaite aussi déterminer la variation du potentiel à travers la cellule, et, partant, le champ électrique.

### ☞ Hypothèses et approximations.

- On suppose qu'il n'y a pas de mouvement électro-convectif du fluide.
- L'épaisseur de la cellule étant faible, on suppose que le problème est bidimensionnel.
- On suppose que le dépôt se fait de manière uniforme, et que l'épaisseur de métal déposé est toujours négligeable. Tout se passe donc comme si le cation, devenu métal, disparaissait dans la cathode sans que cela modifie la forme de l'interface métal/électrolyte. Le problème reste donc invariant par translation le long de la base de la cellule: c'est pourquoi le calcul se réduit à un calcul à une dimension, la direction Cathode/Anode, repérée par la variable  $x$ .
- On suppose qu'aucun paramètre électrochimique (mobilités, coefficients de diffusion, constante diélectrique...) ne dépend des concentrations locales en espèces chimiques. [Ces dépendances devront cependant être prises en compte lors de la comparaison avec les résultats expérimentaux].
- On déterminera d'abord l'état stationnaire, de manière analytique. Le régime transitoire, qui partant d'une solution homogène conduit à l'état final, sera décrit plus loin, sur la base de la simulation numérique effectuée par J.-N. Chazalviel.

### ☞ Les équations de départ.

Les équations de départ sont donc celles qui régissent les flux de deux espèces de particules chargées qui migrent sous l'effet de la diffusion et de la force de dérive:

- \* Equation de conservation des espèces chimiques:

$$\partial C_c / \partial t = -\text{div} \Phi_c$$

$$\partial C_a / \partial t = -\text{div} \Phi_a$$

$\Phi_i$  désigne le flux de particules de type  $i$ ,  $C_i$  désigne la concentration en ions de type  $i$ .

- \* Loi de Fick/dérive pour chacune des espèces:

$$\Phi_c = -D_c \text{grad} C_c + \mu_c C_c E$$

$$\Phi_a = -D_a \text{grad} C_a - \mu_a C_a E$$

$\mu_i$  est la mobilité de l'ion  $i$ ,  $D_i$  sa constante de diffusion et  $E$  le champ électrique.

La densité de courant est alors:

$$\mathbf{J} = z_c e \Phi_c - z_a e \Phi_a,$$

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

\* Equation de Poisson-Laplace:

$$\Delta V = -\text{div} \mathbf{E} = -\rho / \epsilon \epsilon_0 = -e(z_c C_c - z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0$$

$\epsilon$  est la permittivité relative du milieu.

## II.2 DEBUT DU CALCUL.

En substituant dans les équations de conservation les expressions des flux on obtient immédiatement:

$$\partial C_c / \partial t = D_c \Delta C_c - \mu_c \mathbf{E} \cdot \text{grad} C_c - \mu_c C_c \text{div} \mathbf{E}$$

$$\partial C_a / \partial t = D_a \Delta C_a + \mu_a \mathbf{E} \cdot \text{grad} C_a + \mu_a C_a \text{div} \mathbf{E}$$

$$\text{div} \mathbf{E} = e(z_c C_c - z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0$$

En tenant compte des hypothèses, les quantités ne dépendent que de la variable  $x$ , de sorte que:

$$\partial C_c / \partial t = D_c \partial^2 C_c / \partial x^2 - \mu_c E \partial C_c / \partial x - \mu_c C_c \partial E / \partial x$$

$$\partial C_a / \partial t = D_a \partial^2 C_a / \partial x^2 + \mu_a E \partial C_a / \partial x + \mu_a C_a \partial E / \partial x$$

$$\partial E / \partial x = e(z_c C_c - z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0$$

C'est ce système qu'il faut intégrer, pour suivre au cours du temps l'évolution des concentrations et du champ électrique dans la cellule. Comme nous limitons le calcul analytique à la recherche de l'état stationnaire, il reste à intégrer:

$$D_c \frac{d^2 C_c}{dx^2} + \mu_c \frac{d}{dx} \left( C_c \frac{dV}{dx} \right) = 0 \quad (2.1)$$

$$D_a \frac{d^2 C_a}{dx^2} - \mu_a \frac{d}{dx} \left( C_a \frac{dV}{dx} \right) = 0 \quad (2.2)$$

L'équation concernant les anions (2.2) est la plus simple à intégrer, elle stipule qu'en régime permanent le flux total d'anions est nul - c'est à dire que partout l'effet de dérive compense exactement l'effet de diffusion.

Son intégration (en deux temps) donne d'abord:

$$0 = -D_a dC_a / dx + \mu_a C_a dV / dx$$

car le flux est nul aux deux extrémités. A partir de:

$$D_a dC_a / C_a = \mu_a dV$$

et en tenant compte aussi de la relation d'Einstein:

$$D_a / \mu_a = kT / z_a e,$$

on tire:

$$C_a(x) \propto \exp(z_a e V(x) / kT)$$

Cette relation exprime que la concentration en anions suit une distribution de Boltzmann, souvent écrite aussi:

$$V(x) = \frac{kT}{z_a e} \ln(C_a(x))$$

[et sous cette forme, c'est la loi de Nernst].

A ce stade du calcul, c'est l'égalité entre le terme de diffusion et le terme de dérive qui est l'ingrédient essentiel. Les conséquences de cette égalité sont très importantes : on sait que l'intensité de la "force de Fick" est en général assez faible, par conséquent, le champ électrique ne doit pas être très intense dans la cellule : le potentiel est certainement une fonction assez "plate" de  $x$ . Cependant, si quelque part le champ électrique devient très intense (vraisemblablement près des électrodes), la concentration en anions doit, là, devenir très faible, de sorte que le produit " $\mu_a C_a E$ " reste de l'ordre de " $D_a dC_a / dx$ ". Ces observations suggèrent, sans le démontrer, l'existence de deux zones: une zone de champ intense où la concentration en anions est nulle, une zone pratiquement équipotentielle où il y a des anions. Ceci va nous aider à guider le calcul. On va supposer maintenant qu'il se forme au delà d'une distance  $x_I$  de l'électrode une zone où la variation de potentiel est faible. Comme on ne s'attend pas dans ce type de calcul à des pathologies mathématiques, nous supposons aussi que la dérivée seconde de  $V(x)$  est à peu près nulle. La régularité du potentiel impose donc, à travers l'équation de Poisson, que la solution soit électriquement neutre:

$$z_c C_c = z_a C_a \quad \text{au delà de } x_I.$$

Cette hypothèse traduit simplement une chose assez usuelle: l'existence d'écarts notables à l'électroneutralité uniquement au voisinage des interfaces.

Nous utilisons maintenant les deux égalités:

$$z_c C_c = z_a C_a \quad \text{et} \quad D_a dC_a / C_a = \mu_a dV$$

pour écrire le flux de cations:

$$-\Phi_c = \frac{-J}{z_c e} = D_c \frac{dC_c}{dx} + \frac{\mu_c C_c}{\mu_a C_a} D_a \frac{dC_a}{dx} = \left(1 + \frac{z_c}{z_a}\right) D_c \frac{dC_c}{dx}$$

En utilisant la densité de courant comme paramètre on obtient donc:

$$z_c C_c = z_a C_a = \frac{-J (x - x_I)}{e D_c (1 + z_c/z_a)}$$

En reportant dans l'expression donnée plus haut de  $V(x)$ , on a alors, au delà de  $x_I$ :

$$V = \frac{kT}{z_a e} \ln C_{te1}(x - x_I) + C_{te2}$$

qu'on peut écrire:

$$V = V(D) + \frac{kT}{z_a e} \ln \frac{x - x_I}{D - x_I} \quad (D \text{ est la distance entre les électrodes})$$

Cette équation, jointe à la loi de Boltzmann-Nernst, montre que la concentration en anions décroît de manière importante, jusqu'à devenir négligeable, lorsque partant de  $x=D$  on s'approche de  $x=x_I$ . Au voisinage de la cathode, dans la zone  $0 < x < x_I$ , il n'y a donc plus que des cations. Ceci se comprend également en songeant que le champ électrique tend à éloigner les anions de la cathode, et à en rapprocher les cations: la présence d'une couche de faible épaisseur où il y a plus de cations que d'anions n'est donc pas étonnante.

On suppose donc pour  $0 < x < x_I$  que  $z_a C_a \ll z_c C_c$ , l'équation de Poisson devient alors:

$$d^2V/dx^2 = -e z_c C_c / \epsilon \epsilon_0$$

Nous avons expliqué que le potentiel est faiblement variable dans la zone  $x_I < x < D$ ; nous pouvons par ailleurs anticiper que la longueur  $x_I$  est assez petite - on n'observe pas, en général, d'écarts à l'électroneutralité sur de grandes épaisseurs d'électrolyte; rappelons enfin qu'on applique des différences de potentiel de l'ordre de 10 volts, à travers la cellule: ces considérations mises ensemble montrent qu'on s'attend à ce que la plus grande fraction de la chute de potentiel se produise dans la couche d'épaisseur  $x_I$ , où, par conséquent, le champ électrique  $V/x_I$  doit être très intense. On peut donc négliger le terme de Fick (terme de diffusion de l'ordre de  $D_c C/x_I$ ) dans l'équation 2.1 qui exprime que le flux total de cations est constant (égal à  $-J/z_c e$ ).

Il reste donc, dans la zone  $0 < x < x_I$ :

$$-J/z_c e = \mu_c C_c dV/dx$$

En reportant cette égalité dans l'équation de Poisson, on obtient pour  $V(x)$  et  $C_c(x)$ :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{J}{z_c e \mu_c} \frac{1}{C_c^2} \frac{dC_c}{dx}$$

$$\frac{1}{C_c^3} \frac{dC_c}{dx} = - \frac{z_c^2 e^2 \mu_c}{\epsilon \epsilon_0 J}$$

La seconde de ces équations s'intègre trivialement en:

$$C_c = \left( \frac{-\epsilon \epsilon_0 J}{2z_c^2 e^2 \mu_c (x_I - x)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On intègre ensuite deux fois cette expression pour obtenir le potentiel:

$$V = V(D) - \frac{2}{3} \left( \frac{-2J}{\epsilon \epsilon_0 \mu_c} \right)^{\frac{1}{2}} (x_I - x)^{\frac{3}{2}}$$

(On a supposé implicitement que le potentiel, qui est faiblement variable entre  $x=D$  et  $x=x_I$ , a encore une valeur proche de  $V(D)$  en  $x=x_I$ , si la valeur effective est un peu inférieure, il suffit de remplacer  $V(D)$  par la constante d'intégration correspondante).

Il nous reste à déterminer la valeur de  $x_I$ , et la valeur de  $J$ , ce que nous faisons en écrivant tout simplement que le potentiel en  $x=0$  est  $V(0)$ , ce qui donne:

$$-x_I^3 J = \{3[V(D) - V(0)]/2\}^2 \epsilon \epsilon_0 \mu_c / 2$$

et que le nombre total d'anions, obtenu en intégrant  $C_a(x)$  entre  $x_I$  et  $D$ , est égal au nombre initial:  $C_0(x) \cdot D$

$$\frac{-J}{e D_c (1+z_c/z_a)} \frac{(D-x_I)^2}{2} = C_0 D$$

Ce qui donne après un peu d'algèbre:

$$J = \frac{-2eD_c C_0}{D} (1+z_c/z_a)$$

et

$$x_I = \left[ \frac{9\epsilon\epsilon_0 DV_0^2}{16kTC_0} \frac{z_c z_a}{z_c + z_a} \right]^{\frac{1}{3}}$$

J.-N. Chazalviel donne dans son article une estimation numérique avec les valeurs  $D_c = D_a = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ,  $z_c = z_a = 1$ ,  $C_0 = 6.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (0.01M),  $V_0 = 10\text{V}$  et  $D = 1\text{cm}$ , qui conduisent à  $J = -40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $x_I = 20 \mu\text{m}$ ,  $V_0 - V(D) = 0.02\text{V}$  et  $V(0) = 0.3\text{V}$ . La couche chargée est donc de très faible épaisseur, et la chute de potentiel à travers la plus grande partie de la cellule pratiquement nulle, ce qui valide les approximations faites plus haut [notamment celle qui nous a fait écrire qu'en  $x_I$  le potentiel est  $V(D)$ ]. On remarque également que, dans l'état limite, le courant qui circule dans la cellule est très faible, parce qu'en fait, limité par la diffusion.

### II.3 POUR RESUMER.

Quand on essaye d'appliquer une tension constante aux bornes d'une cellule rectangulaire contenant un sel d'un métal susceptible de se déposer, le système évolue vers un état stationnaire tel que: une zone chargée positivement, ne contenant aucune charge négative, s'étend de la cathode jusqu'au point d'abscisse  $x_I$  dans la solution. La plus grande partie de la chute de potentiel est absorbée à travers cette couche chargée comme l'exige l'équation de Poisson. Au delà de  $x_I$ , la solution est pratiquement neutre électriquement, sauf pour un petit excès de cations, réparti sur toute la cellule, qui est responsable de la courbure résiduelle (faible) du potentiel. Dans la zone au delà de  $x_I$ , qui s'étend en fait dans pratiquement toute la cellule, le champ électrique est quasiment nul, parce que les anions ne doivent pas contribuer au transport de courant. Il reste donc, dans l'état stationnaire, un gradient constant de concentration en anions, auquel correspond une force "de Fick" constante, qui est rigoureusement identique (mais de signe opposé) à la force de dérive proportionnelle au champ. C'est parce que  $D_a/\mu C$  est très faible, que le champ est très faible, et que la valeur du potentiel est presque du même ordre en  $x = x_I$ , qu'en  $x = D$ . Dans cette zone où le gradient d'anions est constant, le gradient de cations est également constant, mais, tandis que les anions sont en équilibre sous l'effet des deux forces antagonistes ("Fick" et dérive), les cations, eux, voient une force égale à environ deux fois la force "de Fick" (ou de dérive, dans ce cas c'est pareil), ce phénomène est connu par ailleurs sous le vocable d'ambidiffusion. Les anions sont statiques, mais les cations migrent, assurant le transport du courant, ce courant est donc faible (puisque assuré en fait par

une force à peine deux fois plus intense que la force "de Fick"), de l'ordre de  $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La chute de potentiel entre  $x=D$  et  $x=x_I$  est de l'ordre de  $kT/ze$ , c'est en effet l'ordre de grandeur de la différence de potentiel qui provoque une dérive des ions aussi lente que la diffusion.

On trouvera l'ensemble de ces résultats dans l'article de J.-N. Chazalviel, [CHA90].

## II.4 LA MARCHÉ VERS L'ÉTAT STATIONNAIRE.

Nous allons maintenant expliquer brièvement la marche vers le régime stationnaire, après quoi nous expliquerons les conséquences de ces résultats, dans la pratique. Le calcul de J.-N. Chazalviel montre que, lorsqu'on applique une différence de potentiel de, mettons, 40 volts, aux bornes de la cellule, la chute de potentiel, qui est linéaire au début (comportement ohmique de la solution), adopte finalement une forme proche d'une marche d'escalier : les 40 volts imposés aux bornes se retrouvent absorbés dans une faible épaisseur (la zone de charge d'espace) où la courbure du potentiel est importante. De la situation initiale: une chute de potentiel constante dans la cellule, on passe donc au cours du temps à la situation opposée, une chute de potentiel très grande près de la cathode, et un potentiel constant, ou presque, partout.

Ce que montre le calcul numérique, dont on trouvera le détail dans [CHA90], mais qu'on peut expliquer à l'aide des deux résultats à  $t=0$  et à  $t=\infty$ , c'est que, au cours du temps, le potentiel auquel se trouve le voisinage de la cathode monte progressivement de la valeur zéro, à la valeur 40 volts. C'est à dire que la couche proche de la cathode absorbe une part de plus en plus grande de la différence de potentiel appliquée, pour finalement en absorber la totalité. Entre le bord de cette couche et l'anode, le gradient est constant, mais de plus en plus faible au fur et à mesure que le potentiel de la couche chargée augmente .

La relation de Nernst n'est certes pas valable, ailleurs qu'à l'équilibre thermodynamique, cependant, elle laisse à penser que la zone proche de la cathode, dont le potentiel est de plus en plus négatif, contient de moins en moins d'anions.

La figure 2.2 tirée de [CHA90] représente le potentiel et les concentrations à trois temps différents :  $t$  faible, puis un temps intermédiaire, enfin,  $t=\infty$ . On observe l'augmentation progressive du potentiel au voisinage de la cathode, qui s'accompagne d'un dépeuplement en anions de la cathode, et d'une déformation du

profil global de concentrations. Le résultat final est que la concentration en anions est passée d'une distribution uniforme ( $t=0$ ) à une distribution presque linéaire ( $t$  infini). A  $t=0$ , les anions ne subissent qu'une force de dérive égale au gradient du potentiel, à  $t=\text{infini}$ , comme nous l'avons dit plus haut, le gradient de concentration (constant) induit une force "de Fick" exactement opposée au gradient résiduel (faible) de potentiel. Retenons que la somme de ces deux effets est nulle, et que les anions sont, dans l'état stationnaire, immobiles dans la solution.

La distribution de charges et de potentiel décrite par l'état limite n'est pas très physique: en appliquant un champ constant, le mouvement des ions est, à la longue, et dans la majeure partie de la cellule, contrôlé par la diffusion; toute la chute de potentiel se retrouve confinée dans une épaisseur de quelques microns, où le champ est énorme: 10kV par cm! Il est clair que des instabilités sont susceptibles de se développer. Au premier rang d'entre elles, les instabilités hydrodynamiques et la croissance d'irrégularités de la surface. Ces deux effets sont de nature à empêcher la formation de l'état stationnaire pour lequel l'interface est lisse, et la solution invariante par translation le long des électrodes. En particulier, l'instabilité produite par les irrégularités du dépôt va provoquer des déformations de l'interface, l'apparition de pointes, et, rapidement, la croissance de branches. Dans le régime où les branches croissent, le calcul cesse d'être valable, car la surface de l'électrode ne peut plus être représentée par une ligne parfaitement lisse. Un second calcul, qui ne sera pas exposé ici en détail, tient compte, dans l'hypothèse où il n'y a pas de convection, de la croissance des branches. Ce calcul montre que la présence des branches permet de limiter l'intensité du champ local à la valeur nécessaire pour entretenir l'instabilité. Un corollaire de ce calcul est la détermination de la vitesse de croissance du dépôt, comme nous allons le voir immédiatement.

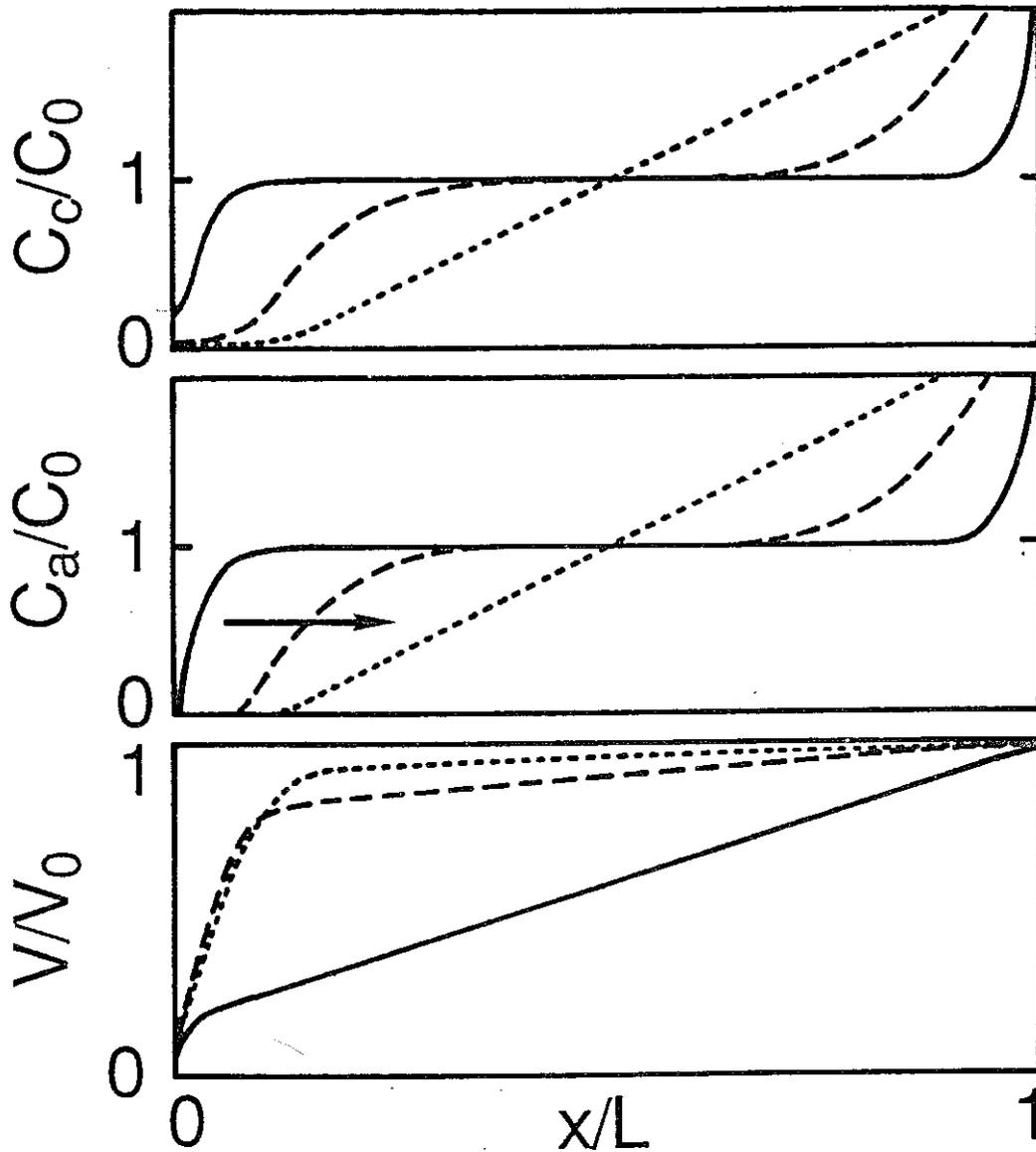
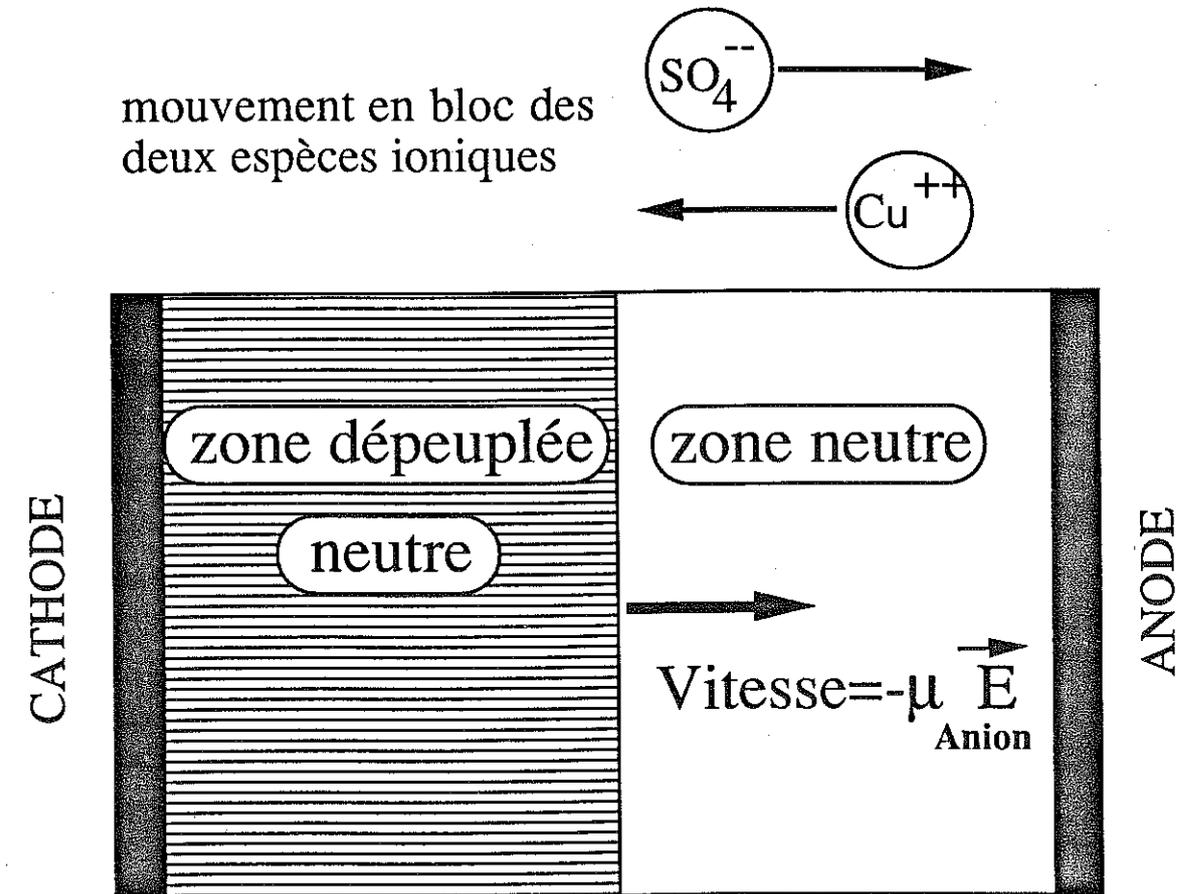


Figure extraite de l'article de J.-N. Chazalviel [CHA90]. De haut en bas, la concentration en cations, la concentration en anions et le potentiel, représentés au cours du temps: trait continu: quelques secondes après avoir appliqué le potentiel  $V$  aux bornes. Trait tireté: un temps intermédiaire. Trait pointillé: la distribution limite. La cathode est à gauche et l'anode à droite. On remarque que, au début, les concentrations sont constantes et le potentiel décroît linéairement. À la fin, la situation est opposée: les concentrations décroissent linéairement et le potentiel est à peu près constant dans la plus grande partie de la cellule. Les écarts à l'électroneutralité, associés à une chute de potentiel importante, s'observent dans le voisinage de la cathode.

## II.5 LA VITESSE DE CROISSANCE DU DEPOT.

Le voisinage de la cathode se comporte donc comme prédit le modèle jusqu'à ce que les instabilités se développent, qui empêchent le système d'atteindre l'état stationnaire décrit plus haut. Ces instabilités placent le système dans un état stationnaire d'un autre type: la croissance des branches. Cependant, dans la phase transitoire, le système évolue de la manière qui a été décrite. Cette évolution s'interrompt lorsqu'une valeur seuil  $E_s$  du champ local, à laquelle on peut associer une valeur seuil de la densité locale de charges positives:  $z_c C_c - z_a C_a$  est atteinte, et que les branches commencent à croître. On observe expérimentalement que l'évolution suivant le modèle décrit précédemment est interrompue très vite, dès qu'une différence de potentiel de l'ordre de 1V est absorbée par la charge d'espace. Que se passe-t-il en avant des branches? La zone située à la pointe des branches voit un gradient de potentiel (un champ) sensiblement égal à ce qu'on applique aux bornes de la cellule (puisque seulement un volt est absorbé dans la charge d'espace). En avant des branches, les ions voient donc un champ important, leur mouvement est assimilable à un mouvement de dérive dans ce champ, et donc au voisinage des branches, anions et cations dérivent dans des directions opposées : anions vers l'anode, cations vers le dépôt. Mais cette situation n'est pas stationnaire, si les deux espèces d'ions migrent en sens opposés, on doit s'attendre à une séparation spatiale des ions, et à la formation d'une zone de plus en plus chargée du côté du dépôt, associée à des gradients de concentration induisant un mouvement de diffusion : on retrouve en fait, le long d'une interface branchue, la situation que décrit le calcul de Chazalviel, dans le cas d'une interface lisse! Or cette fois, il ne s'agit plus d'un régime transitoire, la croissance semble bien **stationnaire**. Ceci ne peut se réaliser que si la zone chargée n'augmente pas, ce qui n'est possible qu'à la condition que le mouvement des ions en sens opposés ne provoque pas de séparation spatiale de charges: **il faut pour cela que l'interface avance en solution à la même vitesse que la vitesse à laquelle les anions s'en vont**, comme il est montré sur la figure 2.3.



Si on fait l'hypothèse (expérimentalement fondée) qu'il n'y a plus ni cuivre ni sulfate en arrière des branches, alors la vitesse à laquelle le front avance est nécessairement la vitesse à laquelle les anions s'en vont. En effet, si le front avançait plus vite que les anions, des anions se retrouveraient piégés en arrière du front, ce que l'hypothèse n'autorise pas; si le front avançait moins vite que les anions, une zone chargée positivement (en ions cuivriques) se formerait en avant des branches, ce que l'électroneutralité n'autorise pas. Le modèle prévoit cependant l'existence d'une couche chargée de 10 microns d'épaisseur dans le voisinage des pointes.

C'est là le résultat central du modèle de Chazalviel. Ce modèle ne dit pas de quelle nature est l'instabilité qui provoque la formation des branches; il dit simplement que cette instabilité doit empêcher la formation d'une couche chargée de plus en plus importante. La formation de branches n'est peut-être pas la seule possibilité pour le système, mais elle est satisfaisante. Dès lors que des branches croissent, leur vitesse de croissance est la vitesse à laquelle les anions s'en vont, et le calcul complet [CHA90] montre que l'existence des branches est suffisante pour limiter la valeur du champ dans le voisinage du dépôt.

Nous avons depuis le début de ce chapitre traité le cas d'un dépôt électrochimique obtenu à tension constante. Nous avons expliqué au chapitre précédent que la tension constante est une condition expérimentale très pratiquée, pour des raisons historiques (lien avec la DLA) ou pratiques. Cependant, dès lors qu'on a reconnu que la croissance se fait à la vitesse à laquelle les anions se retirent, il est beaucoup plus avantageux, tant d'un point de vue théorique que d'un point de vue expérimental, de se placer dans des conditions de géométrie parallèle et de courant constant, puisque dans ce cas, comme nous le verrons au chapitre suivant, la vitesse de croissance est constante. Il ne faut donc pas s'étonner si, dans l'ensemble de cette thèse, le cas courant constant est traité préférentiellement au cas tension constante.

◇ Avant de passer au chapitre suivant, nous croyons nécessaire d'établir clairement ce qui distingue l'état stationnaire décrit plus haut du modèle classique de l'interface conducteur/électrolyte, modèle connu sous le nom de "double couche", dont on sait qu'il aboutit à des zones de charges d'espace d'épaisseur très faible ( $10\text{\AA}$ ). C'est un fait que le modèle présenté ici exhibe une charge d'espace bien plus étendue, de l'ordre de  $10\mu\text{m}$ , ce qui souvent choque les auditeurs à qui ce modèle est présenté. Rappelons en quoi consiste le modèle de la double couche, au voisinage de la cathode. Dans le modèle de la double couche, une interface (infinie et plane) se forme au contact métal/électrolyte, cette interface a l'allure d'un condensateur plan, parce qu'il y a une couche de charges positives (des ions) du côté de l'électrolyte, et une couche correspondante de charges négatives (des électrons) du côté du métal. Le succès de la théorie de la double couche réside, entre autres, dans la détermination de la capacité équivalente de ce condensateur fictif, ou, ce qui revient au même, dans la détermination des profils de concentration au voisinage de l'électrode. La distance caractéristique de décroissance de l'excès de charges positives du côté de l'électrolyte

(la couche diffuse) donne "l'épaisseur" de la couche chargée. Cette distance se déduit en écrivant d'abord l'équation de Poisson

$$\Delta\psi = -\frac{\rho}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \quad (\psi \text{ est le potentiel, } \rho \text{ la densité de charge})$$

puis la densité de charge comme fonction des densités de charges positives et négatives:

$$\rho = z_c n_c^0 \exp\left[-\frac{z_c e \psi}{kT}\right] - z_a n_a^0 \exp\left[\frac{z_a e \psi}{kT}\right]$$

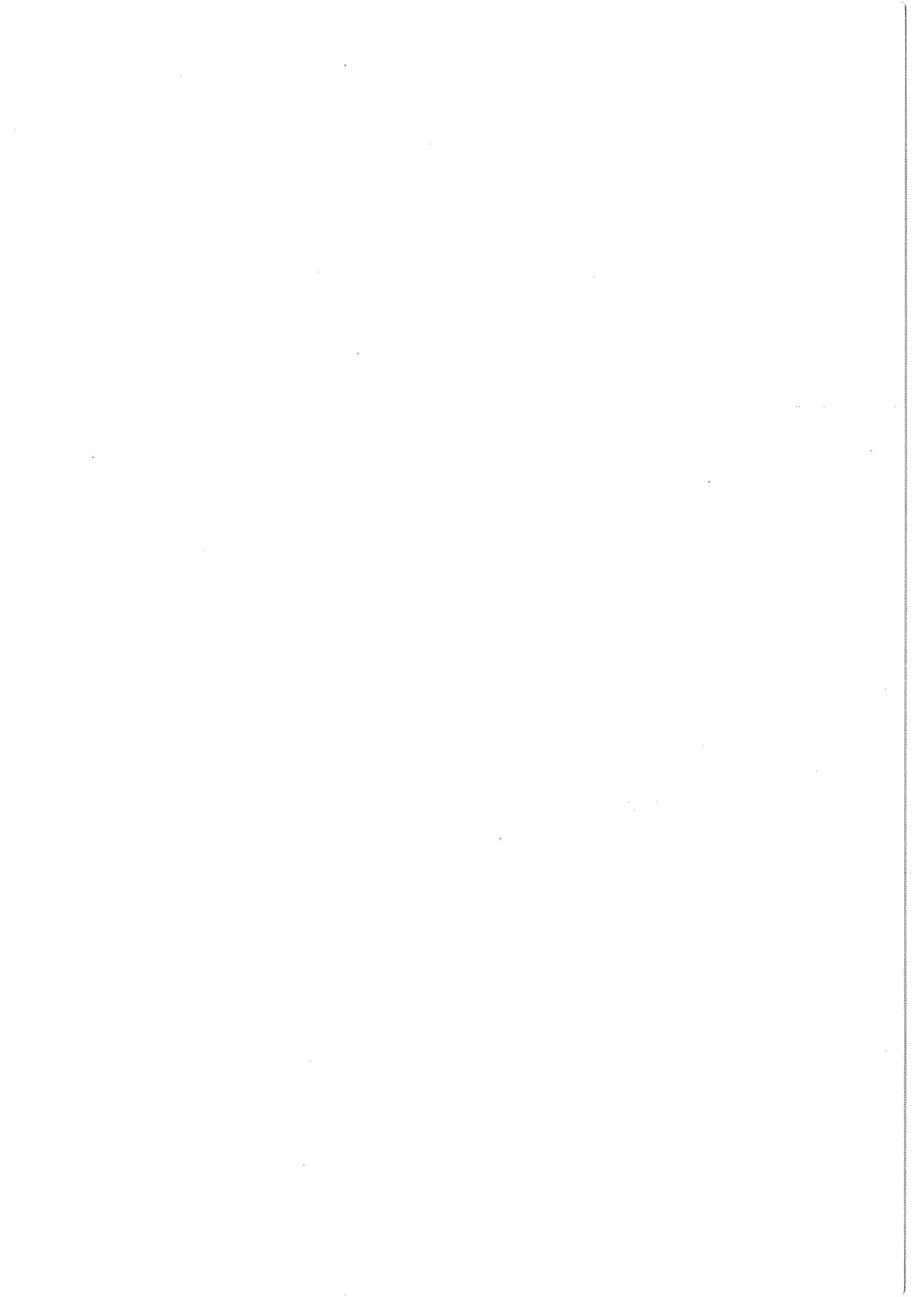
Un peu d'algèbre à une variable (la distance à l'interface) permet de calculer le potentiel comme fonction de la distance. Nous ne copierons pas ici ce calcul. Notons simplement que  $\Psi$  décroît exponentiellement, avec une distance caractéristique qui est la longueur de Debye-Hückel, de l'ordre de 10 Å en effet.

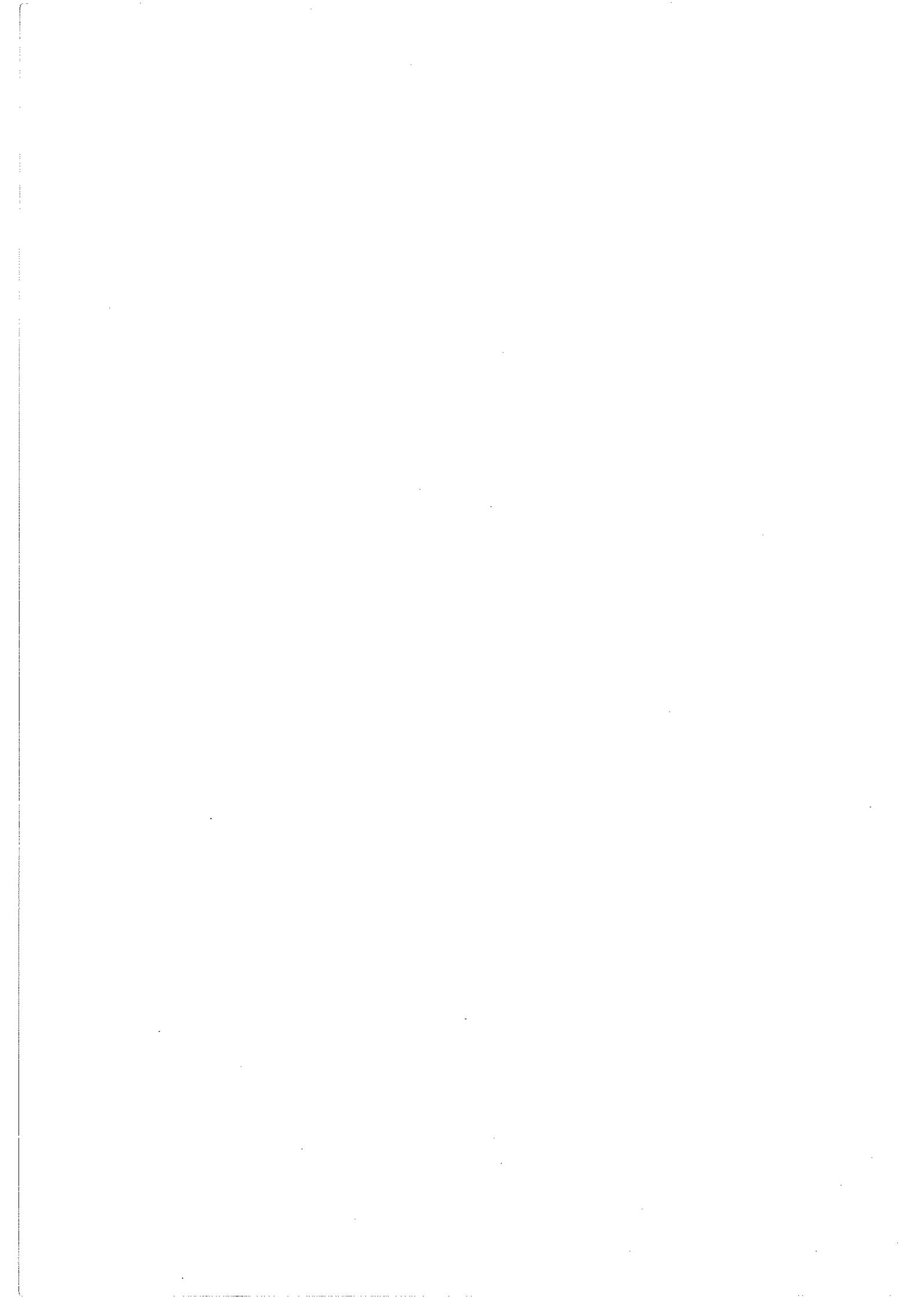
La différence fondamentale avec le calcul de J.-N. Chazalviel réside dans l'expression de la charge comme fonction du potentiel. Dans le modèle de la couche diffuse, les distributions de charges positives et négatives s'écrivent:

$$\rho^+ = z_c n_c^0 \exp\left[-\frac{z_c e \psi}{kT}\right]$$

$$\rho^- = z_a n_a^0 \exp\left[\frac{z_a e \psi}{kT}\right]$$

Ces deux égalités traduisent que les deux espèces d'ions suivent des lois de Boltzmann, c'est à dire des lois d'équilibre entre le potentiel électrique et l'agitation thermique. Or dans le cas de la croissance électrochimique, un courant circule dans la cellule, et les concentrations ne sont pas à l'équilibre. Le calcul montre que les anions finissent par atteindre un équilibre, mais pas les cations. C'est parce que l'équation de Boltzmann n'est plus valable que le calcul "à la Debye-Hückel" ne s'applique pas au cas de la croissance électrochimique. Le modèle de J.-N. Chazalviel est précisément le calcul de remplacement pour ce cas.





# CHAPITRE TROIS

## DESCRIPTION DE LA CROISSANCE ELECTROLYTIQUE

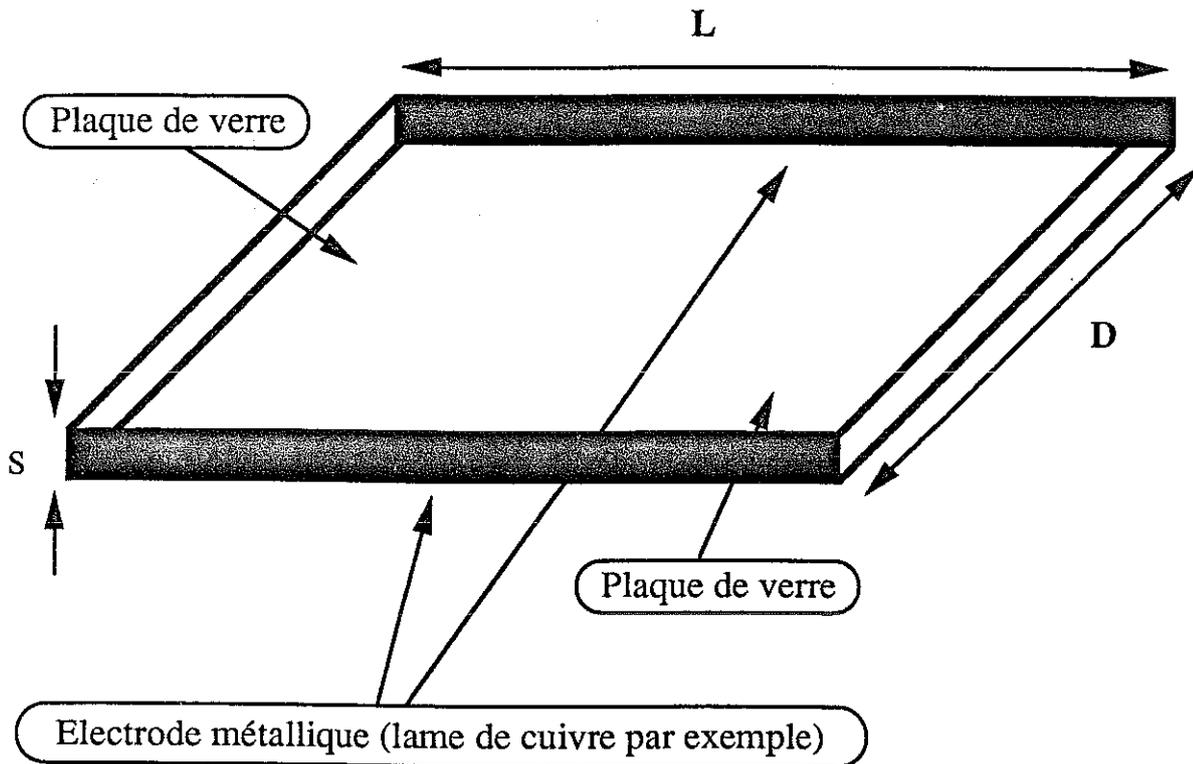
→ Nous allons maintenant calculer certaines quantités, sur lesquelles on peut faire reposer une description expérimentale quantitative de la croissance électrochimique. Au premier rang de ces quantités, la différence de potentiel à laquelle on doit s'attendre aux bornes de la cellule où a lieu la croissance. Le calcul sera donné pour deux géométries: la géométrie parallèle, et la géométrie circulaire. Conformément au modèle de J.-N. Chazalviel, nous utiliserons pour ce calcul le fait que le dépôt pousse à la vitesse des anions, en absorbant tous les cations qu'il rencontre. En outre, nous utiliserons le fait que la chute de potentiel aux pointes (mesurée) est assez faible.

### III.1 GEOMETRIE PARALLELE, COURANT CONSTANT.

Nous nous plaçons tout d'abord en géométrie parallèle. La cellule est constituée de deux électrodes parallèles, d'épaisseur  $s$ , petite devant les autres dimensions, à savoir l'écartement entre les deux électrodes,  $D$  et la longueur des électrodes  $L$  (figure 3.1). La cellule est remplie d'une solution de sel métallique (sulfate de cuivre en général); les concentrations sont  $C_c$  en cation,  $C_a$  en anion, la charge portée par le cation métallique est  $z_c e$ , la charge portée par l'anion est  $z_a e$  ( $z_a C_a = z_c C_c$ ).

La croissance a lieu perpendiculairement au côté de longueur  $L$ , le long du côté de longueur  $D$ . Pour calculer la différence de potentiel aux bornes de la cellule pendant la croissance, tandis qu'on applique un courant constant, nous allons décomposer la cellule en quatre parties dont les contributions à la chute de potentiel totale sont soit connues par le calcul, soit connues expérimentalement.

Tout d'abord, l'ensemble cathode + dépôt + liquide entre les filaments est supposé équipotentiel, ce qui revient à supposer que les filaments sont très conducteurs [approximation raisonnable]. Cette zone, numérotée 1 sur la figure 3.2 est donc à  $V = V_{\text{cathode}}$ .



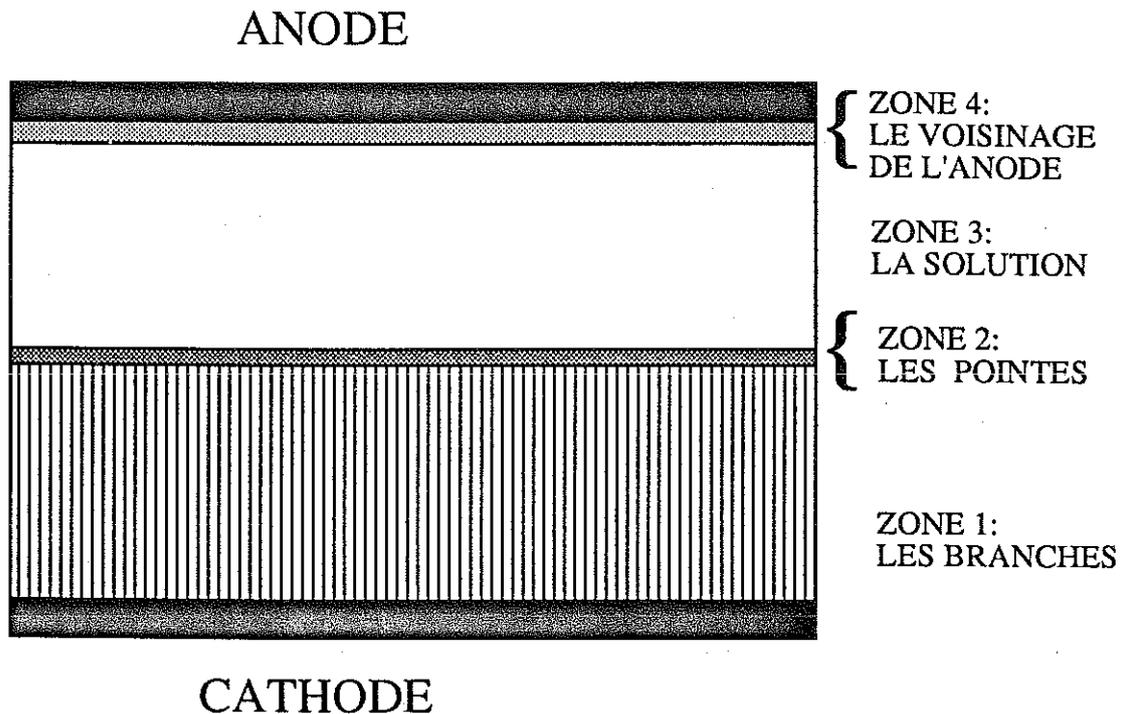
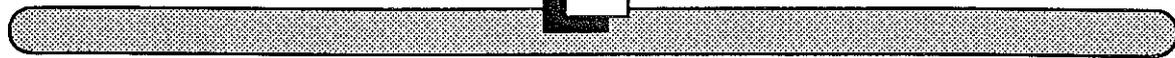
La géométrie de la cellule qui a été le plus couramment utilisée dans nos expériences est une géométrie parallélépipédique. L'épaisseur  $s$  de la cellule pouvait être choisie parmi 0,1mm; 0,15mm; 0,2mm; 0,3mm. Cette épaisseur est celle de la lame de cuivre qui fait office d'électrode. La largeur  $L$  était soit de 6cm, soit de 7cm. La longueur  $D$  pouvait être fixée à volonté entre quelques millimètres et quelques centimètres. Exceptionnellement, des cellules à la géométrie très différente ont été étudiées (cellules circulaires, cellules carrées, cellules en dièdre, cellules très allongées, cellules ouvertes...).

Puis, une zone située à la pointe des filaments, où une chute de potentiel de type interfacial est attendue. Cette chute de potentiel est désignée par  $\delta V$ . Sa valeur, déterminée expérimentalement n'excède pas 3V, et est en général de l'ordre du volt (chapitre suivant). On a également observé que l'extension de la zone où se produit cette chute de potentiel n'excède pas un dixième de millimètre, comme il sera montré au chapitre suivant (la valeur théorique sera de l'ordre de 10 microns).

Ensuite, la zone 3, s'étendant de la pointe des filaments jusqu'au voisinage immédiat de l'anode. La chute de potentiel dans cette zone, d'origine purement ohmique, est due à la conductivité de l'électrolyte présent entre les pointes et l'anode. Cette zone est notée 3 sur la figure 3.2. Appelons  $d(t)$  la position des pointes des filaments au temps  $t$ , l'origine étant sur l'anode elle-même. Alors, la résistance de la zone ohmique s'évalue facilement:

$$R(t) = \frac{d(t)}{Ls(C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a)e}$$

Le point essentiel dans ce calcul, et sur lequel il convient d'insister encore, réside dans les valeurs de  $C_c$  et de  $C_a$  qui rentrent en jeu. Ces valeurs sont **constantes**, et égales aux concentrations initiales. On s'attendrait pourtant à ce que les concentrations en ions augmentent dans la zone située en avant des branches, au fur et à mesure que celles-ci poussent, et que les ions sont confinés dans une portion de plus en plus petite de la cellule. Ainsi, les ions refoulés lors de la croissance viendraient augmenter la concentration en avant des branches. Cependant, s'il est vrai que la concentration **moyenne** augmente, la concentration dans la plus grande partie de la fraction de la cellule non encore envahie par les branches est effectivement constante. En effet, le mouvement des ions a lieu "en bloc", cations vers le dépôt, anions vers l'anode (figure 3.3).



Vue schématique de l'état de la cellule en cours de croissance. On peut distinguer quatre zones: la zone des branches, qui est pratiquement équipotentielle; la zone à la pointe des branches, où on observe une chute de potentiel de l'ordre de un volt; la zone ohmique en avant des branches, où la concentration est constante; le voisinage de l'anode, où viennent s'accumuler les anions et où reste piégée une partie des cations produits par la dissolution anodique.



Alors que les cations s'accumulent dans le dépôt, les anions, après avoir dérivé dans le champ électrique viennent s'accumuler contre l'anode dans une zone (notée 4 sur la figure 3.2) qui fait l'objet du paragraphe suivant. La concentration moyenne en ions est donc obtenue en tenant compte de deux contributions : la zone s'étendant des pointes au voisinage immédiat de l'anode, où la concentration est constante, et le voisinage immédiat de l'anode, que nous décrivons maintenant.

La quatrième zone est donc constituée du voisinage immédiat de l'anode où viennent se reposer les anions, qui achèvent leur dérive à vitesse constante à travers la cellule. Bien sûr, cette zone est elle-même neutre, et, tandis que les anions s'y accumulent, des cations sont produits par dissolution anodique. Ces cations migrent sous l'effet du champ, on penserait *a priori* que tous les cations produits vont fuir le voisinage de l'anode sous l'effet du champ, qui tend à les en éloigner. En fait, une partie des cations produits à l'anode doit y demeurer, de manière à assurer l'électroneutralité de cette zone, l'autre partie se met à migrer à vitesse constante en direction des branches. La quantité de cations qui ne sort pas du voisinage de l'anode doit être exactement égale à la quantité qui a disparu de la zone envahie par le dépôt. Ainsi, à chaque instant, le nombre total d'ions présents dans la cellule est égal au nombre d'ions qui s'y trouvaient au tout début de l'expérience, et dans la quatrième zone se trouve une quantité de ces ions égale à celle qui se trouvait au début, dans la zone désormais envahie par les branches. La largeur  $\Delta(t)$  de cette zone d'accumulation anodique est donnée par la "rétro"-diffusion des ions produits au voisinage de l'anode. Cette zone s'élargit donc au cours du temps comme  $\sqrt{t}$ . En outre, les concentrations en ions dans cette zone varient de  $C_c, C_a$ , en début d'expérience, jusqu'à  $(D/\Delta(t_{\text{final}}))C_c, (D/\Delta(t_{\text{final}}))C_a$  en fin de croissance, puisqu'à ce moment, les ions de toute la cellule initiale seront confinés dans la zone voisine de l'anode, de largeur  $\Delta(t_{\text{final}})$ , et que l'augmentation de concentration est dans le rapport inverse de la diminution de volume occupé par les ions [attention:  $D$  désigne l'écartement entre les électrodes]. Quoi qu'il en soit, dans la plupart des cas la quatrième zone reste petite par rapport à la zone ohmique pendant toute la croissance, et sa concentration en porteurs de charges ne cesse d'augmenter. En conséquence,

mis à part les cas de croissances très lentes, la résistance de cette zone peut être négligée par rapport à la résistance de la zone ohmique, beaucoup plus grande, et moins concentrée. En tenant compte du fait que pour un courant typique de 1mA, une concentration typique de  $0,01 \text{ Mol.l}^{-1}$  et une géométrie typique de  $6 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 0,1 \text{ mm}$  la chute de potentiel dans la zone voisine de l'anode est de l'ordre de 0,01V, on peut également négliger cette contribution par rapport à la chute de potentiel  $\delta V$  enregistrée aux pointes (zone 2).

Cette approximation à quatre zones reste valable pendant toute la durée de la croissance, jusqu'à disparition de la troisième zone, c'est à dire jusqu'au moment où la pointe des branches a atteint le voisinage de l'anode. Expérimentalement, cela coïncide avec le moment où les branches cessent de pousser.

Dans le cadre d'expériences à courant constant, la différence de potentiel aux bornes de la cellule devient donc simplement:

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = \delta V + \frac{d(t)I}{Ls (C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a) e}$$

On peut maintenant déterminer la chute de potentiel en fonction des caractéristiques du montage et des données électrochimiques en écrivant:

$$d(t) = D - \mu_a E t,$$

puisque nous savons que la vitesse de croissance est simplement la vitesse des anions. Le champ lui-même s'obtient en fonction de la densité de courant par:

$$J = (C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a) e E$$

et comme en géométrie parallèle  $I = J \cdot \text{surface} = J s L$ , il reste:

$$d(t) = D - \frac{\mu_a I t}{(C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a) e s L}$$

et pour la différence de potentiel:

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = V_{\text{anode}}^0 - V_{\text{cathode}}^0 + \delta V - \frac{\mu_a (I^2) t}{(L_s (C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a) e)^2}$$

où  $V_{\text{anode}}^0 - V_{\text{cathode}}^0$  représente la chute de potentiel ohmique pour l'électrolyte seul, à  $t=0$ .

◇ Ce résultat appelle quelques commentaires. Tout d'abord, dans le cadre des approximations faites, et dans la mesure où  $\delta V$  est mesurable expérimentalement, cette formule ne contient aucun paramètre ajustable, et peut faire l'objet d'une mesure d'une extrême simplicité. D'autre part, on peut préférer écrire la chute de potentiel comme fonction du champ, ou de la densité de courant, et non du courant, cependant, comme la quantité qui est effectivement fixée par le dispositif expérimental est le courant, nous avons choisi délibérément d'écrire la chute de potentiel comme fonction de  $I$  (et non de  $E$  ou  $J$ ).

◇ Afin de bien comprendre comment le transport de matière et d'électricité sont assurés dans la cellule, en cours de croissance, il a paru utile de calculer la masse qui se trouve dans le dépôt, et de la comparer à la masse qui se trouvait en solution avant la croissance, dans la zone désormais envahie par le dépôt. Le nombre d'atomes incorporés dans un dépôt ayant atteint l'abscisse  $d(t)$  au temps  $t$  est :

$$M = \frac{1}{z_c e} \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt = \frac{It}{z_c e} \quad \text{le nombre d'atomes qui se trouvaient en solution est :}$$

$$M^* = C_c l(t) L_s \quad \text{avec } l(t) = \mu_a E t$$

le rapport  $\zeta$  de ces deux quantités vaut:

$$\zeta = \frac{C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a}{C_c z_c \mu_a}$$

où l'on remarque que cette quantité est plus grande que 1 et s'écrit simplement  $1 + \mu_c / \mu_a$  (puisque l'électroneutralité impose  $z_c C_c = z_a C_a$ ). La masse présente dans le dépôt est donc supérieure d'un facteur  $1 + \mu_c / \mu_a$  à la masse qui se trouvait en solution au début de l'expérience, dans la zone désormais envahie

par les branches. La masse contenue dans le dépôt dépend uniquement de la concentration initiale en sel, et ne dépend pas, par exemple, de la vitesse à laquelle on a fait croître le dépôt. Cette situation peut sembler déroutante. En fait, on comprend facilement ce qui se passe en interprétant la formule donnant le courant en fonction du champ  $E$ , lorsque  $C_c = C_a = C$  et  $z_c = z_a = z$  :

$$I = LsCz(\mu_c + \mu_a)eE$$

Le courant s'écrit en effet comme somme de deux termes, le premier correspondant à un courant de cations, le second correspondant à un courant d'anions. Cette formule exprime la nature du transport dans le liquide, en avant des branches, où deux flux d'ions se croisent, et où les porteurs de charge sont effectivement de deux natures. Mais, au niveau des pointes elles-mêmes, il n'y a qu'un seul type de porteur de charges qui assure le courant de manière traditionnelle : ce sont les cations qui se déposent en prélevant  $z$  électrons au "circuit". Là, les anions n'interviennent plus comme porteurs de charge mais parce qu'ils imposent leur vitesse au front de branches. La vitesse des porteurs de charge (les cations) participant à la conduction peut donc être écrite par rapport au front comme étant la somme de la vitesse de dérive des cations et de la vitesse de progression du front, on trouve alors les mêmes deux termes: un terme de conduction par cations, un terme de conduction par anions dans le courant, et donc, la loi de conservation du courant est bien respectée aux pointes.

◇ Pour comprendre clairement pourquoi  $M$  est supérieure à  $M^*$ , il suffit de noter que le flux d'atomes de cuivre dans une petite tranche de dépôt s'écrit (de manière analogue à la conservation de la charge) dans le repère lié au front:

$$\frac{dM}{dt} = C(\mu_c E + \mu_a E)Ls$$

comme pendant un intervalle  $dt$  le front se déplace de  $\mu_a E dt$ , balayant une zone où le nombre d'atomes était  $dM^* = CLs\mu_a E dt$ , cela signifie que  $dM$  s'écrit :

$$dM = dM^* (\mu_c + \mu_a) / \mu_a .$$

◇ On remarque donc que dans ce type de croissance, le transport des

charges est assuré à la fois par les anions et les cations, alors que seuls les cations se déposent. La conservation du courant est assurée à une extrémité (la cathode) par le déplacement du front qui se comporte comme une déformation de la cathode, et, à l'autre extrémité (l'anode) par l'étroite zone qui se comporte comme un puits, où s'accumulent les ions. D'un point de vue électrochimique ce comportement est à opposer à celui du dépôt dans une solution énergiquement agitée, ainsi qu'aux croissances très lentes, où la diffusion joue un rôle prépondérant.

Les prédictions du modèle seront confrontées aux expériences au chapitre suivant.

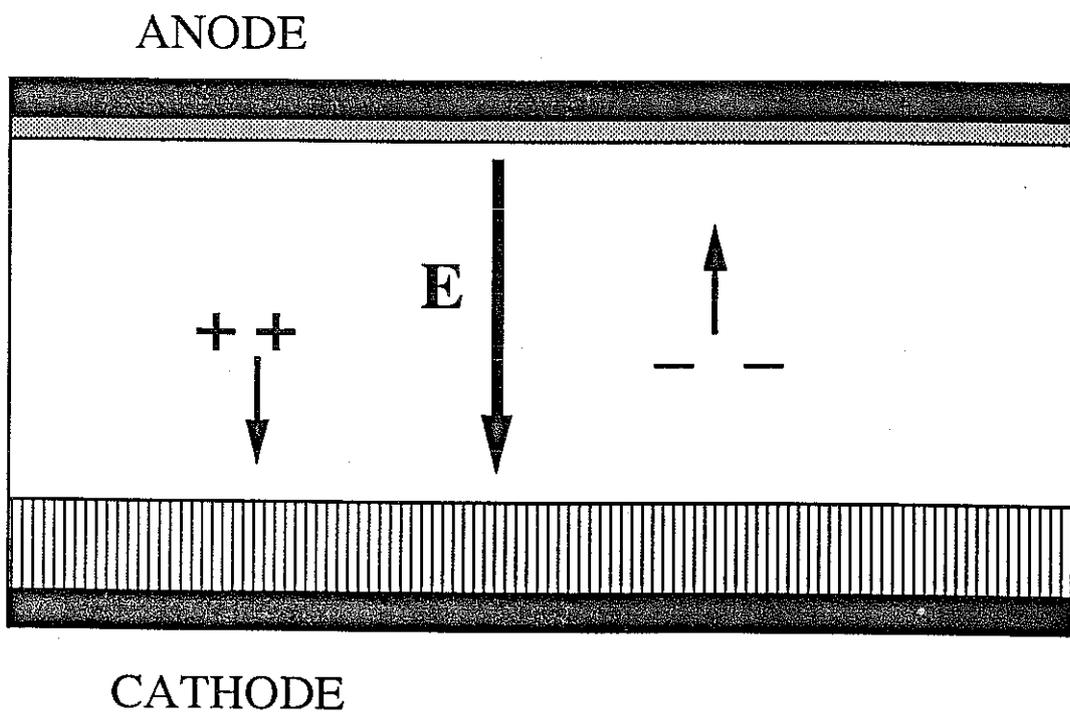
➔ Nous allons maintenant écrire ce que deviennent ces résultats dans le cas d'un électrolyte binaire pour lequel  $z_c = z_a = 2$ , et  $C_c = C_a = C$ . Dans ce cas, la **différence de potentiel aux bornes** devient:

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = V_{\text{anode}}^0 - V_{\text{cathode}}^0 + \delta V - \frac{(I^2)t}{\mu_a \left( 2Ls C \left( 1 + \frac{\mu_c}{\mu_a} \right) \right)^2}$$

et le rapport  $\zeta$  est toujours:

$$\zeta = 1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}$$

Ces formules s'appliquent par exemple au cas du sulfate de cuivre, et au cas du sulfate de zinc.



Sous l'effet du champ électrique, les cations migrent en bloc vers la cathode, et les anions, en bloc vers l'anode. La situation n'est pas symétrique pour les deux sortes d'ions: il y a accumulation d'anions et de cations à l'anode, tandis qu'il se forme un dépôt métallique à la cathode. L'électroneutralité est assurée à l'anode par le fait que, tandis que des anions s'accumulent, des cations sont produits par dissolution anodique. La croissance du dépôt oeuvre comme une déformation de la cellule.

### III.2 GEOMETRIE CIRCULAIRE, COURANT CONSTANT.

Nous nous plaçons maintenant en géométrie circulaire. La cellule est donc constituée d'une anode en forme d'anneau circulaire de rayon  $R_a$ , et d'une cathode en aiguille de rayon  $R_c$  (figure 3.4). Il n'est pas nécessaire que  $R_c$  soit beaucoup plus petit que  $R_a$ . Nous notons désormais  $\sigma$  la conductivité de la solution, les autres notations (épaisseur, concentrations... ) sont conservées. Le dépôt pousse radialement, l'enveloppe des pointes dessine à chaque instant un cercle, de rayon  $R(t)$ , mais la vitesse de croissance n'est plus constante, puisqu'elle dépend du champ aux pointes, et que l'intensité de ce dernier dépend clairement du rayon  $R(t)$ . On peut ici encore faire un calcul exact. Dans le cas de la géométrie circulaire, ce calcul est seulement compliqué par le fait que le champ est radial, et dépend de la coordonnée  $r$ . On a :

$$J(r) = \sigma E(r)$$

mais

$$I = \iint \vec{J} d\vec{S} = \int \sigma E(r) s r d\theta$$

d'où on tire que :

$$E(r) = \frac{I}{s \sigma 2\pi r}$$

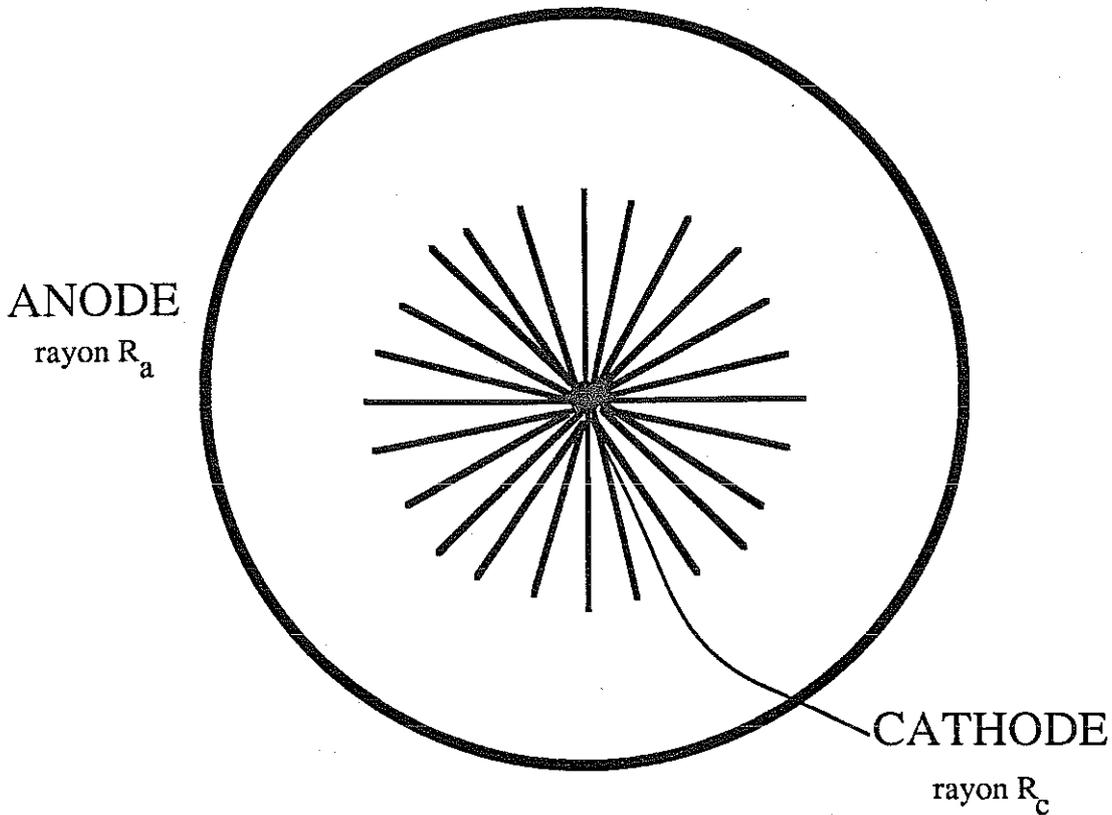
Dans le même cadre d'hypothèses que pour la géométrie parallèle on a alors :

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = \int_{R(t)}^{R_{\text{anode}}} E(r) dr = \int_{R(t)}^{R_{\text{anode}}} \frac{I}{s \sigma 2\pi r} dr$$

d'où :

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = \frac{I}{s \sigma 2\pi} \text{Log} \left[ \frac{R_{\text{anode}}}{R(t)} \right]$$

il reste à déterminer  $R(t)$ , qui s'obtient en écrivant que la vitesse de croissance est égale à la vitesse de dérive des anions :



La figure montre la géométrie circulaire, qui est celle qui, historiquement, a été le plus utilisée. L'épaisseur est très petite devant le rayon. Le dépôt croît radialement, à partir d'une pointe, ou d'un fil de petit diamètre. On peut noter deux inconvénients de cette géométrie. D'abord, la croissance ne se fait pas dans une géométrie stationnaire, puisque l'espace "augmente" au fur et à mesure que le dépôt progresse. On ne peut donc pas espérer atteindre un régime véritablement stationnaire. D'autre part, la densité de courant est la plus forte lorsque la surface du dépôt est la plus petite, donc lorsque le rayon du dépôt est proche de zéro. Ceci signifie que la vitesse de croissance est plus grande au début de la croissance: là où précisément les mesures sont les plus difficiles.

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

Cette équation s'intègre immédiatement en:

$$R(t)^2 - R_{\text{anode}}^2 = \frac{2\mu_a I t}{s\sigma 2\pi}$$

d'où:

$$R(t) = \left( R_{\text{anode}}^2 + \frac{2\mu_a I t}{s\sigma 2\pi} \right)^{1/2}$$

qu'il suffit de reporter dans l'expression de la différence de potentiel aux bornes pour obtenir:

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = \frac{I}{s\sigma 2\pi} \text{Log} \left[ \frac{R_{\text{anode}}}{\left( R_{\text{anode}}^2 + \frac{2\mu_a I t}{s\sigma 2\pi} \right)^{1/2}} \right]$$

➔ Nous écrivons maintenant ces résultats dans le cas d'un électrolyte binaire avec  $z_c = z_a = 2$  (cas du sulfate de cuivre). La différence de potentiel aux bornes est ici:

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = \frac{I}{sC_e(\mu_c + \mu_a)4\pi} \text{Log} \left[ \frac{R_{\text{anode}}}{\left( R_{\text{anode}}^2 + \frac{I t}{sC_e \left(1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}\right) 2\pi} \right)^{1/2}} \right]$$

et le rapport  $\zeta$  est

$$\zeta = 1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}$$

### III.3 CROISSANCE A TENSION CONSTANTE.

Nous allons maintenant compléter ces résultats par leurs analogues pour des expériences à tension constante. Cette fois, c'est le courant aux bornes de la cellule qui varie.

D'un point de vue électrochimique, autant que d'un point de vue morphologique, il est clair qu'une quantité essentielle dans le problème de la croissance du dépôt est la quantité de matière qui rentre dans le dépôt par unité de temps et de volume. Cette quantité est associée à la densité de courant,

elle-même reliée au courant par un simple facteur géométrique. C'est dire qu'il est logique de faire des expériences à courant constant, notamment en géométrie parallèle (où le champ est constant), puisqu'on contrôle de la sorte le flux de masse vers le dépôt, alors qu'on ne contrôle directement aucun paramètre physique simple en faisant des expériences à tension constante. Mais rappelons que, pour des raisons historiques, les premières expériences dans le domaine ont été faites à tension constante. Comme nous aurons des commentaires à faire sur certains travaux effectués dans le passé, nous devons développer ce que donnent les calculs simples donnés plus haut, transposés à ce cas.

➔ GEOMETRIE PARALLELE. TENSION CONSTANTE.

L'algèbre est identique au cas *courant constant*, jusqu'au moment où nous écrivons:

$$V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = \delta V + \Delta V_{\text{anode}} - \frac{d(t)I(t)}{Ls(C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a)e}$$

mais  $d(t)$  ne s'écrit plus aussi simplement puisque nous avons:

$$\frac{d(d(t))}{dt} = \frac{\mu_a I(t)}{Ls(C_c z_c \mu_c + C_a z_a \mu_a)e}$$

Cette équation contient la vitesse de croissance et le courant, deux quantités mesurables expérimentalement.

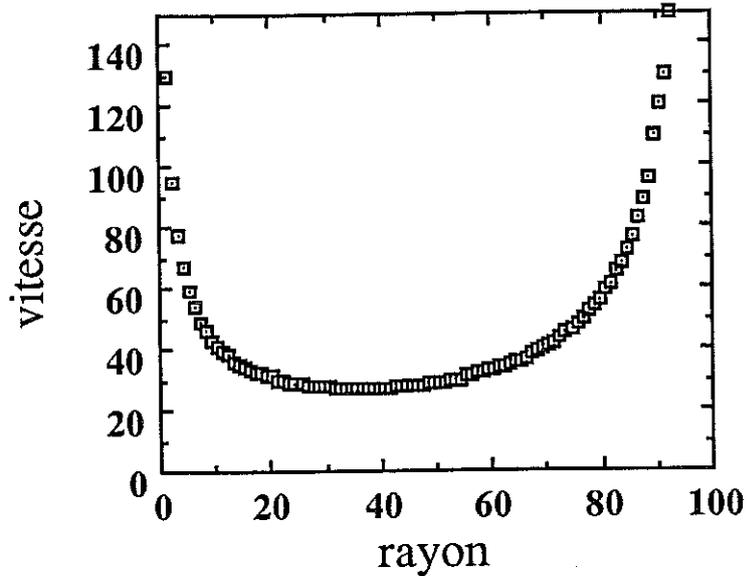
➔ GEOMETRIE CIRCULAIRE. TENSION CONSTANTE.

Le courant s'écrit:

$$I = \frac{s\sigma 2\pi (\Delta V - \delta V)}{\text{Log} \left[ \frac{R_{\text{anode}}}{R(t)} \right]} \quad \text{avec } \Delta V = V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}}$$

Et la vitesse de croissance s'écrit ici:

$$v = \frac{dR(t)}{dt} = \mu_a \frac{\Delta V - \delta V}{R(t) \text{Log} \left[ \frac{R_{\text{anode}}}{R(t)} \right]} \quad [3.1]$$



On a représenté la vitesse de croissance comme fonction du rayon, pour une croissance à tension constante, en géométrie circulaire (unités arbitraires). Il est clair qu'il n'y a pas dans ce cas de régime stationnaire. Pour obtenir le rayon comme fonction du temps, il faut intégrer l'expression  $dR/v(R)=dt$ , où  $v(R)$  est la courbe ci-dessus. Déterminer le temps comme fonction du rayon, et déterminer la fonction réciproque. On évite ces complications en géométrie linéaire, courant constant. En outre, comme on le voit sur la figure, le courant est fortement variable au voisinage des électrodes, là où les mesures sont les plus délicates.

On comprend qu'il n'est pas simple d'extraire des deux formules précédentes l'expression de  $I(t)$ . En effet, en intégrant par parties l'équation [3.1], on obtient:

$$\left[ \frac{1}{2} R^2 \text{Log} \left( \frac{R_{\text{anode}}}{R} \right) + \frac{R^2}{4} \right]_{R_{\text{cathode}}}^{R(t)} = \mu_a (\Delta V - \delta V) t,$$

dont il faut extraire (implicitement)  $R(t)$ , pour le réinjecter dans l'expression de  $I(t)$ . On connaît cependant la vitesse de croissance comme fonction du rayon, on peut confronter cette prédiction à l'expérience.

◇ G. Grier *et al.* [GR87] ont obtenu une expression presque identique à la nôtre pour la vitesse de croissance du dépôt. Ne sachant pas quelle était la vitesse de croissance, ils ont introduit un paramètre: la densité du dépôt, considérée comme constante. Cette hypothèse est en fait bien plus forte qu'il n'y paraît; comme nous l'avons montré, la masse du dépôt est  $1 + \mu_c / \mu_a$  la masse de cuivre présente dans la solution. Ils ont ensuite essayé de vérifier la variation de la vitesse comme fonction du rayon. Leurs mesures n'ont pas corroboré la prédiction, certainement parce que le profil de vitesse, dans cette configuration, est assez "plat" (figure 3.5), excepté près des électrodes, où les mesures sont en général très mauvaises - soit que le régime électrochimique ait changé, soit que la proximité des électrodes ne permette pas de bien visualiser le front. Les expériences dans cette géométrie ont été reprises par Hibbert, Melrose et Ball [ME90]. Quoiqu'ils aient utilisé la géométrie circulaire, leurs résultats ont montré sans équivoque que la vitesse de croissance est la vitesse à laquelle les anions s'en vont.



# CHAPITRE QUATRE

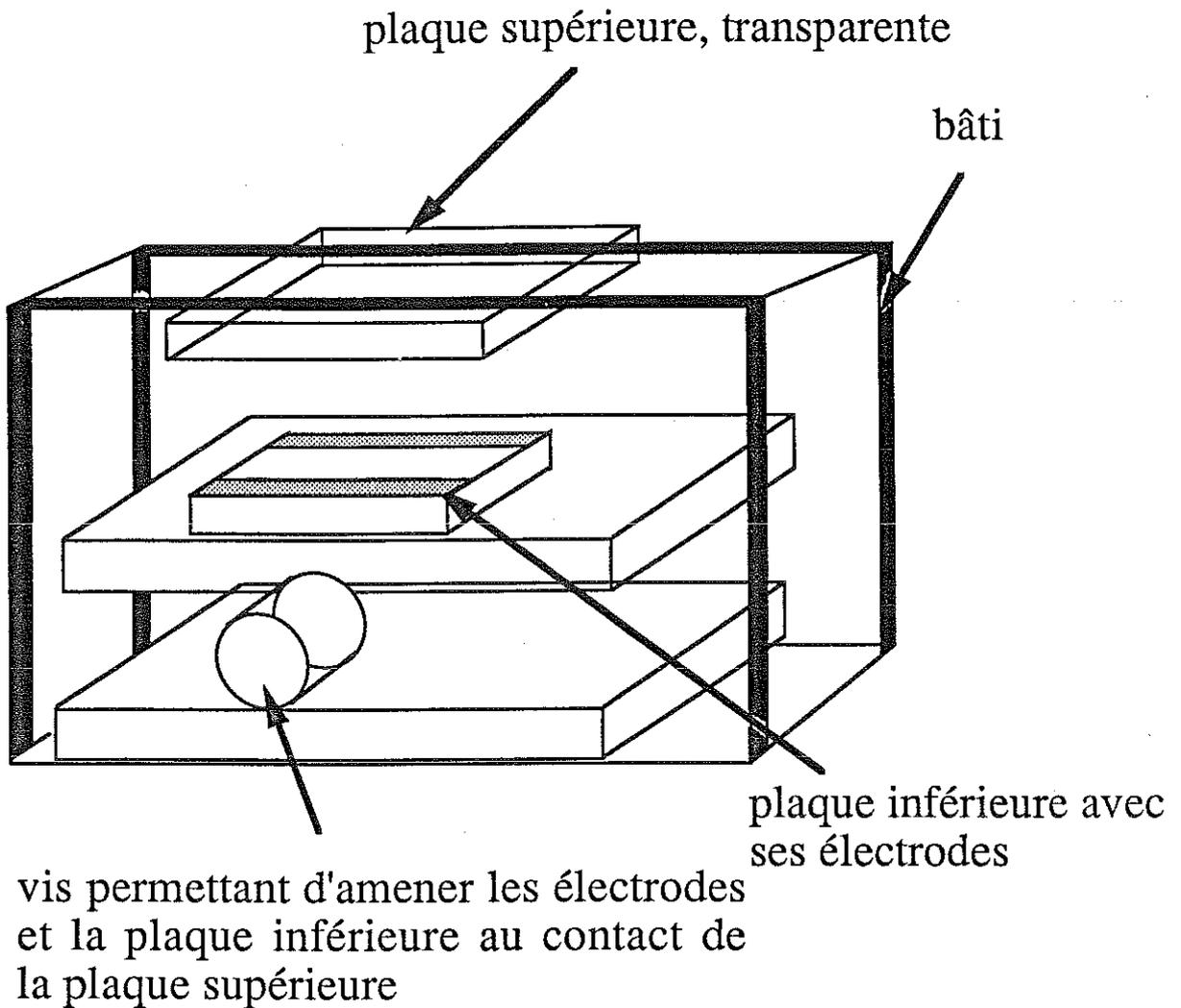
## VERIFICATIONS EXPERIMENTALES DU MODELE THEORIQUE

→ Dans ce chapitre, nous présentons d'abord le dispositif expérimental grâce auquel la majorité des expériences ont été conduites. Nous expliquons aussi quelles ont été les conditions expérimentales utilisées, et leurs limitations. Nous présentons enfin l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la vitesse de croissance et la chute de potentiel aux bornes de la cellule, ainsi que leur interprétation.

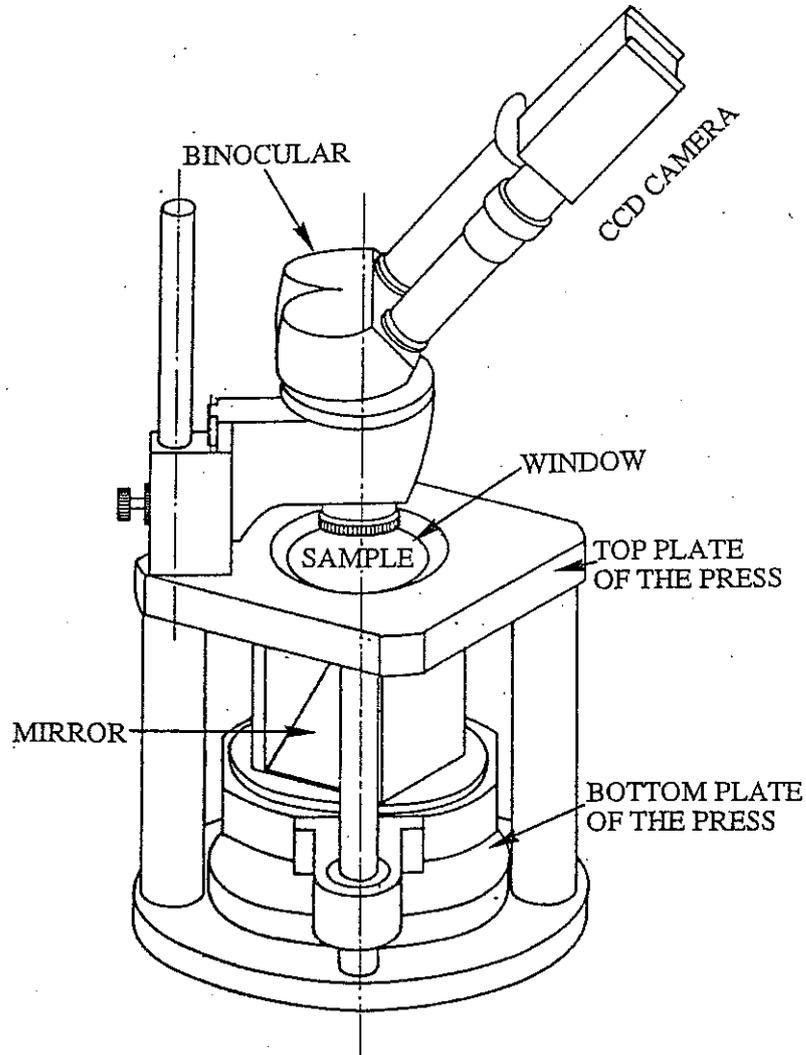
#### IV.1 LE DISPOSITIF.

La réalisation d'un dispositif expérimental original, particulièrement adapté à l'étude systématique de croissances électrolytiques a revêtu une importance particulière. Dans le principe, les expériences à effectuer sont très simples: il faut construire une cellule de géométrie connue (parallèle par exemple, ou circulaire, autre exemple), remplir cette cellule avec un électrolyte, et faire passer du courant entre les électrodes. On enregistre alors l'évolution de quantités mesurables telles que la chute de potentiel aux bornes, la vitesse de croissance, etc...La géométrie de la cellule est également un paramètre qu'on souhaite pouvoir modifier facilement.

Un dispositif expérimental (figure 4.1) a donc été construit permettant de réaliser rapidement des expériences systématiques dans des configurations variées. Dans notre dispositif, les cellules sont formées de la manière suivante: deux lames de métal (au choix) faisant office d'électrodes sont placées en regard sur une lame de verre. Cette lame de verre est posée sur un support réglable en hauteur (type "Boy", ou équivalent). En tournant la vis de contrôle, on élève la lame de verre et les deux électrodes vers une plaque en plexiglass qui est fixée à un bâti métallique. En serrant la lame de verre contre la plaque de plexiglass, on réalise la construction d'une cellule, dont l'épaisseur est simplement fixée par l'épaisseur des électrodes qu'on a choisies. Les bords latéraux sont laissés libres (ce qui n'est pas un inconvénient, les croissances étant en général suffisamment rapides pour que l'évaporation soit négligeable), et la cellule est remplie par ces bords ouverts à l'aide de la capillarité.



Vue schématique du premier dispositif expérimental utilisé. On pose une plaque de verre avec deux électrodes et une goutte d'électrolyte sur un support "Boy". En tournant la vis on élève la plaque, les électrodes et la goutte au contact de la plaque supérieure, qui est maintenue par un bâti. En serrant, on fabrique une cellule qui n'est pas hermétiquement close. Les électrodes ne sont pas représentées. Ce dispositif permet un rinçage rapide de la cellule, si besoin est, et l'utilisation répétée des mêmes électrodes.



Vue du second dispositif expérimental utilisé. On pose une plaque de verre avec deux électrodes et une goutte d'électrolyte sur un plateau monté sur un axe. En tournant le disque inférieur on élève le plateau, les électrodes et la goutte au contact de la plaque supérieure, qui est maintenue par le corps du dispositif. On observe l'échantillon à travers la fenêtre circulaire. Les électrodes ne sont pas représentées. A noter: un axe permettant de fixer une loupe et une caméra vidéo en face de l'échantillon, également un miroir à  $45^\circ$  situé sous l'échantillon, permettant l'éclairage en transmission.

Si d'aventure les électrodes se révèlent défectueuses, si une poussière ou une bulle demeure dans la solution, il suffit d'un tour de vis pour desserrer la lame de verre, sortir les électrodes, rincer la lame de verre et les électrodes, ou bien en changer. L'expérience peut recommencer aussitôt. Plusieurs dispositifs fonctionnant sur ce principe ont été réalisés. Certains destinés préférentiellement à des géométries circulaires, d'autres à des géométries parallèles, mais sans que cette distinction soit vraiment systématique, les dispositifs étant très facilement adaptables aux diverses configurations. Un dispositif plus complexe a été fabriqué, pour lequel le parallélisme de l'ensemble était meilleur. Ce dispositif, dont le schéma est donné sur la figure 4.2, dispose d'une vis sans fin et d'un plateau de serrage à la place du support de type "Boy", mais le principe est identique. La croissance peut être observée à travers le hublot ménagé sur le dessus. En changeant ce hublot (six vis à démonter) on peut passer d'une configuration parallèle à une configuration radiale. De toutes les expériences que nous présentons, le tiers a été réalisé sur ce dispositif perfectionné (notamment les expériences du chapitre V) et les deux autres tiers, en gros, sur les autres montages. Le principe des cellules obtenues par serrage d'un sandwich (verre/électrolyte+électrodes/plaque de plexiglass) a été adopté également pour l'étude des impédances électrochimiques des dépôts (en cours).

Dans les rares cas où les côtés libres de la cellule posaient réellement un problème, nous avons déposé de la graisse à vide le long de leur bord, de manière à limiter l'évaporation.

## IV.2 UNE SONDE A POTENTIEL.

Fabriquée sur le même principe que les dispositifs qui viennent d'être décrits, nous avons réalisé une sonde à dix contacts permettant de mesurer le potentiel dans la solution, en des points régulièrement espacés. Ce dispositif est presque identique aux précédents; la seule différence est que des fils de cuivre de  $50\mu$  de diamètre, passant à travers la partie supérieure de la cellule, viennent affleurer dans le liquide. La plaque de plexiglass est en fait constituée de deux moitiés, les fils ont été noyés dans la fine pellicule d'araldite, avec laquelle les deux moitiés ont été collées; un intervalle de un millimètre a été laissé entre chaque fil. Suivant que les électrodes sont placées longitudinalement ou transversalement, les électrodes se retrouvent à la même distance de la cathode, ou bien à des distances de plus en plus grandes. La figure 4.3 donne une vue schématique du dispositif. Ces fils sont ensuite reliés à des appareils de

mesure. Ils peuvent être prolongés, par exemple, vers un convertisseur A/D; ainsi, les volts mesurés aux extrémités des fils peuvent être directement enregistrés sur un micro-ordinateur, ou enregistrés sur une table traçante. Ce dispositif a été construit dans le but d'enregistrer le potentiel électrique dans le voisinage des pointes, en cours de croissance. Il ne faut donc pas que ces fils perturbent la croissance, en faisant eux-mêmes office d'électrodes. L'impédance d'entrée des appareils de mesure reliés aux fils est donc choisie très élevée :  $1\text{ M}\Omega$ , de sorte qu'un courant négligeable y circule. Chacune des dix sondes ainsi construites peut éventuellement servir d'électrode de référence, à condition de limiter leur utilisation aux croissances à partir de bains de sulfate de cuivre. Un dispositif moins sophistiqué, comportant des électrodes de référence en zinc a également été fabriqué, pour l'étude d'oscillations anodiques du zinc.

### IV.3 L'ALIMENTATION ELECTRIQUE

Une alimentation électrique à courant constant, limitée en tension par des ampli-opérationnels alimentés en 24 volts a tout d'abord été utilisée. Sur la base d'un montage équivalent (Schéma figure 4.4), une alimentation galvanostatique, suivie par des ampli-opérationnels pouvant fournir 150 volts a ensuite été construite, qui a permis d'explorer une gamme plus large de conditions expérimentales. Les courants les plus utilisés ont été compris dans la fourchette [0.1mA, 50mA], avec une précision de l'ordre de 0.01mA.



Acquisition de la différence de potentiel entre les sondes et la cathode. Ou de la différence de potentiel entre les sondes et l'anode.

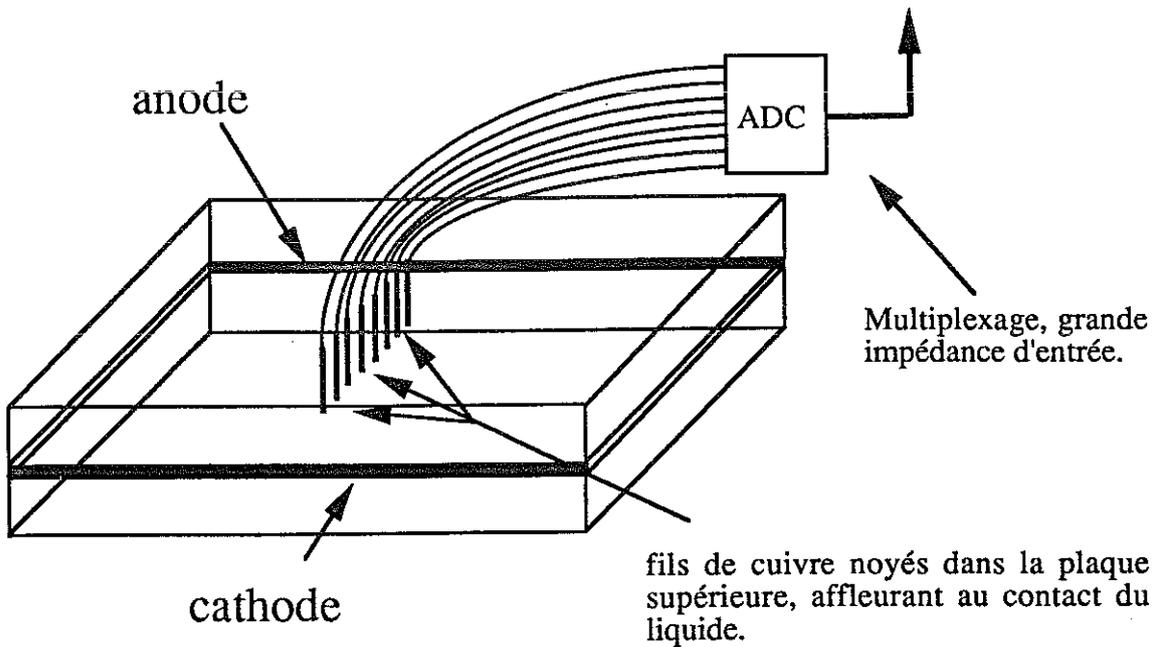


Schéma du dispositif avec les sondes. Le système de serrage permettant de former la cellule est identique à celui représenté à la figure précédente. Nous n'avons fait figurer ici que la cellule, les sondes elles-mêmes et le principe de la mesure. Le multiplexage permet l'acquisition des valeurs du potentiel aux huit sondes en 0,4 seconde.

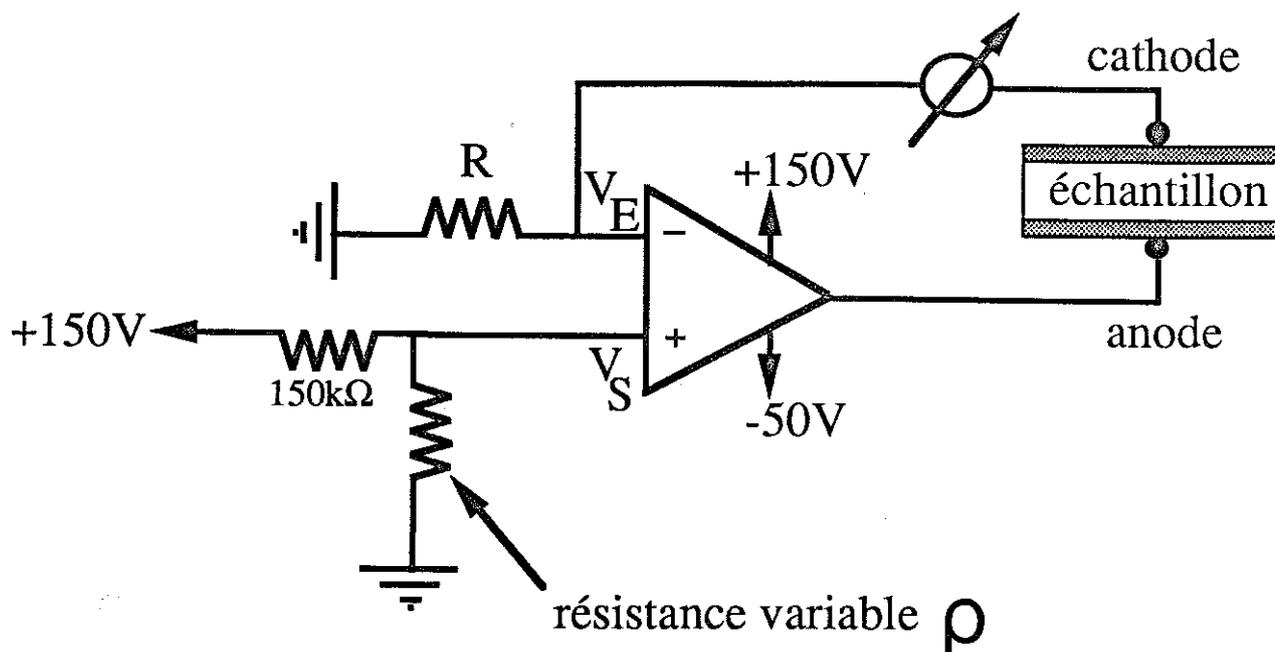


Schéma du circuit galvanostatique. L'amplificateur opérationnel est alimenté en +150/-50V (le premier circuit utilisé était limité à 24 Volts). Cette alimentation a permis d'explorer une très large gamme de courants (0,01mA-100mA). Noter que la cathode n'est pas à la masse, mais au potentiel  $V_E = V_S = 150\rho/(\rho+150k\Omega)$ . Le courant qui circule dans l'échantillon est  $V_E/R$ . R vaut 100Ω.

#### IV.4 LES ELECTRODES

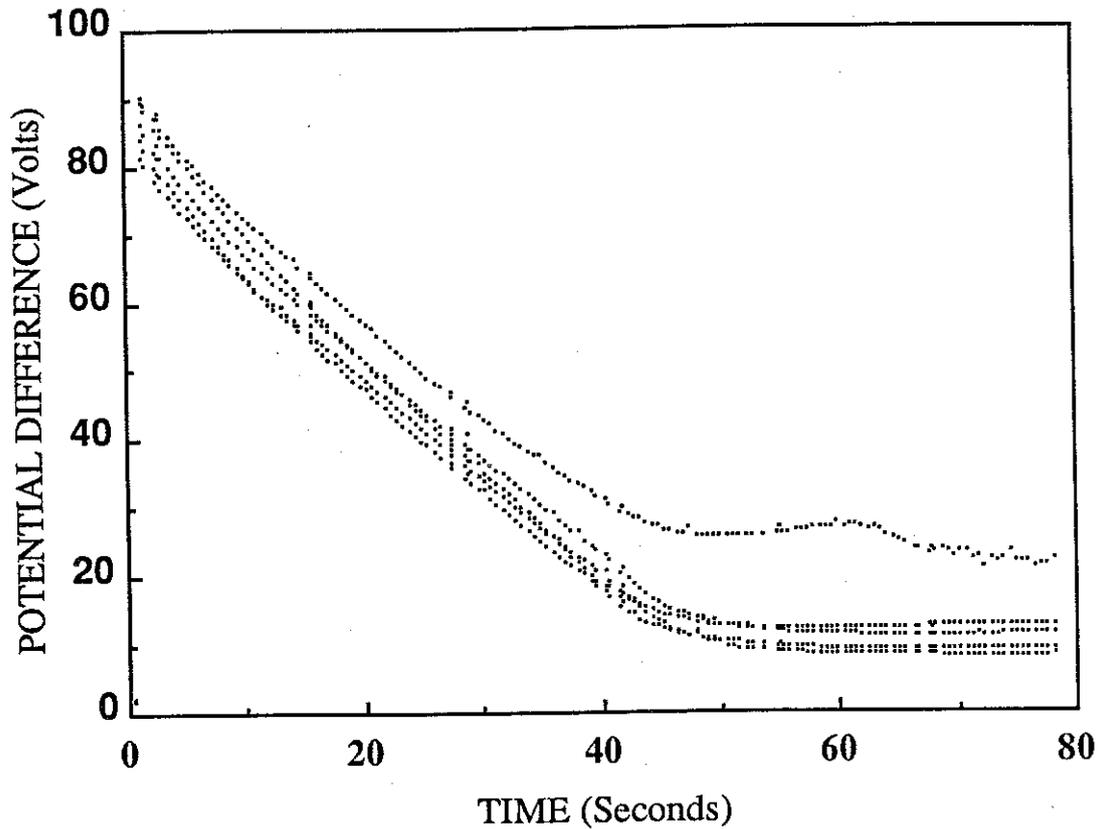
Les électrodes de cuivre sont obtenues en découpant des lames de cuivre dans des feuilles de cuivre de l'épaisseur désirée. L'arête de ces lames est sommairement polie au papier de verre. Les épaisseurs choisies ont été: 0.05mm, 0.1mm, 0.15mm, 0.2mm, 0.3mm. L'épaisseur 0.2mm a été, sans raison particulière, un peu plus utilisée que les autres. Pour les expériences avec du zinc, des électrodes ont été obtenues par laminage de pastilles de zinc.

#### IV.5 LES ELECTROLYTES

Plusieurs électrolytes ont été choisis. Cependant, le plus grand nombre d'expériences a été effectué avec du sulfate de cuivre, et de l'acétate de cuivre. Pour le problème qui nous occupe, ces deux électrolytes diffèrent essentiellement par le fait que l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  et l'ion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ont des mobilités différentes:  $8,64 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V/s}$  pour le premier,  $4,28 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V/s}$  pour le second. On a utilisé des concentrations allant de  $5 \cdot 10^{-3} \text{Mol.l}^{-1}$  jusqu'à des solutions saturées (pratiquement deux fois molaires). Pour les mesures quantitatives systématiques, les concentrations étudiées étaient comprises entre  $5 \cdot 10^{-3} \text{Mol.l}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-1} \text{Mol.l}^{-1}$ . Du sulfate de zinc en concentrations voisines de  $10^{-2} \text{Mol.l}^{-1}$  a également été utilisé.

#### IV.6 REPRODUCTIBILITE DES EXPERIENCES.

La reproductibilité des expériences est un bon test de la qualité du dispositif. La figure 4.5 montre cinq enregistrements de la chute de potentiel aux bornes, pour les mêmes conditions expérimentales exactement, notamment les mêmes électrodes. On constate que les tracés sont pratiquement superposés, signe que la reproductibilité est très bonne. On a remarqué que la reproductibilité est d'autant meilleure que la croissance est plus rapide. Ceci s'explique par le fait que le front de croissance est plus stable aux vitesses "de tirage" élevées. On remarque également sur la figure 4.5 qu'un des tracés s'écarte des autres. Il correspond en fait à la première expérience, effectuée avec les électrodes alors qu'on les utilisait pour la première fois. Cet écart montre que l'état des électrodes peut jouer un rôle assez important.



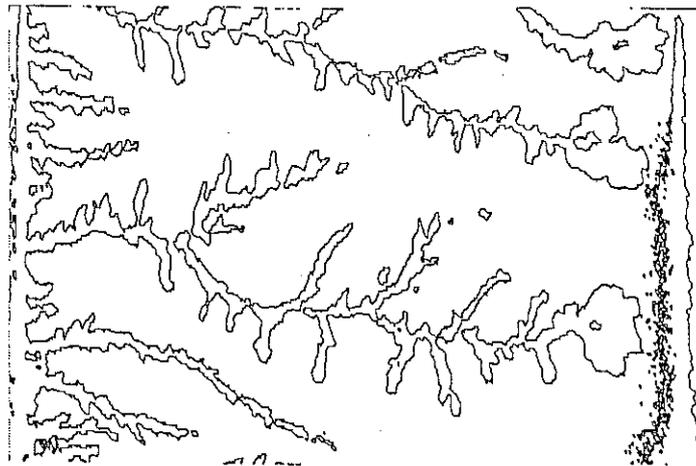
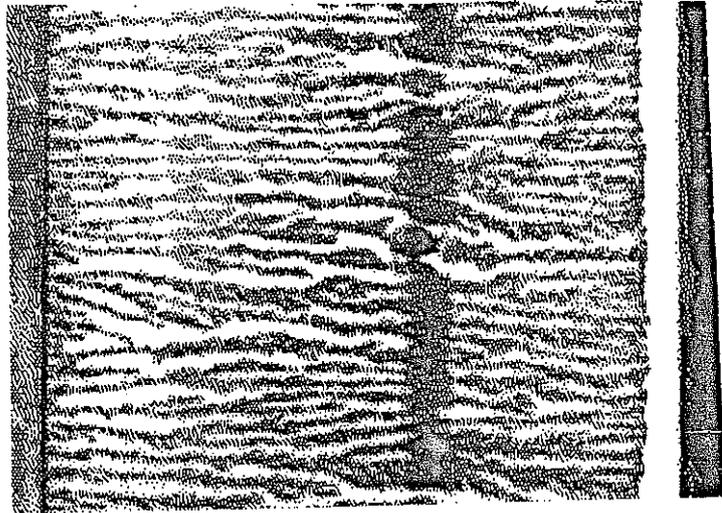
Enregistrement du potentiel, dans les conditions: électrolyte: sulfate de cuivre 0,02Mol/l, courant appliqué 20mA, épaisseur 0,2mm. Les courbes sont pratiquement superposables, ce qui prouve la bonne reproductibilité des expériences. Un des tracés est cependant différent des autres. Il s'agit du premier enregistrement, alors que les électrodes étaient utilisées pour la première fois. En règle générale, les électrodes s'améliorent en vieillissant. L'utilisation des mêmes électrodes pour le plus grand nombre possible d'expériences semble préférable.

De manière générale, l'expérience montre que les électrodes "s'améliorent" en vieillissant, parce que les premières expériences nettoient en quelque sorte l'anode, et tapissent la cathode d'une couche de dépôt. Ce constat milite en faveur d'une utilisation répétée des mêmes électrodes, chose difficile à faire avec des cellules hermétiquement fermées. Ces cellules, qu'il faudrait nettoyer avec des acides qui se glissent par capillarité jusqu'aux électrodes (et qu'on a de la peine à rincer efficacement), pourraient aboutir à des expériences présentant des anomalies.

#### IV.7 LIMITES DES DOMAINES EXPERIMENTAUX

Il n'est pas possible, pour plusieurs raisons, d'explorer l'ensemble du domaine apparemment accessible. Lorsqu'on fait passer dans la cellule des courants trop importants, on observe une agitation d'autant plus importante autour des branches. Outre le fait que cette agitation rend douteux un modèle de croissance stationnaire, elle provoque également une rupture des arbres qui rend la croissance totalement anarchique. Des débris d'arbres sont emportés par les mouvements électro-convectifs (dont il sera question plus loin), et on ne peut plus véritablement mesurer une vitesse de croissance ou une chute de potentiel bien définies. D'autre part, les mouvements électro-convectifs du fluide révèlent la présence d'une force sur le liquide. On verra au chapitre VI que la présence simultanée de charges et d'un champ électrique dans le voisinage des pointes provoque la mise en mouvement du fluide. La force qui s'exerce sur le fluide s'exerce par réaction sur le voisinage des branches. Un autre problème, lié à l'emploi de courants trop intenses, est la formation d'hydrogène (apparition de bulles), ce qui non seulement modifie les données électrochimiques en faisant intervenir un autre mécanisme de transport de charges, mais également détruit le dépôt tandis qu'il se forme. (Notons également que des effets thermiques peuvent également perturber la croissance : pour des densités de courant franchement élevées, la solution peut entrer en ébullition).

Les expériences que nous présentons sont donc limitées vers les densités de courant élevées par les phénomènes décrits ci-dessus.



Images digitalisées de dépôts à partir d'une solution de sulfate de cuivre 0,02Mol/l, obtenus en régime dense (haut, courant appliqué 11mA) et en régime très ramifié (bas, courant appliqué 2,5mA, contour du dépôt seulement). La cellule fait 2cm bord à bord, 0,2mm d'épaisseur, 7cm de large. On remarque que la croissance s'arrête à un millimètre (grosso modo) de l'anode. Le dépôt rentre alors dans la zone très concentrée, la croissance y est d'un autre type. La croissance a lieu de gauche à droite.

Aux faibles courants, la limite est d'une autre nature. Pour faire des mesures correctes de la vitesse de croissance ou de la chute de potentiel, il faut observer un front régulier de branches. Or il a été reconnu depuis longtemps [GR86][SAW86] que le dépôt croît de manière irrégulière (figure 4.6) aux faibles vitesses de croissance, et de manière dense aux vitesses élevées (figure 4.6). Les diagrammes montrés dans le chapitre introductif empruntés à [GR86] et [SAW86] tentaient justement de décrire la morphologie du dépôt en fonction de la tension appliquée. Ces diagrammes, déterminés dans des conditions de potentiel constant cachent en fait que la morphologie du dépôt dépend simplement de la densité de courant appliquée. Plus la densité de courant est faible, plus la morphologie est "fractale", et plus difficile est la mesure des quantités d'intérêt. Cette transition n'est pas brutale, mais molle, et on peut même s'interroger sur la pertinence du mot "transition" pour désigner le passage continu de systèmes réguliers à des systèmes tortueux. Quoiqu'il en soit, les mesures deviennent très difficiles lorsque les branches sont trop tortueuses. C'est pourquoi il n'y a pas de résultats expérimentaux systématiques concernant la vitesse de croissance ou l'évolution du potentiel aux bornes de la cellule en dessous d'une certaine densité de courant, typiquement une dizaine de milliAmpères par  $\text{cm}^2$  (densité moyennée le long de la section de la cellule).

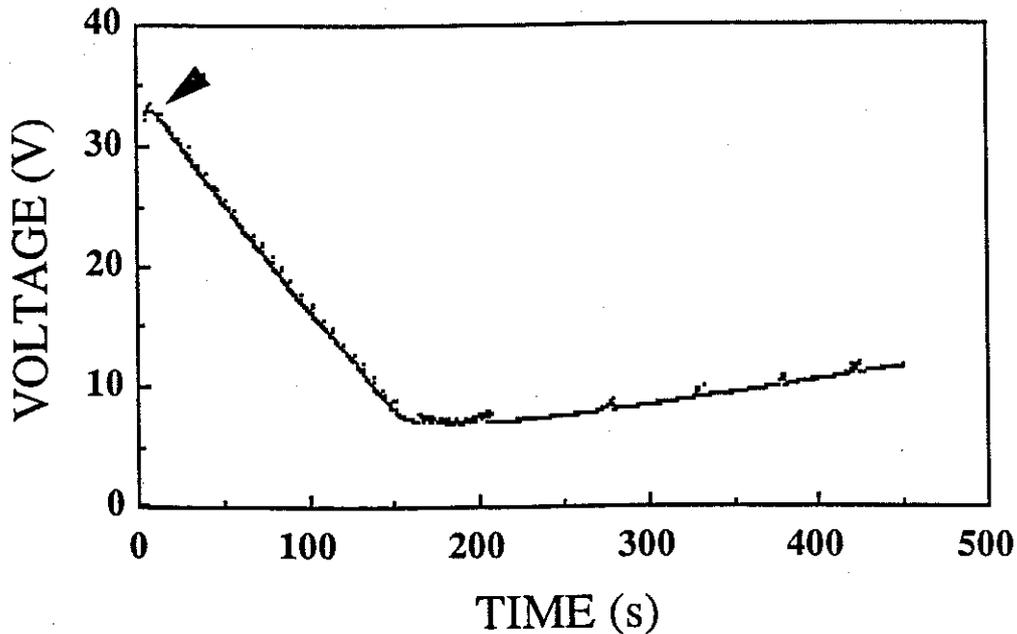
→ Quatre types de mesures ont été faits de manière systématique avec les dispositifs décrits précédemment:

- ☞ L'enregistrement de la chute de potentiel aux bornes de la cellule.
- ☞ La mesure de la chute de potentiel aux pointes.
- ☞ La mesure de la vitesse de croissance.
- ☞ La mesure du rapport de masse  $\zeta$ .

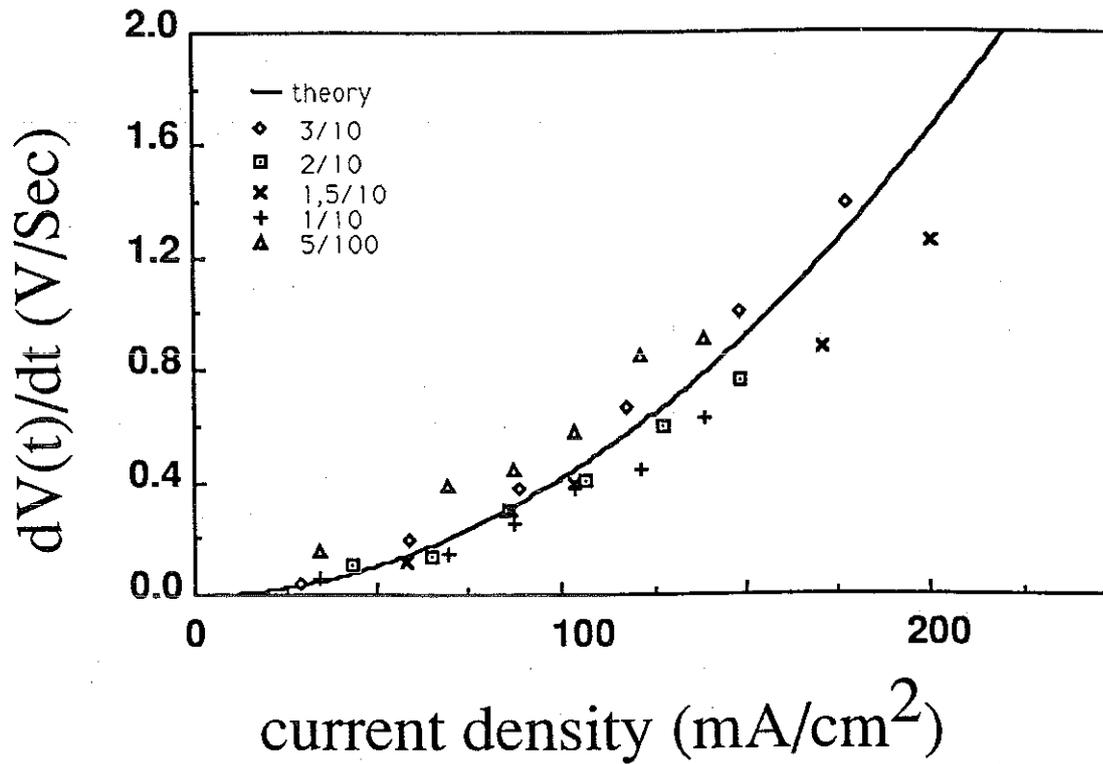
Nous allons décrire la mise en oeuvre et les résultats de ces mesures.

#### IV.8 LA CHUTE DE POTENTIEL AUX BORNES DE LA CELLULE.

Un enregistrement typique de la chute de potentiel aux bornes de la cellule est présenté sur la figure 4.7. Rappelons qu'on s'attend, en théorie, à une variation linéaire en temps, de la forme :



La chute de potentiel aux bornes de la cellule, au cours de la croissance. A  $t=0$ , on observe simplement la chute de potentiel due à la résistance ohmique de l'électrolyte (ici du sulfate de cuivre 0,01Mol/l) et au courant appliqué (10mA) - la cellule fait 0,2mm d'épaisseur. Dans les premiers temps, alors qu'on n'observe pas de croissance, une surtension se forme, caractérisée par une petite bosse de l'ordre de 1Volt sur la courbe. Puis, alors que les branches ont commencé à croître (à vitesse constante, rappelons-le), la chute de potentiel décroît linéairement. On enregistre alors la résistance ohmique d'une zone qui rétrécit au cours du temps. A la fin, alors que les branches sont arrêtées dans le voisinage de l'anode, la tension aux bornes augmente (elle augmente même beaucoup plus si on attend plus longtemps). On attribue ce dernier effet à la destruction du dépôt.

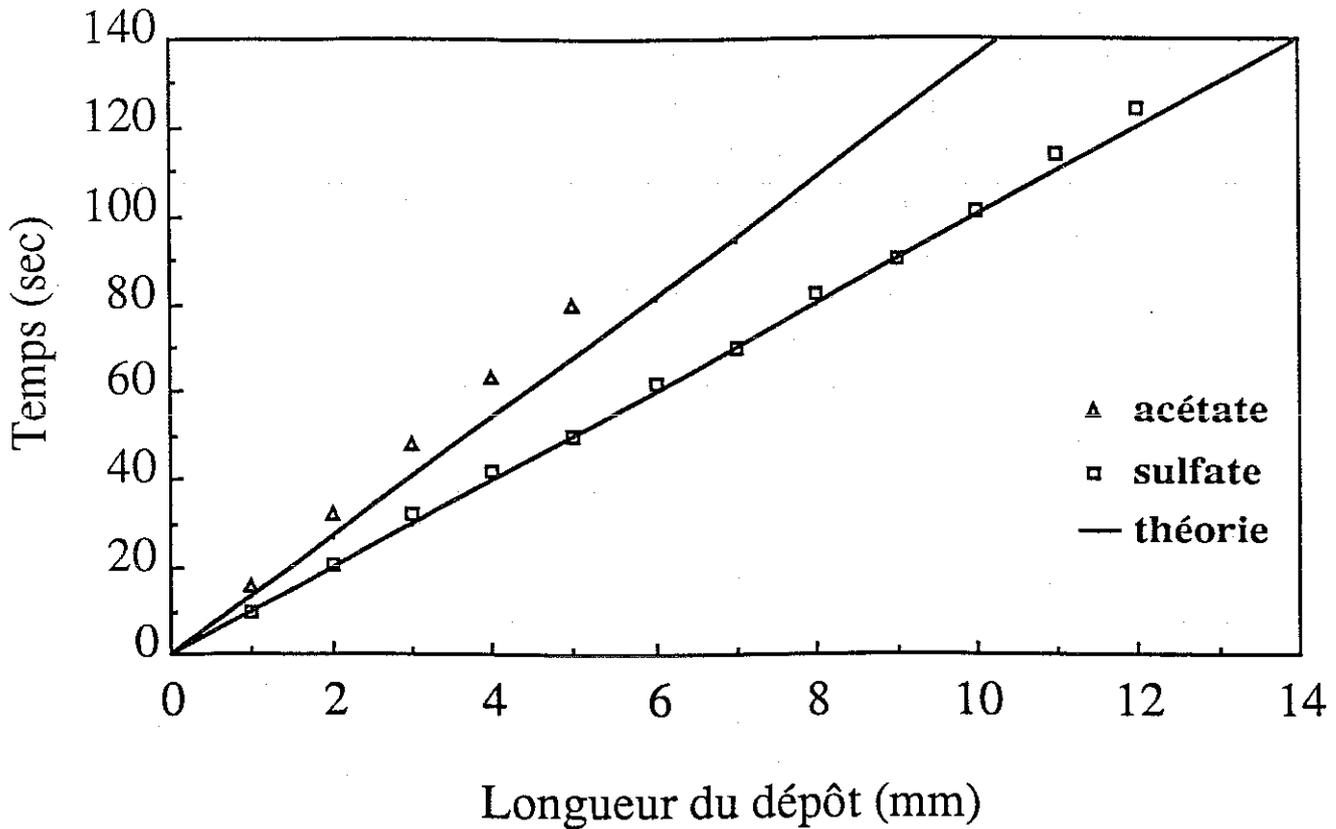


On a représenté sur ce graphe les valeurs de la pente de la courbe  $V(t)$ , comme fonction de la densité de courant. On peut changer la géométrie de la cellule, et le courant appliqué, tout en maintenant constante la densité de courant. Ainsi, pour des épaisseurs différentes de la cellule (données en fractions de millimètre), les valeurs de  $dV(t)/dt$  obtenues tombent sur la parabole qui est prédite par le modèle. Aux faibles valeurs de la densité de courant, les dépôts sont trop irréguliers. Aux fortes valeurs, les dépôts sont détruits par l'agitation du liquide autour des branches.

$$V_a - V_c = V_o + \delta V - \left(\frac{I}{S}\right)^2 \frac{1}{\mu_a \left(2eC\left(1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}\right)\right)^2} t$$

La courbe expérimentale obtenue s'interprète de la manière suivante:

Une bosse initiale (pas très visible sur la figure) correspond à l'établissement de la zone chargée et du champ local, dans le voisinage de la cathode, qui est responsable de la croissance des pointes (auquel on associe la quantité  $\delta V$ ). La croissance des branches commence lorsque cette bosse atteint son maximum : le champ limite que l'interface peut supporter sans générer d'instabilités est alors atteint. Ensuite, les branches avancent dans la solution, et la chute de potentiel observée est simplement la chute de potentiel à travers la cellule, corrigée de la petite chute de potentiel dans le voisinage des pointes,  $\delta V$ . En régime stationnaire, la variation de la chute de potentiel aux pointes est constante. La variation du potentiel correspond donc seulement à la variation de la chute de potentiel à travers la zone ohmique qui s'étend du voisinage des pointes jusqu'au voisinage de l'anode. Dans cette zone, comme nous l'avons déjà expliqué, les concentrations sont constantes. La variation de la chute de potentiel dénote donc simplement le fait que cette zone ohmique rétrécit au cours du temps, à la vitesse où les branches avancent. Lorsque les branches arrivent dans le voisinage de l'anode, la croissance s'arrête, puisque les branches ne peuvent pas aller plus loin. La zone résiduelle, entre les pointes et l'anode, est très conductrice car très concentrée : tous les ions qu'on avait mis en solution s'y retrouvent pour ainsi dire coincés. La résistance observée en fin de croissance s'interprète comme la résistance de la zone envahie par les branches, difficile à déterminer en théorie, puisque c'est la résistance des branches et de l'eau presque pure comprise entre les branches. Si, après l'arrêt de la croissance, on continue de faire passer du courant dans la solution, on observe un régime bruité, et la résistance de la cellule augmente par à-coups au cours du temps. Ceci s'explique par la formation de bulles d'hydrogène à la surface du dépôt, un peu partout dans la cellule, qui cassent les branches; ces bulles peuvent également se former aux endroits où le dépôt n'est plus connexe, et où la formation d'hydrogène devient le mécanisme palliatif de conduction. Quoi qu'il en soit, le dépôt n'étant plus connexe, la résistance augmente. D'autre part, les pointes du dépôt continuent très lentement de s'approcher de l'anode, et certaines d'entre elles aboutissent au contact. Ceci ne provoque pas de court-circuit, preuve que le contact établi par les branches entre les deux électrodes n'est pas très bon.



La longueur du dépôt en fonction du temps, mesurée dans le cas de l'acétate de cuivre et dans le cas du sulfate de cuivre. Les conditions expérimentales sont: concentration: 0,01Mol/l; épaisseur de la cellule: 0,1mm; courant appliqué: 10mA, dans les deux cas. On remarquera que la mesure dans le cas de l'acétate de cuivre est interrompue, à un moment où le dépôt change de morphologie. En règle générale, les mesures sont moins bonnes dans le cas de l'acétate de cuivre.

La pente de la décroissance de la tension aux bornes est prévue par la théorie, comme fonction de la densité de courant:

$$\frac{dV}{dt} = - \left(\frac{I}{S}\right)^2 \frac{1}{\mu_a \left(2eC\left(1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}\right)\right)^2}$$

Nous avons testé la validité de cette expression en variant la géométrie de la cellule, et la valeur du courant, ce qui modifie pour l'un la valeur de S, pour l'autre la valeur de I. Les courbes représentées figure 4.8 montrent la pente de la chute de potentiel comme fonction de la densité de courant, pour les épaisseurs de cellule, 0,05mm, 0,1mm, 0,15mm, 0,2mm. Les points s'alignent sur la parabole prévue par la théorie. Un corollaire de ce résultat est qu'il n'y a pas d'effet particulier dû au changement d'épaisseur de la cellule, pour ce type de mesure.

◇ L'effet Hecker, dont nous avons parlé dans l'introduction, et dont il sera longuement question plus loin, est de nature à modifier la pente, en rajoutant dans la solution un autre mécanisme de conduction. On sait cependant que cet effet n'apparaît qu'à une distance égale au cinquième de la distance inter-électrodes. Les mesures de la pente de la courbe V(t) ont donc été faites le plus souvent en début de croissance, après la bosse initiale, mais avant les changements de morphologie.

La mesure de la chute de potentiel peut se faire dans tous les cas, même lorsque la croissance n'est pas parfaitement régulière. On observe alors une décroissance plus bruitée, mais globalement, l'aspect de la courbe est le même. Cela prouve que même dans les régimes "fractals", la vitesse de croissance de l'enveloppe des branches est donnée par la vitesse à laquelle les anions se retirent. De ce point de vue, il n'y a aucune différence qualitative entre les régimes "fractals" et les régimes "denses". Aucune anomalie n'a été non plus discernée lors de mesures avec du sulfate de cuivre  $0,5 \text{ Mol.l}^{-1}$ , dont la morphologie est plutôt dendritique [dans ce type de croissance, on observe fréquemment des oscillations du potentiel, mais ces oscillations ont lieu semble-t-il à l'anode. Dans le cas du zinc, et pour des croissances à courant constant mi-dendritiques, mi-rugueuses, Argoul *et al.* [ARG91][ARG92] rapportent l'observation d'oscillations du courant, ces oscillations sont en phase avec la croissance. La preuve n'est pas encore faite que les oscillations sont dues à la structuration du dépôt.].

Des essais effectués avec le sulfate de zinc montrent également que les enregistrements du potentiel lors de la croissance de dépôts en zinc et lors de la croissance de dépôts en cuivre sont pratiquement superposables. Remarquant que le cuivre et le zinc ont la même mobilité :  $5,76 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V/s}$ , et que dans les deux cas l'anion est le sulfate, on n'a pas à s'étonner de ce fait.

#### IV.9 LA VITESSE DE CROISSANCE.

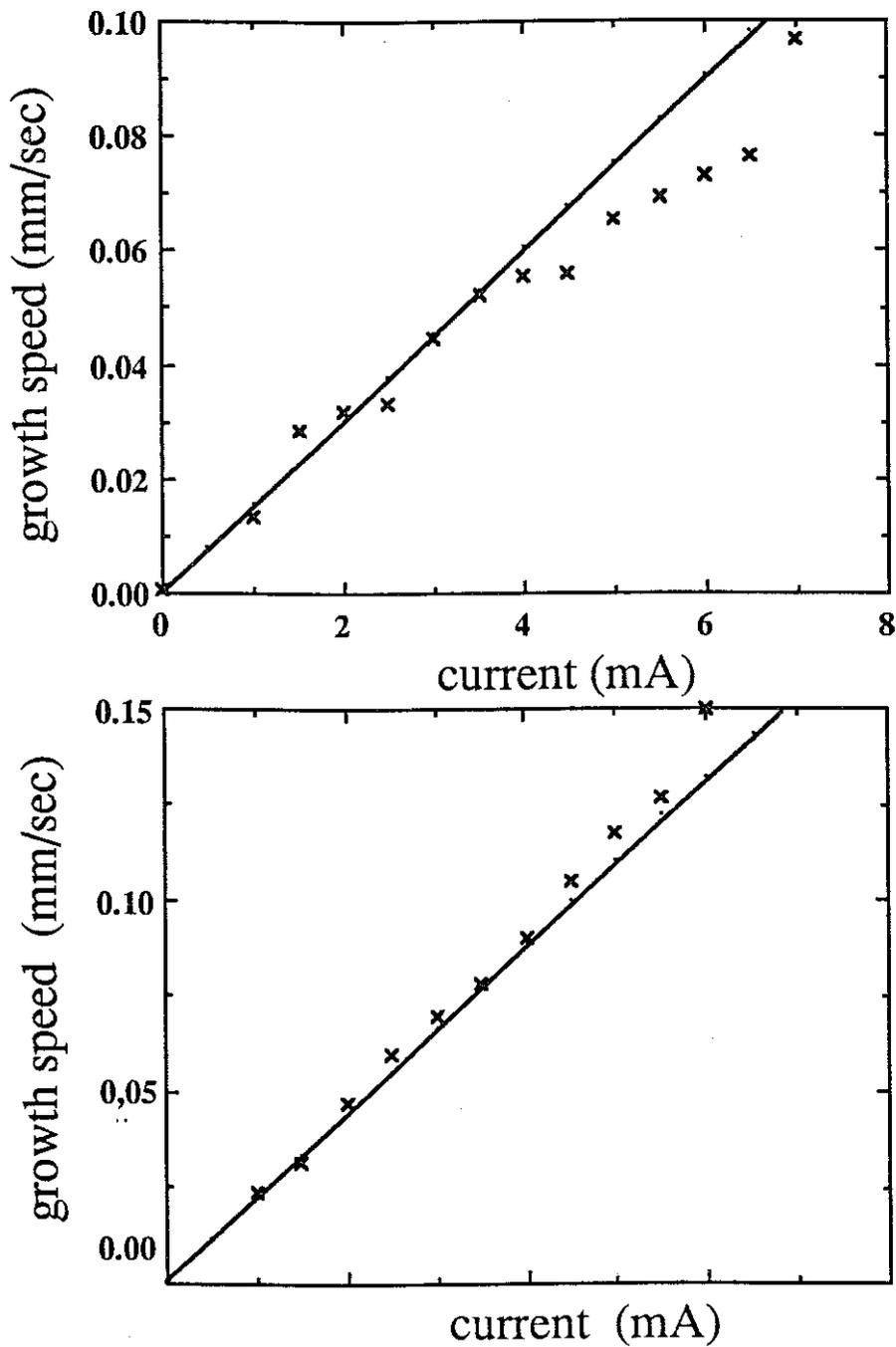
La vitesse de croissance des dépôts a été mesurée à l'aide d'un chronomètre, et d'une grille millimétrée placée sous la cellule, vue en transparence. Le critère choisi pour définir un front lisse était le suivant : on ne considérait comme denses que les dépôts tels que les pointes des branches les plus en avance et celles des branches les plus en retard n'étaient jamais séparées de plus de un millimètre. Ce critère n'a pas de sens physique profond, il est opérationnel, voilà tout.

##### ➡ LONGUEUR DU DEPOT FONCTION DU TEMPS

Le modèle prévoit que la vitesse de croissance est constante, si on applique un courant constant, et que la longueur du dépôt varie suivant la fonction du temps :

$$d(t) = \frac{I}{\text{SeCz} \left(1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}\right)} t$$

Les vitesses de croissance mesurées dans le cas du sulfate de cuivre et dans le cas de l'acétate de cuivre suivent assez bien cette prévision. Deux exemples de mesures de vitesse de croissance sont donnés sur la figure 4.9 pour le sulfate et l'acétate de cuivre. Nous remarquons que l'accord est moins bon pour l'acétate de cuivre. De plus, les mesures de vitesse de croissance sont très souvent interrompues après quelques millimètres de croissance. En effet, le dépôt subit fréquemment un changement de morphologie assez net, qui s'accompagne d'une perturbation de la croissance. Dans bien des cas, et particulièrement s'agissant de l'acétate de cuivre, cette perturbation est suffisante pour rendre impossible la mesure de la vitesse de croissance au delà de la perturbation (déstabilisation du front, formation de bulles, arrêt brutal et provisoire de la croissance...). Cet effet sera étudié en détail dans le chapitre consacré à "l'effet Hecker".



On a représenté ici la vitesse de croissance comme fonction du courant appliqué, pour l'acétate de cuivre 0,01Mol/l (haut) et le sulfate de cuivre 0,01Mol/l (bas). La prédiction théorique est en bon accord avec les mesures. On remarque cependant une déviation dans le cas de l'acétate, qu'on attribue à la réduction du proton.

➔ EFFET DU CHAMP SUR LA VITESSE

Le modèle prédit que la vitesse de croissance est une fonction linéaire du champ, donc du courant appliqué:

$$v = \frac{I\mu_a}{2\text{SeCz}(\mu_c + \mu_a)} \quad \text{IV.9.a}$$

Nous avons testé cette relation en faisant des croissances à des courants différents. Comme le montre la figure 4.10 l'accord est excellent dans le cas du sulfate de cuivre, bon dans le cas de l'acétate de cuivre. Remarquons également que la régression est meilleure dans le cas du sulfate de cuivre que dans le cas de l'acétate de cuivre. La raison en est que la qualité des mesures faites dans le cas de l'acétate de cuivre est moins bonne. Dans ce cas, en effet, la croissance est moins régulière, et le front plus difficile à définir. En fait, même lorsque la croissance semble intrinsèquement instable, on obtient parfois des croissances régulières qui se prolongent sur une distance assez grande pour mesurer une vitesse. Les points indiqués sur les courbes correspondent donc parfois à des expériences particulièrement heureuses où la croissance a eu le bon goût de rester stable pendant 5-6 millimètres. Certains points ont aussi été obtenus en moyennant sur plusieurs expériences qui ne satisfaisaient pas, ou à peine, le critère mentionné plus haut.

➔ EFFET DE LA CONCENTRATION

La concentration intervient dans la vitesse de croissance comme on le voit sur la formule (IV.9.a). Cette formule montre que la pente  $dv/dI$  de la droite  $v(I)$  dont nous avons montré le tracé au paragraphe précédent est une fonction de  $1/C$  :

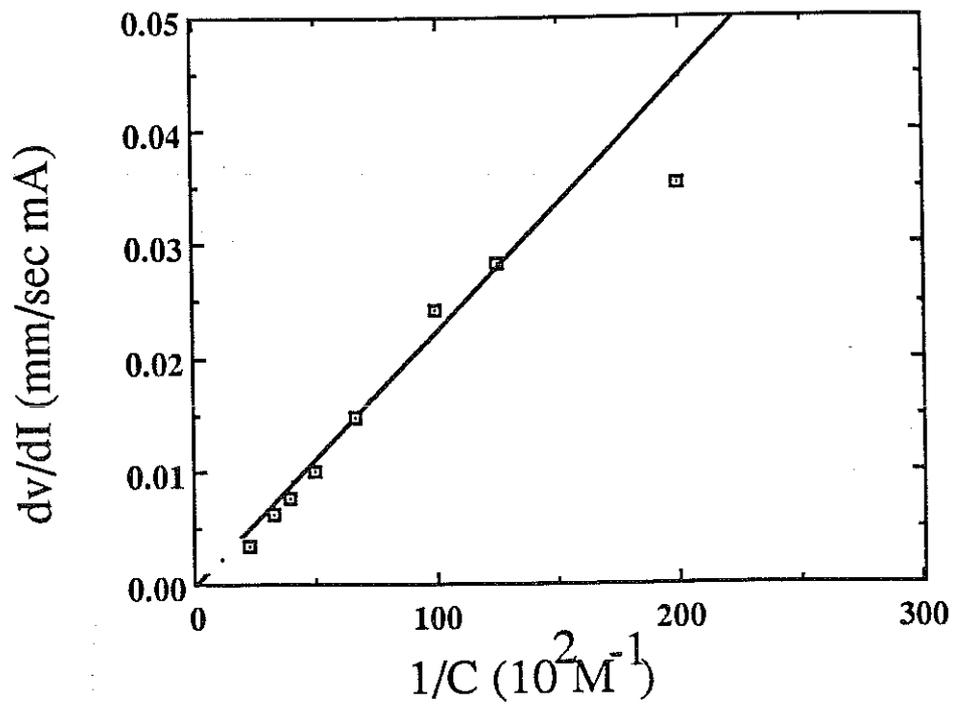
$$\frac{dv}{dI} = \frac{1}{2\text{SeC}\left(1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}\right)}$$

Nous avons donc tracé  $dv/dI$  comme fonction de  $1/C$ . Le résultat obtenu est montré sur la figure 4.11. La correspondance avec la théorie est assez bonne. Insistons sur le fait suivant : chaque point sur la courbe  $dv/dI$  comme fonction de  $1/C$  représente la pente, mesurée expérimentalement, de la variation de la vitesse en fonction du courant. Chacun de ces points et donc déterminé par la droite que définissent plusieurs mesures de la vitesse, à concentration fixée, pour des courants différents. Chacune de ces vitesses est déterminée par la mesure de la longueur comme fonction du temps. Il faut

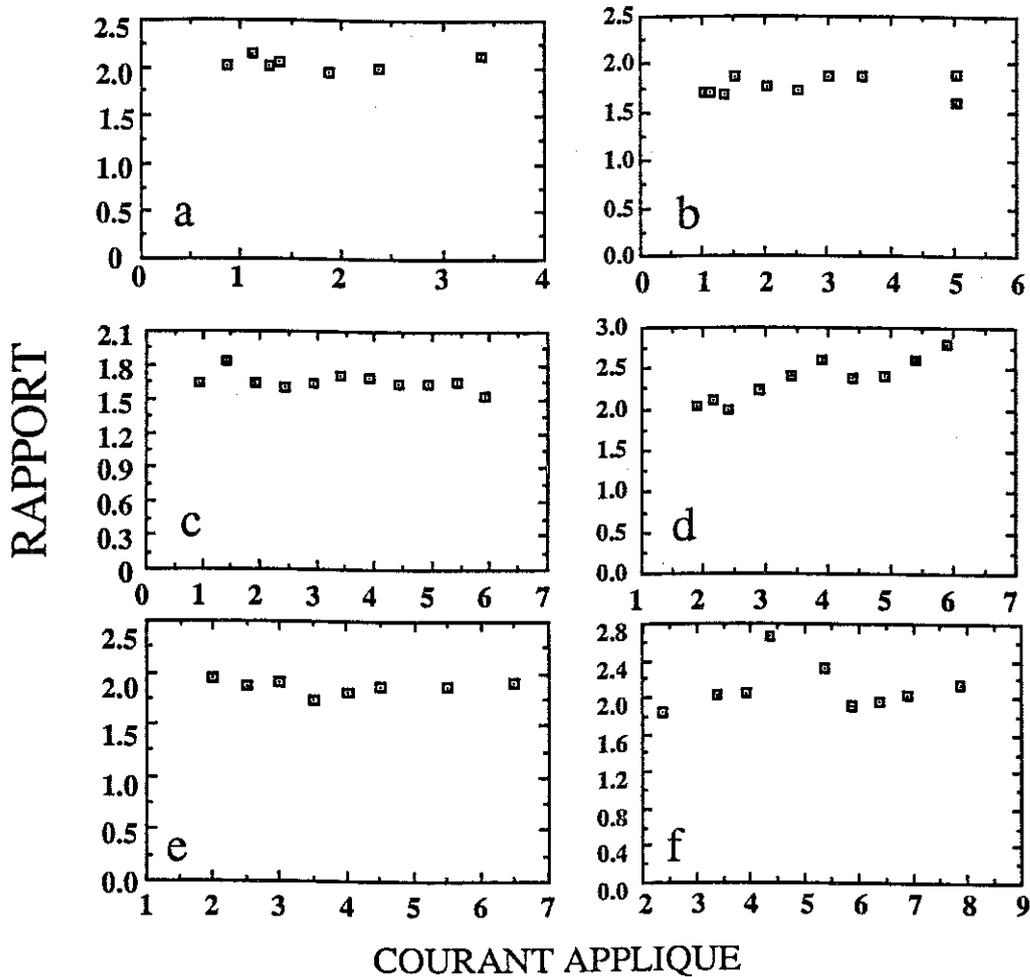
encore ajouter à cela que les vitesses sont parfois déterminées par des moyennes sur plusieurs expériences, ou par plusieurs expériences dont on n'a retenu que celle qui était stable. Globalement, il a donc fallu des centaines de mesures pour obtenir cette courbe.

#### IV.10 LE RAPPORT DE MASSE.

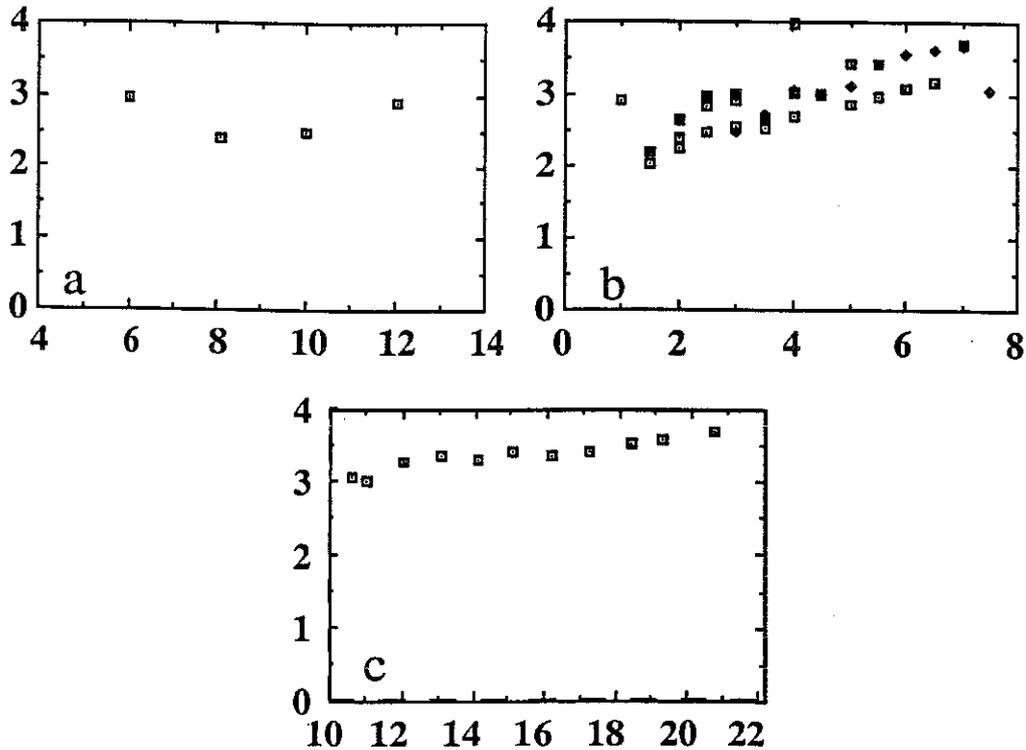
Le rapport de masse  $\zeta$ , (la masse effectivement présente dans les branches, sur la masse qui se trouvait dans la zone envahie par le dépôt), a été mesuré dans le cas de l'acétate de cuivre et du sulfate de cuivre, pour un certain nombre de conditions expérimentales. Les figures 4.12 et 4.13 exposent l'ensemble de ces résultats. On constate que la valeur de  $\zeta$  est comprise entre 1.6 et 2.5 pour le sulfate de cuivre et entre 2.2 et 4 pour l'acétate de cuivre. Les valeurs à dilution infinie, prévues par le modèle, sont : 1.66 et 2.44. L'acétate de cuivre et le sulfate de cuivre ont précisément été choisis car la mobilité de l'ion sulfate est très différente de la mobilité de l'ion acétate. Cette différence apparaît donc sur le rapport  $\zeta$  (comme elle apparaît sur les autres quantités qui ont été mesurées). L'accord est très bon, en première analyse. Cependant, il y a un petit écart. Il peut y avoir à cela plusieurs causes. Tout d'abord, les effets de dilution finie peuvent rentrer en jeu, mais nous verrons plus loin qu'ils ne peuvent expliquer l'écart observé. En fait, dans la pratique,  $\zeta$  a été mesuré pour des dépôts ayant envahi toute la cellule. Lorsque la croissance est terminée, et que l'extrémité du dépôt s'immobilise dans le voisinage de l'anode, la masse qui se trouvait dans la zone maintenant occupée par le dépôt est égale au volume de la cellule multiplié par la concentration. La masse qui se trouve dans le dépôt est, au facteur  $1/ze$  près, l'intégrale du courant sur le temps nécessaire pour faire la traversée cathode-anode. Cependant, cette dernière affirmation peut ne pas être exacte si d'autres phénomènes électrochimiques se produisent, et que le transport du courant n'est plus uniquement assuré par les cations et les anions. Si, par exemple, de l'hydrogène transportait du courant, l'intégrale du courant au cours du temps sur-estimerait la masse du dépôt de la quantité de courant transportée pendant ce temps par l'hydrogène. Nous discuterons plus en détail les anomalies des valeurs de  $\zeta$  lorsque nous étudierons les effets de dilution, et "l'effet Hecker".



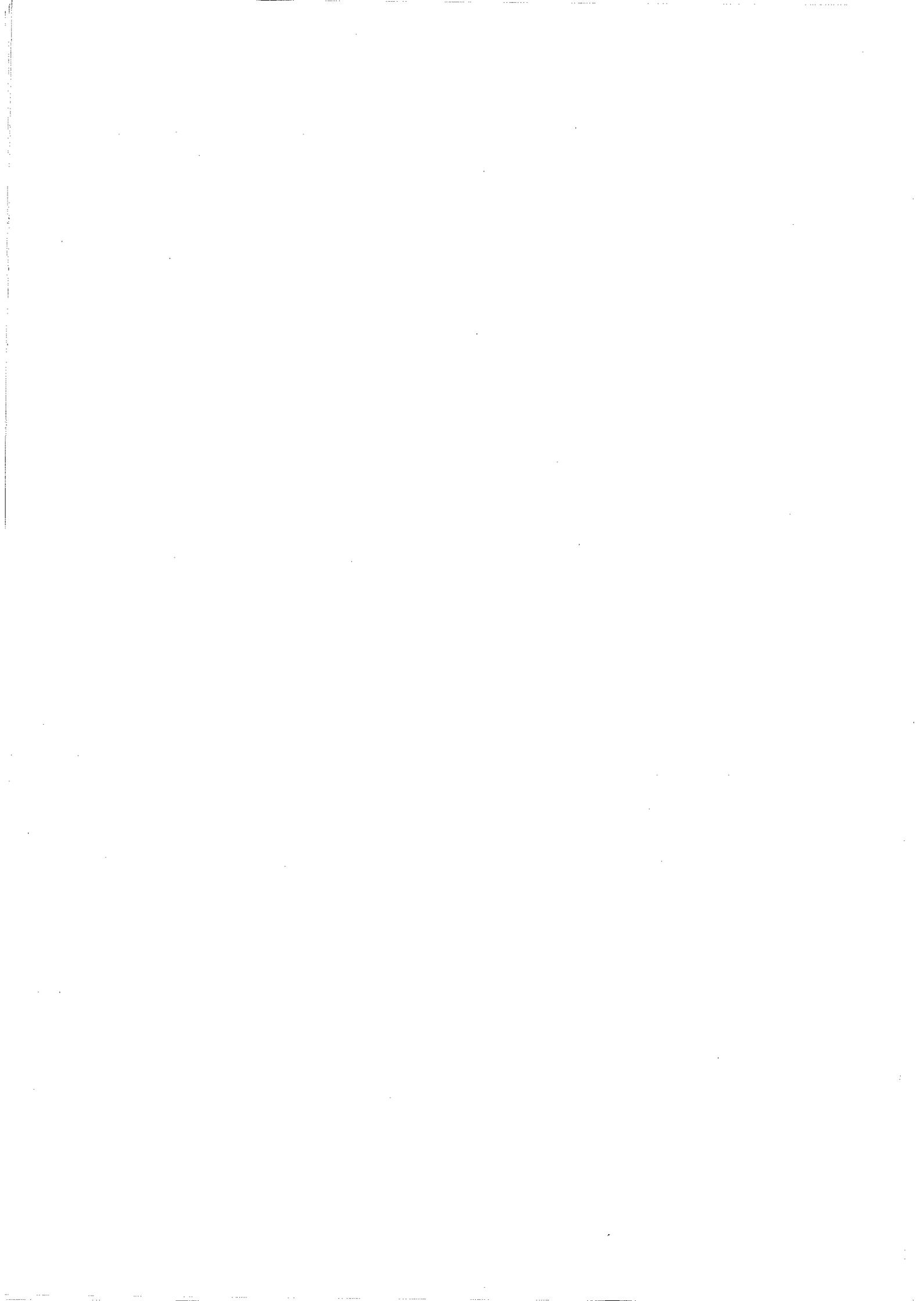
La pente des courbes (vitesse fonction du courant) analogues aux précédentes a été tracée comme fonction de l'inverse de la concentration, dans le cas du sulfate de cuivre. Dans le cas de l'acétate de cuivre, des difficultés liées à la mauvaise qualité des mesures n'ont pas permis d'établir la courbe correspondante. Ici encore, la ligne droite est la prédiction du modèle.



Les mesures du rapport de la masse de cuivre qui se trouve dans le dépôt sur la masse de cuivre qui se trouvait en solution au début de l'expérience, pour plusieurs concentrations et courants appliqués. Les concentrations sont a) 0,005Mol/l, b) 0,008Mol/l, c) 0,01Mol/l, d) 0,015Mol/l, e) 0,025Mol/l, f) 0,03Mol/l. On trouve des valeurs comprises entre 1,6 et 2,5. La prédiction du modèle est 1,66. L'écart entre la théorie et l'expérience sera interprété au chapitre sur l'effet "Hecker". Le rapport ne semble pas être une fonction simple de la densité du courant, ou de la concentration.

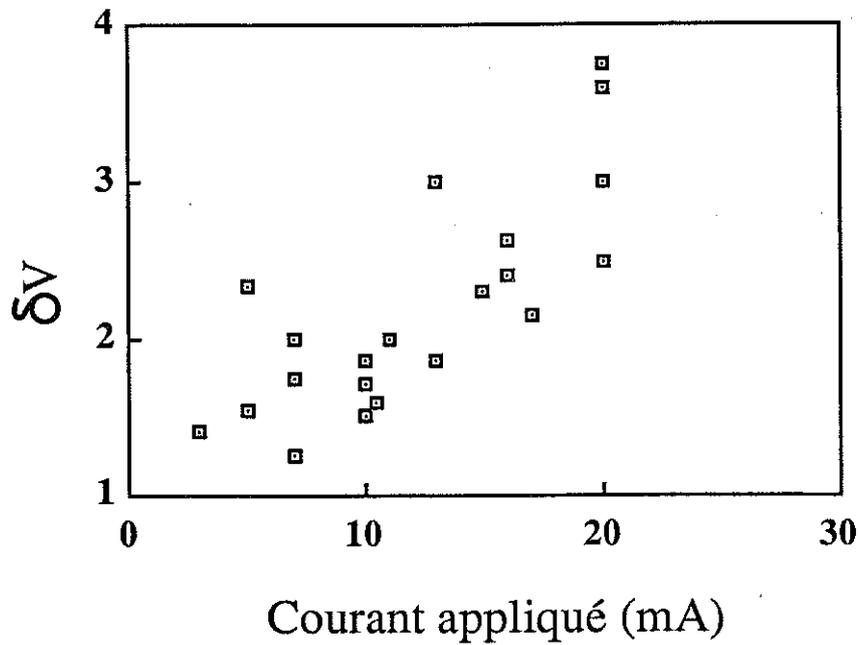


Mesure du rapport de la masse qui se trouve dans le dépôt (évaluée à partir du courant qui a circulé dans la cellule) sur la masse de cuivre qui se trouvait en solution au début de la croissance. Ici, cas de l'acétate de cuivre, les concentrations sont: a) 0,02Mol/l b) 0,01Mol/l, c) 0,1Mol/l.



C'est effectivement tout cela qu'on observe sur un "bon" tracé (figure 4.16), preuve que le dispositif renseigne bien sur l'évolution du potentiel dans la solution, en cours de croissance. Ce dispositif a donc été utilisé pour démontrer expérimentalement l'existence d'une chute de potentiel aux pointes du dépôt, dont on montre avec les sondes qu'elle migre en solution avec les branches, la mesure quantitative de cette différence de potentiel a été explorée pour un certain nombre de conditions expérimentales. Il s'avère malheureusement que les tracés ne sont pas d'une qualité telle qu'on puisse tirer des renseignements très précis sur la valeur de la chute de potentiel, et sur sa dépendance en fonction du champ appliqué. Les résultats obtenus pour une concentration de  $0,02\text{Mol.l}^{-1}$  sont montrés sur la figure 4.17.

La valeur moyenne de la chute de potentiel  $\delta V$  est de l'ordre de 2V. On, observe une variation de  $\delta V$  avec le champ.  $\delta V$  augmente avec le champ appliqué, mais cette dépendance n'a pu être déterminée avec précision.

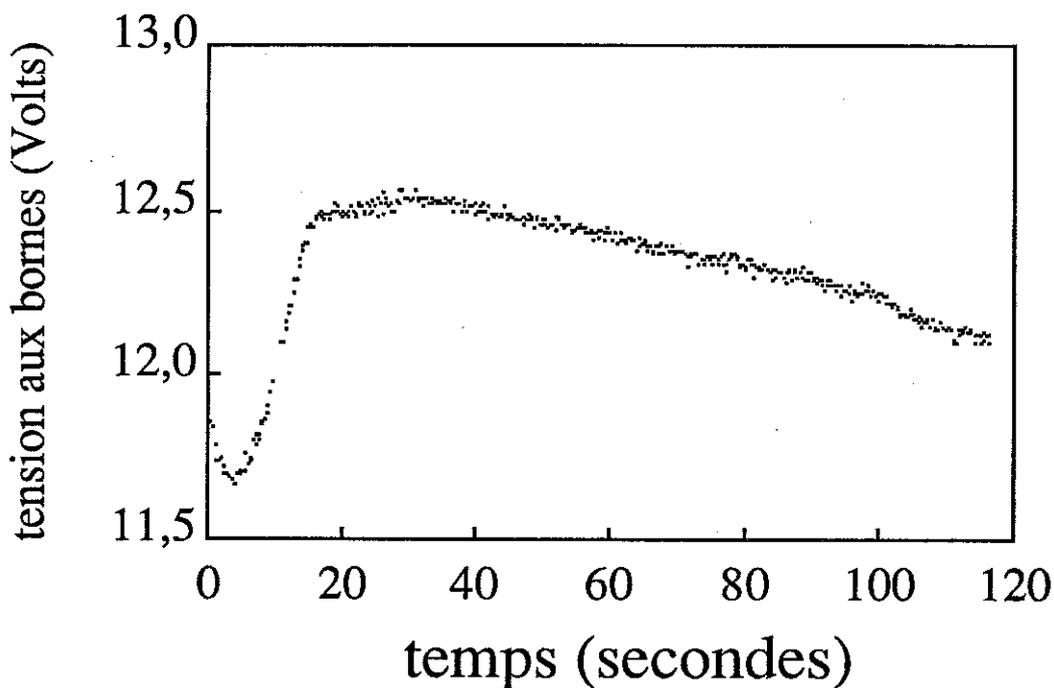


Les sondes donnent une mesure de la chute aux pointes qui n'est pas quantitativement très bonne, comme il est expliqué dans le texte. On a représenté ici les mesures comme fonction du courant appliqué, pour les conditions: concentration 0,02Mol/l, épaisseur de cellule 0,2mm. Il semble que le potentiel aux pointes dépende essentiellement du champ appliqué moyen.

Les mesures que nous avons effectuées sont en accord avec celles faites par J.R.Melrose à l'aide d'un dispositif assez semblable (à paraître, communication personnelle). Cependant, il utilise dans son expérience des cellules circulaires dans lesquelles le dépôt pousse radialement, une différence de potentiel constante étant maintenue entre les électrodes. Ces conditions expérimentales apportent cette complication supplémentaire que, le courant n'étant pas constant, la croissance ne se déroule pas en régime stationnaire; or la chute de potentiel aux pointes dépend de l'intensité du champ local, qui lui-même semble dépendre de la valeur de la densité de courant, par conséquent, les mesures faites dans cette géométrie ne peuvent être mises en rapport quantitatif les unes avec les autres qu'au prix de la détermination de la densité de courant au point où la mesure est faite. Cet inconvénient disparaît lors des mesures en géométrie parallèle et courant constant.

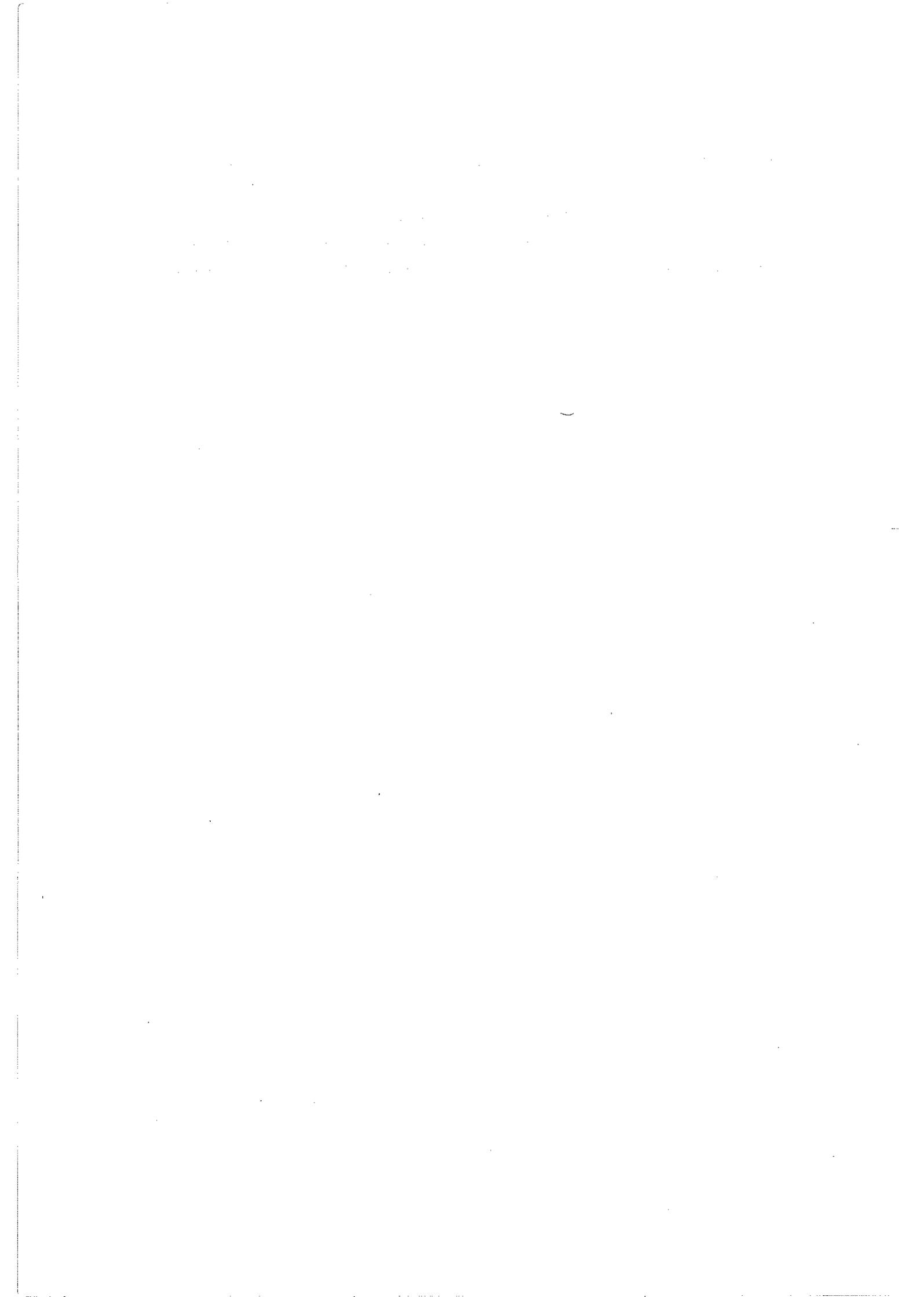
La chute de potentiel entre deux sondes consécutives renseigne également sur l'épaisseur de la couche chargée. Comme la distance entre deux sondes consécutives est de 1mm, et que les chutes de potentiel enregistrées à une sonde et à la suivante sont assez bien marquées, ceci prouve que la zone chargée a une extension inférieure à l'écartement entre les sondes. En fait, sur les meilleurs enregistrements, la chute de potentiel est verticale, ceci fixe une limite supérieure à l'épaisseur de la couche chargée de  $1\text{mm}/(\text{nombre de mesures entre les deux sondes})$ . Les enregistrements dont nous disposons montrent clairement que la taille de la couche chargée est inférieure au dixième de millimètre.

Cependant, la médiocre qualité des mesures faites avec la sonde nous a incité à regarder plus en détail le potentiel à l'origine, au moment où la couche chargée se forme dans le voisinage de la cathode: l'"overshoot" de potentiel à l'origine contient selon nous la chute de potentiel à l'interface. Il s'avère que la bosse de tension que nous avons succinctement décrite se compose en fait de deux genoux successifs, comme on le voit sur la figure 4.18. Nous n'avons pas trouvé pour l'instant de moyen théorique de déterminer sur cet "overshoot" quelle est exactement la contribution de la chute de potentiel au voisinage immédiat de la cathode.



On peut également essayer de déterminer la chute de potentiel aux pointes en observant plus finement le début de l'enregistrement de la différence de potentiel aux bornes. Cependant, contrairement au cas de l'enregistrement avec les sondes, la mesure ne se fait pas ici en régime stationnaire, puisque la chute de potentiel est en train de s'établir. On ne sait pas reconnaître, dans la forme de la bosse initiale ce qui correspond à la chute de potentiel prédite par le modèle de J.-N. Chazalviel. Il semble que la convection joue un rôle dans cette forme particulière de la courbe  $V(t)$ . Les conditions expérimentales sont ici : Sulfate de Cuivre 0,08Mol/l; courant 7mA; épaisseur de cellule 0,2mm, distance entre électrodes 2cm, longueur des électrodes 6 cm.

Quoiqu'il en soit, les valeurs mesurées, que l'on prenne en compte l'une ou l'autre des deux bosses, sont parfaitement compatibles avec les valeurs mesurées en cours de croissance. Ceci montre que la chute de potentiel qui s'observe au départ sur une interface lisse est la même, à la précision des mesures près (qui est certes assez faible), que celle qui s'observe en cours de croissance au voisinage de la pointe des branches, dont on sait que la structure est très compliquée.



# CHAPITRE CINQ

## L'EFFET HECKER, THEORIE ET EXPERIENCES

→ Nous allons maintenant nous pencher sur le phénomène, connu sous le nom d'effet Hecker [HE85], qui s'observe au cours de la croissance, et qui se traduit par des changements de morphologie du dépôt, comme nous l'avons évoqué dans l'introduction. Cela nous conduira d'une part à valider encore une fois le modèle décrivant la croissance, mais cette fois pour une géométrie compliquée, et, d'autre part, à constater que la morphologie du dépôt n'est pas simplement fonction de la densité de courant, suivant une dichotomie simpliste fractal/dense. En effet, le rôle des impuretés, et celui des protons seront clairement établis.

L'effet que nous décrivons est particulièrement visible lorsqu'on se place par exemple dans les conditions d'obtention de dépôts denses, et qu'on utilise des cellules épaisses (2, 3, 5 dixièmes de millimètres) (figure 5.1). L'effet existe dans presque tous les cas, il est seulement plus ou moins visible. Parfois même on ne voit rien, tant qu'on ne sait pas qu'il y a effectivement un effet à voir.

Soit donc un dépôt croissant entre deux électrodes. Pour une croissance à courant constant, géométrie parallèle, on s'attendrait à ce que la croissance atteigne après quelques fractions de millimètres un état stationnaire, et que le dépôt, une fois passé le transitoire du début, ait la même allure pendant toute la croissance. Bien sûr, au voisinage de l'anode, comme nous l'avons déjà décrit, le dépôt cesse de croître, et il faut donc s'attendre là à un changement de morphologie dû à un changement de régime. Mais d'une extrémité à l'autre de la cellule, la croissance doit être stationnaire, aussi bien pour ce qui est des paramètres dynamiques (vitesse..), électrochimiques (chute de potentiel, concentrations..), que morphologiques (densité du dépôt, nombre de branches, couleur...). Ce n'est pas tout à fait ce qui est observé.

## V.1 CHANGEMENTS MORPHOLOGIQUES

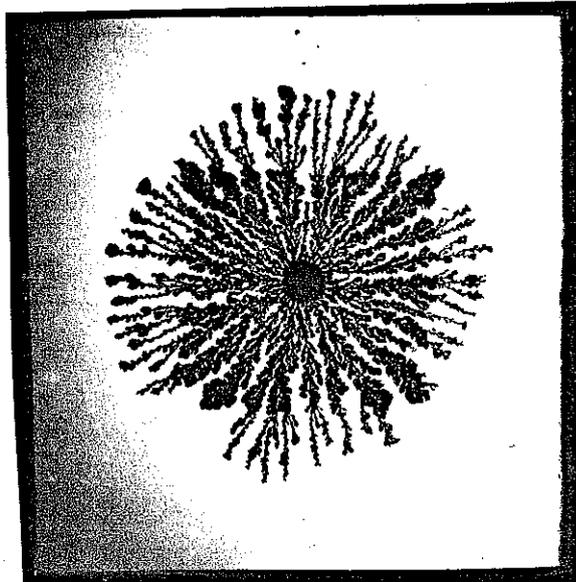
La figure 5.2 montre une croissance typique, en géométrie circulaire. Il est clair qu'un changement de morphologie a eu lieu, vers le milieu de la cellule. Dans les cas précis montrés ici, la croissance est toujours de type dense après la transition : le dépôt est bien constitué de filaments parallèles avant et après la transition, mais l'aspect de ces filaments n'est pas le même : leur densité, leur nombre par unité de longueur, leur couleur sont différents. Des travaux antérieurs [ARG88][BE90]

effectués dans le cas du zinc montrent un changement de morphologie très clair du type dense avant la transition, vers le type dendritique après la transition; ces observations jettent un doute sur le sens des "diagrammes de phase de morphologie".

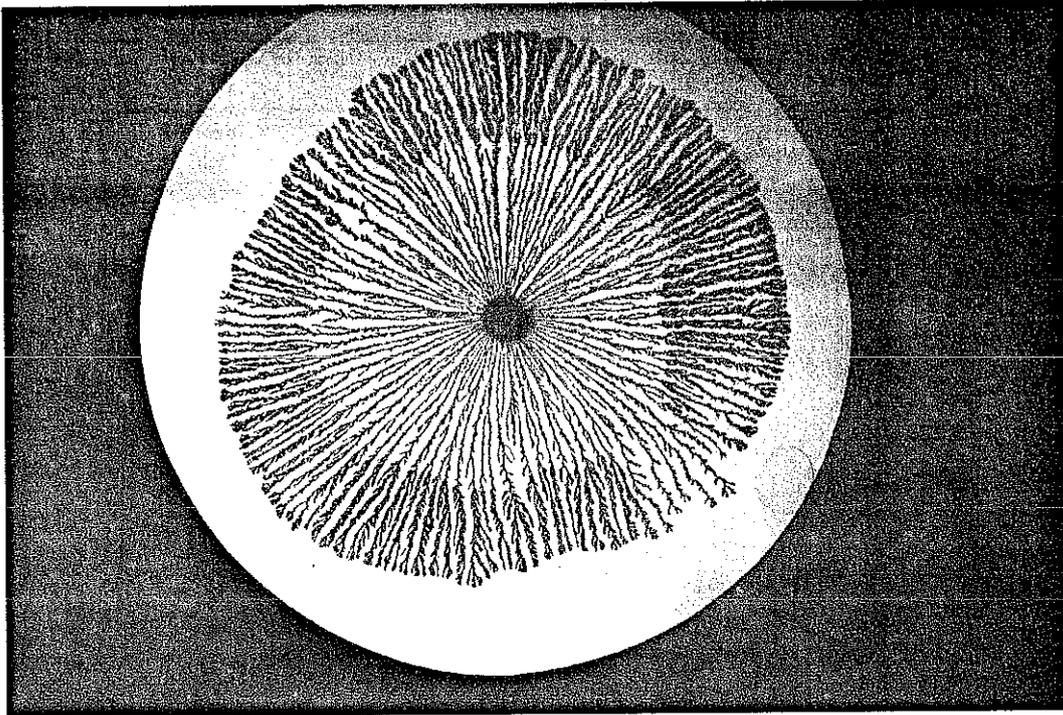
◇ Il est certain, comme nous allons le voir, que le pH influe sur la nature (dendritique ou rugueuse) de la structure observée; ceci explique peut-être l'absence de concordance entre les "diagrammes de phases" [SAW86,1][GR86] que nous avons présentés dans le rappel historique.

Une photographie ne suffit pas à expliquer toute la subtilité du changement de morphologie, qui peut aussi se traduire par une déstabilisation du front de croissance, de sorte que les pointes n'ont plus une enveloppe lisse, ou bien encore par un dégagement de bulles à l'endroit précis de la transition, ou bien encore par un changement de compacité du dépôt. Il est aussi des cas "fractals" où l'on ne voit rien "à l'oeil", mais où l'on peut mettre en évidence la transition par d'autres moyens (mesures de chute de potentiel...). On peut même créer des situations où le dépôt s'arrête purement et simplement (et définitivement) de croître, parce qu'il se forme des bulles aux extrémités des branches. On peut observer également plusieurs effets, à des moments différents de la croissance, mais l'effet le plus net est le plus souvent celui qui se produit le premier..

L'aspect le plus surprenant de cette transition de morphologie réside dans le fait que l'enveloppe des pointes où se produit la transition reconstruit une image plus ou moins homothétique de l'anode. C'est à dire que si on fait croître le dépôt entre une cathode ponctuelle et une anode de forme F, le dépôt croît de manière circulaire, mais, les pointes des branches changent de morphologie **successivement** de sorte que l'enveloppe finale des lieux où (à des temps différents) se sont produites les transitions, reconstruit une image homothétique de la forme F (l'expérience réelle a été faite avec des cercles, des ellipses, des triangles [BE90], des carrés... il va de soi qu'une forme absolument quelconque - en particulier certaines formes non convexes - ne peut pas convenir ).



Sur ce cliché d'une expérience en géométrie point-carré, on voit très nettement que la morphologie du dépôt n'est pas tout à fait la même de part et d'autre d'une ligne qui semble être un carré. On voit aussi que ce carré apparaît petit à petit, au fur et à mesure que les branches franchissent cette ligne, invisible en solution. La présence de morphologies différentes, alors qu'aucune condition expérimentale n'est modifiée, jette un doute sur la pertinence des "diagrammes de morphologie". (Ici les conditions expérimentales sont: épaisseur 0,2mm, longueur du côté: 8cms, électrolyte: sulfate de cuivre 0,03 Mol/l, courant appliqué 5mA).



Une croissance similaire dans le cas d'une géométrie circulaire. On remarque que le changement se produit, dans cette géométrie, vers le milieu de la cellule. On remarque aussi, dans ce cas précis, que le changement de morphologie n'est pas aussi net dans toutes les directions. Il semble que l'état de propreté de l'anode soit responsable de ce fait.

## V.2 CHANGEMENTS DYNAMIQUES.

La zone de transition se caractérise souvent par un ralentissement brutal de la croissance, qui reprend normalement immédiatement après la transition. Souvent la vitesse de croissance (constante) n'est plus la même dans la seconde zone. Il y a en général une légère diminution de la vitesse de croissance.

## V.3 CHANGEMENTS ELECTROCHIMIQUES.

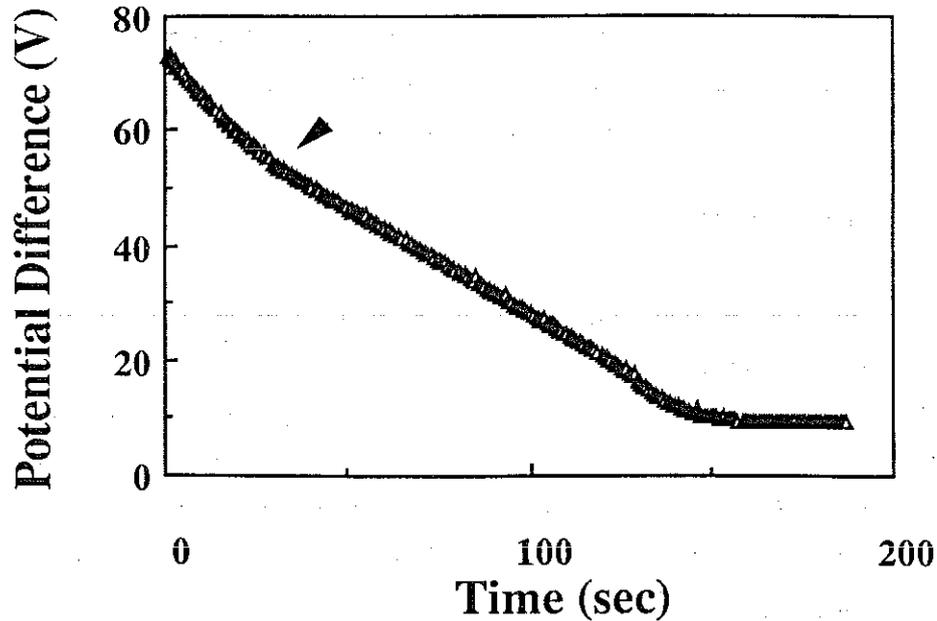
Si nous regardons en détail l'évolution de la différence de potentiel, en régime parallèle par exemple, on s'aperçoit que dans les cas où la transition est bien marquée, cela se traduit sur la chute de potentiel  $V(t)$  par une rupture de pente (figures 5.3 et 5.4).

→ Nous allons démontrer que l'effet Hecker peut s'expliquer si on invoque des impuretés chargées positivement qui, parties de l'anode au moment où le dépôt commençait à croître, arrivent sur celui-ci à des instants successifs et y provoquent un changement de morphologie. On peut montrer alors que le lieu des points où se situent les changements se trouve à une fraction déterminée de la distance entre l'anode et la cathode, fraction qui ne dépend que du rapport des mobilités de l'anion et de l'impureté. On montrera ensuite à l'aide d'une simulation numérique, dans le cas - à dessein compliqué - d'une cathode ponctuelle et d'une anode carrée, que la trace laissée par les impuretés peut reconstituer une image homothétique, ou presque, de l'anode. On expliquera également à l'aide de cet exemple, pourquoi, dans le cas général, l'image ne peut pas être strictement homothétique.

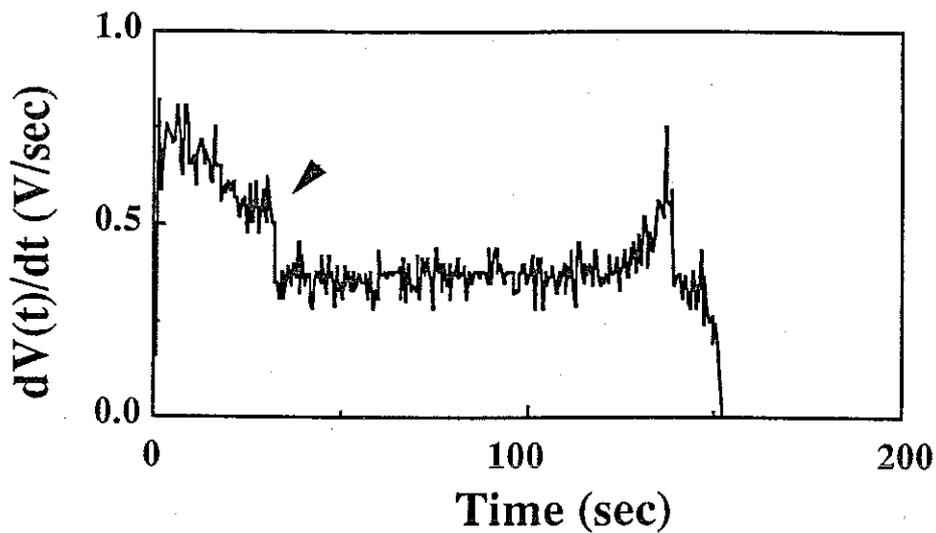
## V.4 GEOMETRIE PARALLELE.

Dans le cadre d'une géométrie parallèle, il est absolument trivial que, si le dépôt croît linéairement, et si des impuretés, en quantité petite mais non négligeable, quittent l'anode à  $t = \text{zéro}$ , alors les impuretés rencontrent le dépôt entre les deux électrodes, à une distance de la cathode égale à  $DV_{\text{dépôt}}/(V_{\text{dépôt}}+V_{\text{impuretés}}) = DV_{\text{anion}}/(V_{\text{anion}}+V_{\text{impuretés}})$  ( $D$  est la distance entre électrodes).

5.3



La chute de potentiel entre les électrodes, pour une croissance en géométrie rectangulaire :  $2\text{cm} \times 0,2\text{mm} \times 6\text{cm}$ , courant appliqué:  $10\text{mA}$ , concentration  $0,02\text{Mol/l}$ .



Dérivée de la courbe précédente. On remarque une rupture de pente très nette, qui se produit à peu près au quart du temps nécessaire pour que le dépôt envahisse toute la cellule. Visuellement, cet effet se situe au quart, également, de la distance entre les électrodes.

5.4

Puisque les vitesses sont données par la mobilité fois le champ, et que le champ est constant (dans nos expériences), il reste que le lieu où les impuretés rencontrent le dépôt est une ligne parallèle aux électrodes, située à la distance  $D\mu_{\text{anion}}/(\mu_{\text{anion}}+\mu_{\text{impuretés}})$  de la cathode. On remarque que cette distance ne dépend pas, *in fine*, de la valeur de la vitesse, ni du champ que l'on a appliqué.

## V.5 GEOMETRIE CIRCULAIRE.

Le cas de la géométrie circulaire est à peine plus compliqué, et présente aussi peu d'intérêt que le cas parallèle: les impuretés se meuvent radialement de manière centripète tandis que le dépôt pousse de manière centrifuge: on s'attend donc à ce que leur rencontre ait lieu pour tous les filaments à la même distance du centre, et donc à ce que la zone de transition, si elle est due à un mécanisme de ce genre, se situe sur un cercle entre les deux électrodes, dont on montre directement que le rayon est  $D[\mu_{\text{anion}}/(\mu_{\text{anion}}+\mu_{\text{impuretés}})]^{1/2}$ .

Que l'enveloppe des points de transition reconstitue l'image de l'anode, d'après cette explication, dans le cas d'une anode linéaire et dans le cas d'une anode circulaire ne laisse pas deviner qu'il en sera encore ainsi lorsque l'anode aura une forme moins régulière : un triangle, un carré, ou une ellipse. Nous avons donc choisi de réaliser un calcul dans le cas compliqué d'une géométrie point-carré.

## V.6 GEOMETRIE POINT- CARRE.

Nous avons traité ce cas particulièrement compliqué d'un point de vue physique, pour lequel le mouvement des ions en solution n'est pas trivial (dans les cas précédents, les ions se déplacent suivant des droites, avec une vitesse qui est la même pour tous), et pour lequel les expériences et les calculs sont faisables. Le cas point-carré semblait assez prometteur, même si, pour des raisons évidentes, un calcul analytique n'était pas envisageable (singularités aux coins). La mise en oeuvre d'un calcul numérique, en revanche, s'est révélée probante.

Le calcul qui a été effectué est le suivant :

- à  $t = 0$ , la cathode est un point au centre d'un carré.

- au cours du temps, un disque équipotentiel croît à partir du point, à une vitesse proportionnelle à la valeur du champ à la surface du cercle.

- pendant ce temps, des particules lâchées à  $t = 0$  depuis le contour de l'anode carrée évoluent entre le cercle et le carré. Pour chaque particule, et à chaque instant, la vitesse est proportionnelle au champ au point où la particule se trouve.

- lorsqu'une particule rencontre le cercle, elle est arrêtée. Il reste donc un point noir à cet endroit, qui sert à désigner le point où commencerait le changement de morphologie.

- à la fin du calcul, le disque a envahi presque toute la cellule, les dernières particules achèvent de s'arrêter au contact du disque.

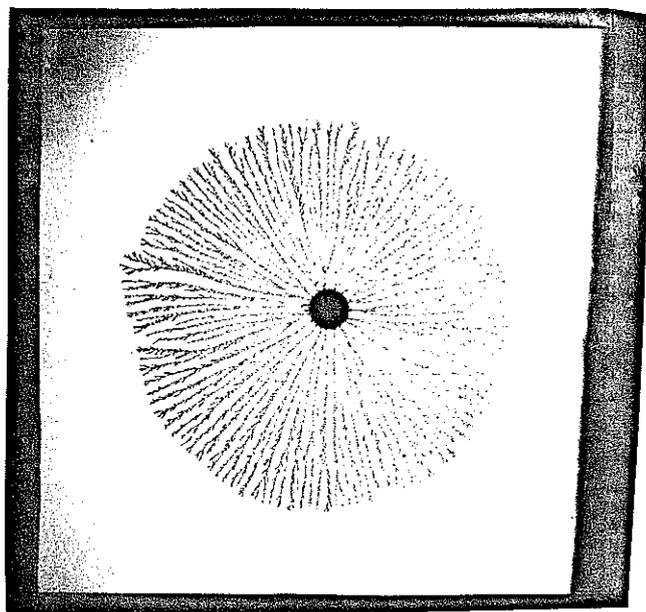
- l'ensemble des particules arrêtées dessine une ligne qui est l'image des lieux où le carré initial, bien après avoir quitté l'anode, a finalement rencontré le disque.

◇ Le disque équipotentiel simule le dépôt, les particules simulent les premières impuretés lâchées dans la solution par l'anode. Le point de rencontre est la trace de l'endroit où l'on attend une transition, si la particule produit effectivement un changement de morphologie du dépôt. L'ensemble des points simule la "transition Hecker".

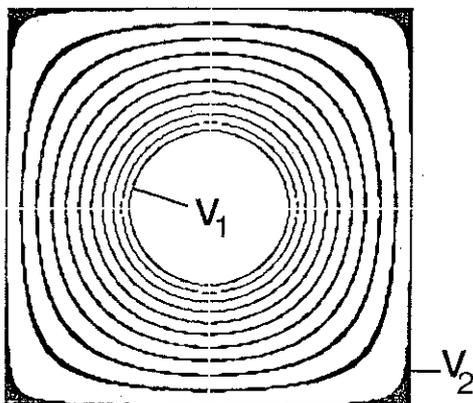
◇ Evidemment le dépôt, après la zone de transition, continue de croître dans une solution modifiée par l'apport d'impuretés. La zone marquée par les particules arrêtées n'est que la frontière entre la zone où la croissance a eu lieu dans la solution originelle et celle où la croissance se fait dans la solution reconstituée.

La seule hypothèse forte de ce calcul est que le dépôt croît de manière circulaire. Compte tenu de la géométrie, on s'attendrait à ce que le dépôt pousse moins vite dans la direction des coins que dans la direction du milieu des côtés du carré, et que le disque perde rapidement sa symétrie circulaire, en s'allongeant dans la direction du milieu des côtés. Cependant, ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement : le dépôt croît effectivement de manière quasi circulaire (figure 5.5) jusqu'au voisinage de l'anode, et cette approximation est d'autant meilleure qu'on fait pousser le dépôt rapidement.

5.5



Cliché d'une croissance typique, en géométrie carrée. Ecartement entre les plaques: 0,2mm, côté du carré: 8cm ; solution: sulfate de cuivre 0,01Mol/l; courant appliqué: 40mA. La croissance est quasi-circulaire (mais ici on n'observe pas d'effet Hecker).



Carte du potentiel calculée entre un cercle et un carré. Les équipotentiels sont représentées de 10% en 10% de la tension appliquée. Noter que les équipotentiels proches du cercle ont une forme très voisine d'un cercle. C'est une des raisons pour lesquelles, malgré l'absence de symétrie, la croissance est encore quasi-circulaire.

5.6

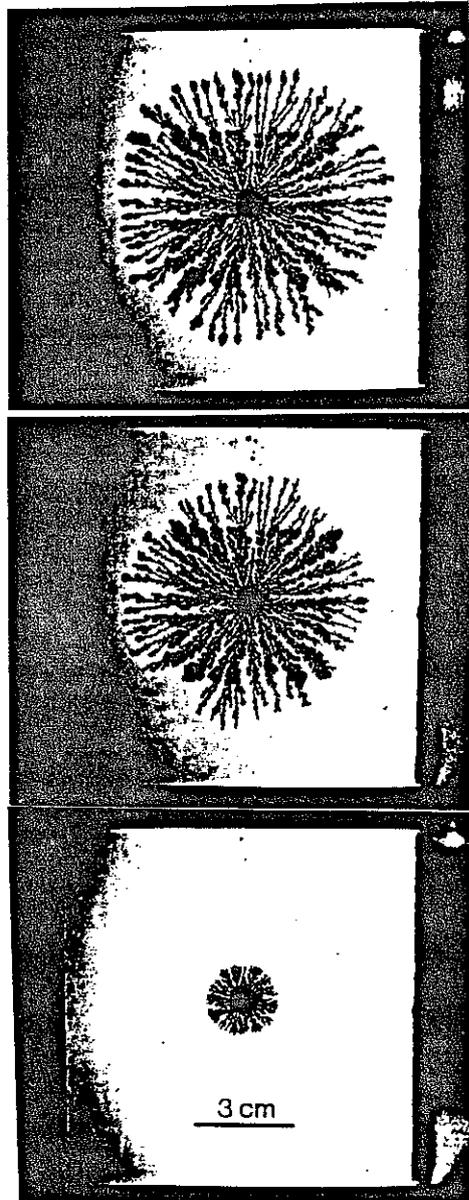
Cette observation expérimentale nous a donc autorisé à faire l'hypothèse d'une croissance circulaire, nous sommes conforté dans cette démarche par le fait qu'à la surface même du dépôt (quasi) circulaire, la ligne équipotentielle est un cercle, et que les lignes équipotentielles voisines sont encore quasiment circulaires, comme on peut le noter sur la figure 5.6.

Pour faire ce calcul on doit donc calculer le potentiel et le champ électrique en tout point, entre un cercle et un carré. Ce calcul doit être effectué pour toutes les tailles successives du rayon du disque. Pour notre calcul, nous nous sommes contenté d'un carré de côté 200 pixels; le potentiel a été calculé pour toutes les valeurs du rayon du disque comprises entre 1 et 70 pixels.

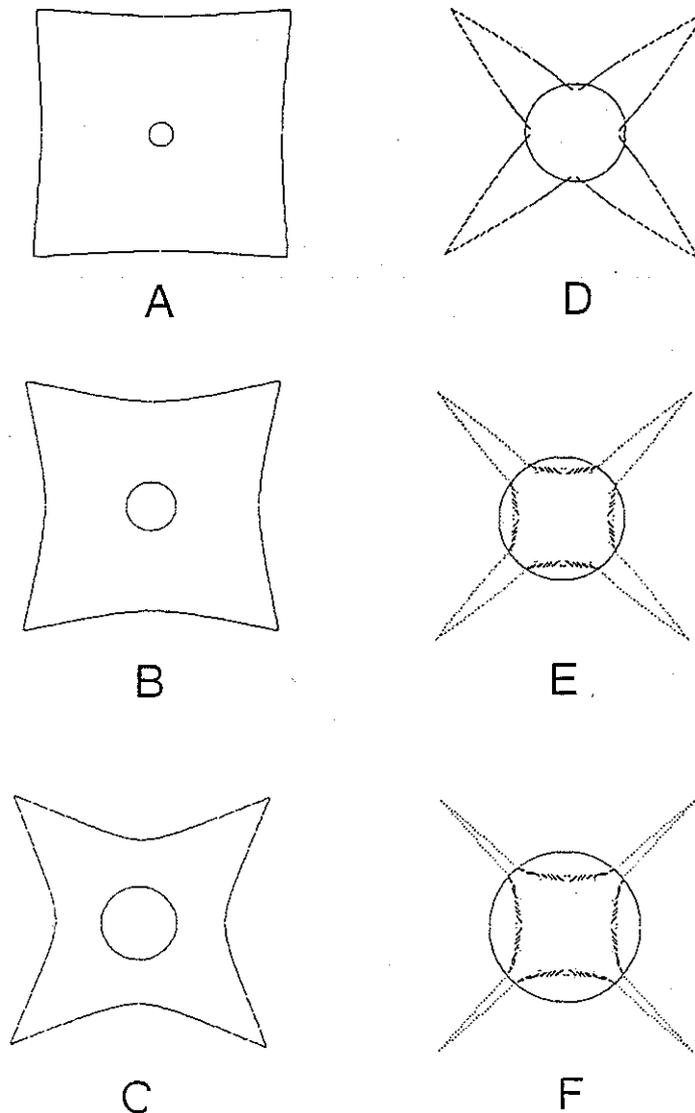
L'intérêt de ce calcul réside précisément dans l'existence des coins. Ceux-ci font que les particules lâchées depuis les coins atteindront le disque lorsque celui-ci aura une taille plus grande. Ceci va dans le bon sens : puisqu'on s'attend à obtenir un carré homothétique de l'anode, conformément à l'expérience (figure 5.7), il faut que les particules lâchées des coins s'arrêtent à une distance plus grande du centre.

Le résultat du calcul est montré figures 5.8 et 5.9 (qu'il faut mettre en rapport avec la figure 5.7). Il y a soixante dix valeurs du rayon entre la première et la dernière étape du calcul. La dernière image, assez concluante, a été obtenue pour un rayon de 70 pixels. La croissance est arrêtée avant que le carré soit complété parce que, UN, le mouvement des particules venant des coins est assez sensible à la singularité des coins, DEUX, parce que l'hypothèse de croissance circulaire est de moins en moins valable au fur et à mesure que le disque grandit, et TROIS, parce qu'il y a un effet de la discrétisation qui fait réaliser des pas de plus en plus grands aux traceurs, ce qui n'est pas très bon du point de vue numérique.

On constate qu'au cours du calcul le carré initial, lieu des positions des traceurs à  $t = 0$ , se déforme continûment, pour finalement laisser sur le disque une trace pratiquement homothétique. La figure 5.10 présente la comparaison entre la ligne de transition dans le cas d'un rapport (mobilité du traceur)/(mobilité de l'anion) de quatre, et l'image expérimentale, l'échelle est la même dans les deux cas.



Clichés successifs montrant l'apparition de la ligne de transition, telle qu'on l'observe en géométrie carrée. Le dépôt croît plus ou moins circulairement entre une cathode quasi-ponctuelle, et un carré (de 8cm de côté). La concentration est de 0,03Mol/l, le courant appliqué de 5mA. Les clichés montrent la croissance à différents temps. On voit un carré qui se forme petit à petit, au fur et à mesure que les branches franchissent une ligne invisible qui semble être une image homothétique de l'anode.



Images successives extraites de la simulation numérique. Au début de la simulation, les particules sont placées le long du carré. Au moment où le cercle commence à croître, les particules commencent à dériver dans le champ électrique. Le rapport (mobilité des particules) sur (mobilité des anions) est de quatre, dans cette simulation. La simulation est arrêtée à un stade assez avancé, où les effets de discrétisation commencent à se faire sentir. Il y a 70 valeurs du rayon entre la première et la dernière étape de la simulation.

L'accord est excellent, en particulier pour les coins, grâce auxquels on constate que le carré final n'est pas rigoureusement homothétique.

◇ En fait, il n'est pas possible que l'image soit rigoureusement homothétique, car le champ électrique est nul aux coins de l'anode. Les particules issues des coins ont une vitesse très faible, à la limite nulle pour la particule exactement sur le sommet. Cette particule située sur le sommet ne peut donc pas se retrouver sur un carré homothétique. On devine en effet sur le résultat de la simulation qu'il se forme une fine traîne qui va jusqu'au sommet du carré.

### V.7 EFFET DU POTENTIEL APPLIQUE.

On peut se demander de quelle manière l'évolution des traceurs dépend des mobilités ou des conditions expérimentales. Par exemple, quelle différence y a-t-il à cet égard, entre une croissance à courant constant et une croissance à tension constante? La réponse est que **ça n'a pas d'importance**, parce que l'effet Hecker est un effet purement géométrique.

Supposons qu'on applique une différence de potentiel  $V(t)$ , de signe constant, fonction du temps, entre la cathode et l'anode. Puisque le champ entre le disque et le carré, pour une valeur donnée du rayon, est proportionnel au potentiel appliqué, le rayon va obéir à une loi de croissance de la forme

$$\frac{dR(t)}{dt} = \mu_a V(t) |\vec{F}(R, 0, R)|$$

où  $\mu_a$  désigne la mobilité de l'anion. La particule qui se trouve quelque part en  $M(x_m, y_m)$  évolue suivant:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \mu_p V(t) \vec{F}(R, x_m, y_m)$$

où  $\mu_p$  désigne la mobilité de la particule.  $F$  est une fonction purement géométrique, qui ne dépend pas explicitement du temps, et qui donne le champ électrique entre le disque de rayon  $R$  et le carré, pour une différence de potentiel de 1 volt.

En faisant le rapport des deux équations, on obtient simplement:

$$d\vec{M} = \frac{\mu_p \vec{F}(R, x_m, y_m)}{\mu_a |\vec{F}(R, 0, R)|} dR$$

Cette équation, purement géométrique donne le déplacement infinitésimal  $dM$  de la particule pour une augmentation  $dR$  du rayon du disque. C'est en fait comme cela que la simulation a été faite : à chaque étape, le rayon est incrémenté de un pixel; puis, le déplacement de chaque particule est réalisé en utilisant la formule ci-dessus et la fonction géométrique  $F(R,x,y)$  calculée par ailleurs.

Comme on le voit, le résultat final ne dépend pas du temps mis pour réaliser la simulation, ni de la loi  $V(t)$  qui a été choisie (créneau, continu, courant constant...). la position exacte de la transition ne dépend en fait que du rapport des mobilités des particules et de l'anion.

Nous verrons un peu plus loin que la particule en cause dans l'effet Hecker (première transition) observé dans le carré est le proton, et que la ligne de transition révèle l'entrée dans une zone de pH différent.

## V.8 UNE SIMULATION COMPLEMENTAIRE.

Notre attention a été très attirée par les déformations successives et continues de la ligne de premières impuretés, qui partant d'un carré, retourne vers une forme presque homothétique. C'est pourquoi nous avons effectué une simulation encore plus simple, dans le cas où l'anode est renvoyée à l'infini. Cette fois-ci, les particules évoluent dans un champ à symétrie circulaire, créé par un disque dont le rayon augmente proportionnellement au champ à sa surface, de sorte que pour chaque particule, nous avons:

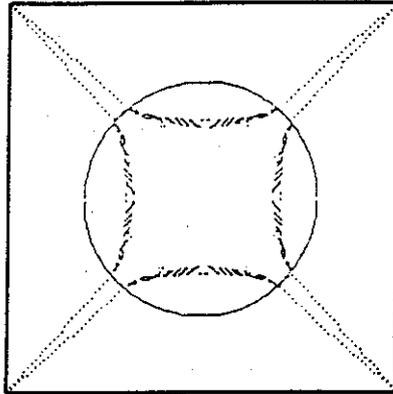
$$\frac{dR}{dt} = -\mu_p \frac{Q}{R}$$

tandis que pour le rayon du disque:

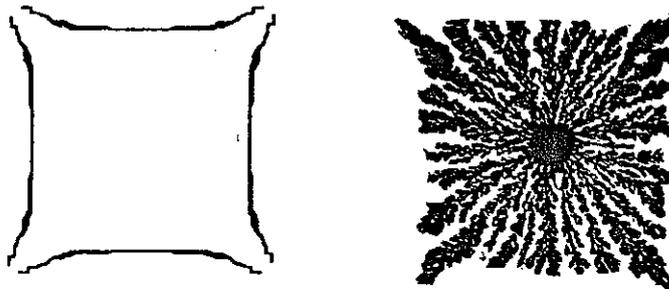
$$\frac{dR_D}{dt} = \mu_a \frac{Q}{R_D}$$

En faisant le rapport des deux équations, on obtient:

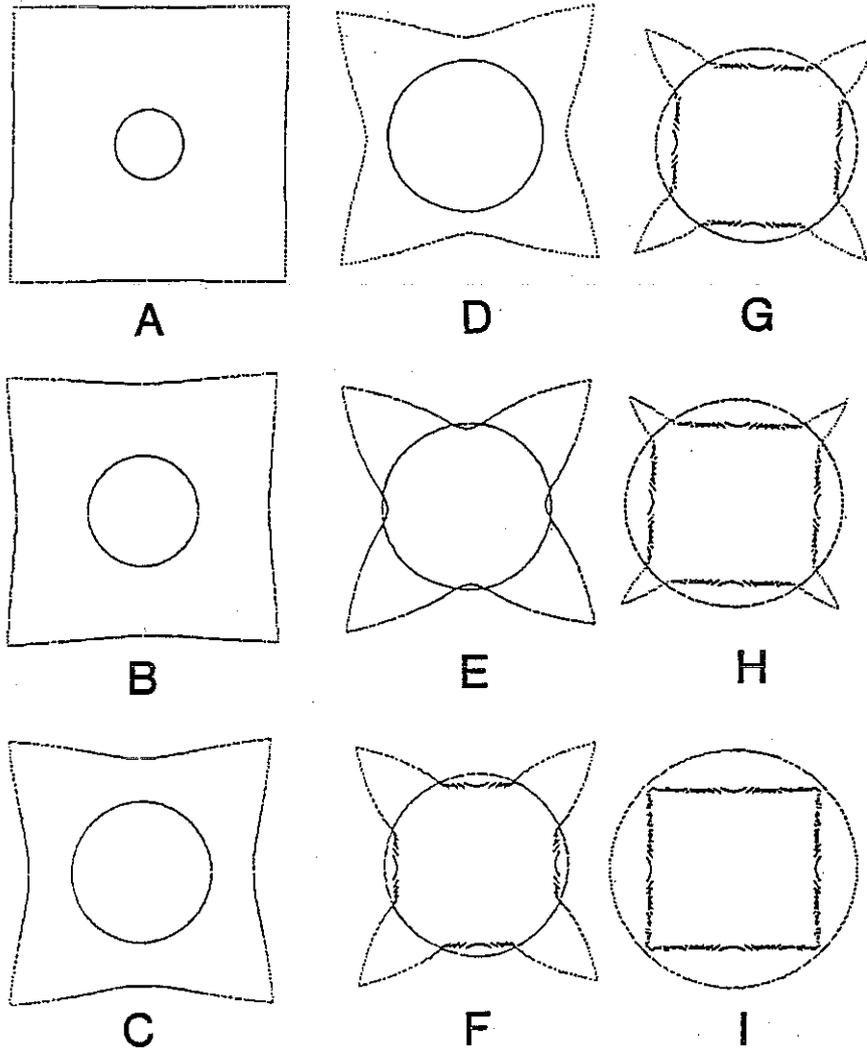
$$R_D dR_D = -\frac{\mu_a}{\mu_p} R dR$$



Résultat final de la simulation. L'image obtenue ne semble pas rigoureusement homothétique. Il est à noter que le champ électrique, normal au carré (qui est une équipotentielle), est nul aux sommets. Par conséquent, les particules situées sur les sommets ont une vitesse nulle: le contour occupé finalement par les particules ne peut pas être exactement homothétique.



Comparaison entre la zone centrale obtenue avec la simulation, et la zone centrale obtenue par l'expérience (on a ôté tout ce qui se situe dans la zone extérieure à l'effet Hecker). Les deux figures sont à la même échelle. On a recours pour la simulation à des particules dont le rapport vitesse/champ local (mobilité) est quatre fois supérieure à celui du rayon du cercle (qui croît également à une vitesse proportionnelle au champ).



Images successives d'une autre simulation. Ici, un cercle maintenu à potentiel constant croît à partir d'une pointe. L'anode est renvoyée à l'infini: le potentiel est à symétrie circulaire autour du cercle et décroît logarithmiquement. Des particules sont lâchées depuis le bord d'un carré, lorsque le cercle commence à croître, elles sont arrêtées lorsqu'elles arrivent au contact du cercle. Dans cette géométrie, l'image finale est rigoureusement homothétique. Noter que dans ce cas, le carré initial n'est pas une équipotentielle.

Pour chaque particule, la valeur finale de R correspond à la valeur de R telle que  $R_{\text{final}} = R_{D\text{final}}$ . Comme la valeur initiale de  $R_D$  est 0 (ou presque), l'intégration de cette équation donne :

$$R_{D\text{final}}^2 = \frac{\mu_a}{\mu_p + \mu_a} R_{\text{initial}}^2$$

La position où l'on arrête la particule s'obtient donc par une homothétie de rapport  $[\mu_a / (\mu_a + \mu_p)]^{1/2}$  (ce calcul est analogue au calcul que nous n'avions pas donné intégralement dans le cas d'une croissance entre un point et une anode circulaire). La conséquence immédiate de ce résultat est que, quelle que soit la forme initiale d'où on lâche des particules, elles se retrouveront, *in fine*, sur une forme homothétique, dans le rapport  $[\mu_a / (\mu_a + \mu_p)]^{1/2}$ . La figure 5.11 montre l'évolution d'un carré. Cette séquence montre les déformations subtiles du carré initial avant son retour vers une forme cette fois exactement homothétique.

→ Nous avons effectué un certain nombre d'expériences simples qui corroborent les résultats "théoriques" présentés dans la première partie de ce chapitre. Nous avons également cherché à démontrer expérimentalement la propagation d'impuretés dans la solution, au cours de la croissance. Il ressort que la principale "impureté" est le proton, et qu'un front qui sépare deux zones où le pH est différent se propage dans la cellule à la vitesse où se propagent les protons :  $v = \mu_{\text{proton}} E$ .

## V.9 CHANGEMENTS MORPHOLOGIQUES

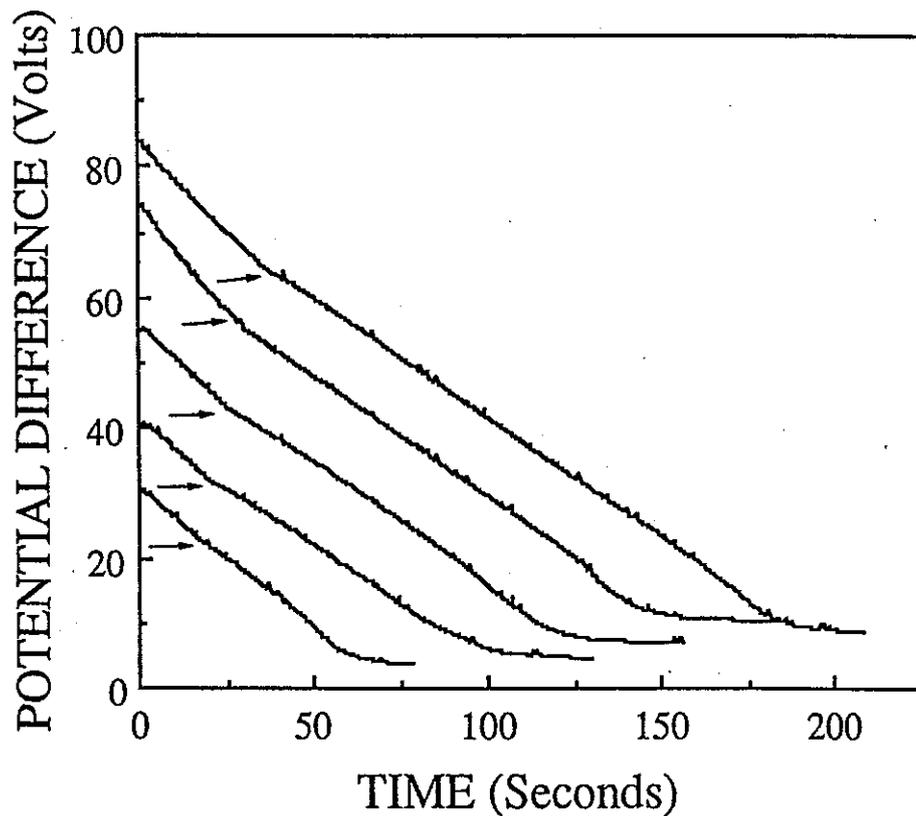
La première série d'expériences, qui se passe presque de commentaires, est la croissance entre deux lames parallèles, entre un point et un cercle, et entre un point et un carré. Les figures montrent, comme nous l'avons déjà souligné, qu'une transition a lieu vers le cinquième de la distance cathode/anode en géométrie parallèle, à mi-chemin entre la cathode et l'anode en géométrie circulaire et en géométrie carrée. Ces trois valeurs correspondent à un rapport de mobilité (si notre mécanisme est le bon) de quatre - dans le cas carré, cette valeur provient de la comparaison du calcul numérique et de l'expérience.

## V.10 TRANSITION A UNE FRACTION DONNEE DE L'ECARTEMENT.

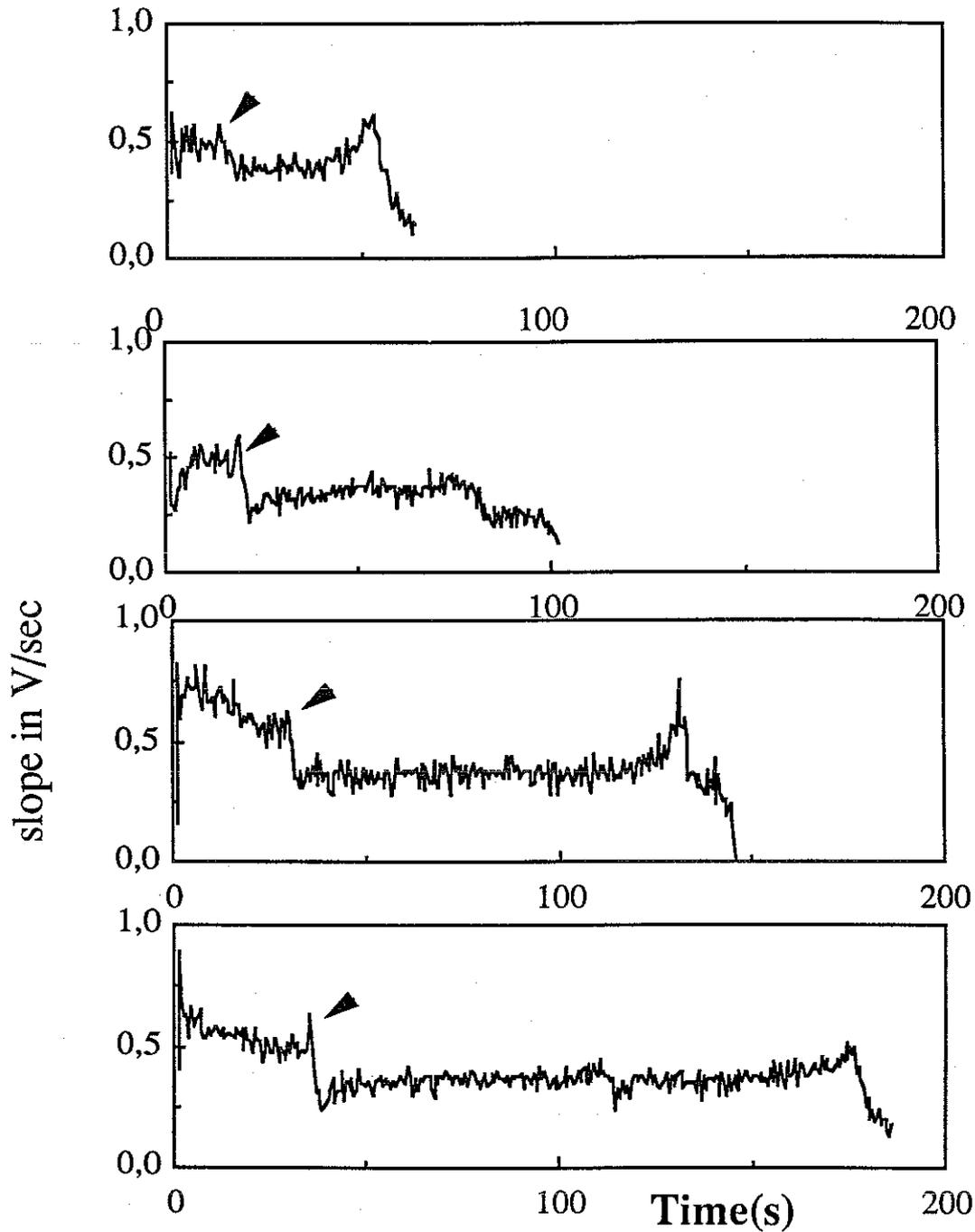
Il est très facile, et cela a déjà été fait [HE85] [LA90], de montrer que la transition a lieu pour une fraction donnée de la distance entre électrodes, en changeant de géométrie -dans le cas carré ou circulaire, on découperait dans de la tôle des carrés ou des cercles de tailles différentes. Il y a cependant un autre moyen qui souligne plutôt le caractère électrochimique de la transition, et non le caractère morphologique.

Pour cela, nous enregistrons la différence de potentiel aux bornes de la cellule en cours de croissance, en régime parallèle, courant constant. Comme on l'observe figures 5.12 et 5.13 (concentration  $2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol.l}^{-1}$ , 10mA) le potentiel décroît linéairement, mais subit une rupture de pente à un instant qui correspond à celui où a lieu la transition. Cette rupture de pente est particulièrement visible sur la dérivée du potentiel. En faisant le même enregistrement pour des distances différentes entre électrodes, on constate que la rupture de pente a lieu à des instants qui varient linéairement avec la taille de la cellule. Notons au passage que l'emploi de cellules dont les distances entre électrodes sont différentes est sans effet sur la valeur de la dérivée  $dV/dt$ . Ceci s'explique trivialement par le fait qu'à densité de courant constante, peu importe la distance entre électrodes, le champ est dans tous les cas le même : la dérivée  $dV/dt$ , qui est proportionnelle au champ puisque proportionnelle à la vitesse de croissance, ne dépend donc pas de l'écartement entre électrodes.

◇ Il y a en général un premier temps (court) d'induction de la croissance des branches qui n'est pas proportionnel à la taille de la cellule. Ceci est bien conforme à l'idée que, la densité de courant étant fixée, ce qui se passe au voisinage de la cathode ne dépend pas de l'écartement entre les électrodes. [Du point de vue de la quantité de masse apportée par seconde au voisinage de la cathode, les expériences sont rigoureusement identiques; on ne s'attend donc pas à ce que le temps nécessaire au déclenchement de la croissance dépende d'une quelconque façon de l'écartement entre les électrodes].



Enregistrement du potentiel, dans les mêmes conditions qu'à la figure 5.3, pour plusieurs cellules de géométries différentes: écartement entre électrodes de 1cm, 1,5cm, 2cm, 2,5cm, 3cm . On devine une rupture de pente vers le quart ou le cinquième de la durée de la croissance. On remarque en outre que le potentiel résiduel est d'autant plus grand que l'écartement entre les plaques est plus grand. On attribue ce potentiel résiduel à la résistance résiduelle des filaments (entre 100 et 1000 Ohms, typiquement).



Dérivées des courbes  $V(t)$  pour des distances entre électrodes de plus en plus grandes (1cm, 1,5cm, 2cm, 2,5cm, 3cm). La rupture de pente (flèches) a lieu à une fraction fixe de la distance entre électrodes. De part et d'autre de la frontière on trouve un large domaine où  $dV/dt$  est constant.

◇ Remarquons également que le potentiel résiduel aux bornes de la cellule augmente linéairement avec la taille de la cellule. Les filaments eux-mêmes (+ le liquide) ne sont pas infiniment conducteurs, et une résistance linéique doit vraisemblablement apparaître. La résistance de la zone fils+liquide, semble avoir une valeur comprise entre  $300\Omega$  et  $3000\Omega$  .

### V.11 EXPERIENCE AVEC UNE ANODE EN LAITON.

Dans le cas d'une expérience avec une électrode en laiton, on constate que la croissance subit des transitions, comme dans le cas du cuivre, et au même endroit, mais que l'allure du dépôt avant et après la transition n'est pas la même que dans le cas de deux électrodes en cuivre. La différence semble une différence de degré plutôt que de nature. Il semble que le lieu où se trouve la première ligne de transition ne dépendent pas réellement du volume d'impuretés produits par l'anode.

### V.12 EXPERIENCE AVEC UNE ELECTRODE INTERMEDIARE.

Le moyen le plus simple (en géométrie parallèle) de mettre en évidence la propagation des impuretés dans la solution consiste à ménager une fente dans la partie supérieure de la cellule, assez fine pour qu'elle ne perturbe pas trop la croissance, et assez large pour pouvoir, au moment voulu, y introduire une nouvelle électrode, parallèle à l'anode.

L'idée est la suivante : si l'on introduit rapidement cette nouvelle électrode (en la glissant comme une guillotine, cf figure 5.14) à l'endroit où se produit normalement l'effet Hecker, au moment où l'effet doit se produire, et qu'on laisse une seconde croissance se poursuivre entre la nouvelle électrode et l'anode, alors, l' aspect du dépôt nous renseignera sur l'origine de l'effet:

- Si à partir de la nouvelle électrode, le dépôt croît comme à partir de l'ancienne, et qu'un changement de morphologie s'observe au cinquième de la distance entre la nouvelle électrode et l'anode, alors il s'agit bien d'un phénomène intrinsèque à la croissance et à la géométrie

- En revanche si le dépôt sur la guillotine croît comme le dépôt dans la seconde zone du cas témoin (sans seconde croissance sur une nouvelle électrode) on pourra considérer comme prouvé que le changement de morphologie est dû à une modification de l'électrolyte qui s'est déplacée jusqu'au voisinage de la fente par laquelle on a glissé la guillotine.

Le résultat de l'expérience exclut le premier cas et valide le second: le changement de morphologie est lié au déplacement invisible (à l'oeil) d'un front d'impuretés chargées positivement qui viennent à la rencontre du dépôt (*cf* expérience témoin et expérience guillotine figure 5.15).

### V.13 IDENTIFICATION DES IMPURETES.

On peut identifier les impuretés à partir de la valeur de leur mobilité. Nous avons vu que l'effet Hecker le plus net (le premier) se produisait à mi-chemin des électrodes, en géométrie circulaire, et au cinquième en géométrie parallèle. Ceci, nous l'avons vu, correspond à une valeur de la mobilité quatre fois plus grande que celle de l'ion sulfate. Cette valeur est également confirmée par le calcul numérique, pour lequel un rapport de mobilités de quatre donne un accord excellent avec l'expérience. Le seul ion candidat au rôle d' "impureté" qui ait une mobilité si grande est le proton.

5.14

## "cathode guillotine"

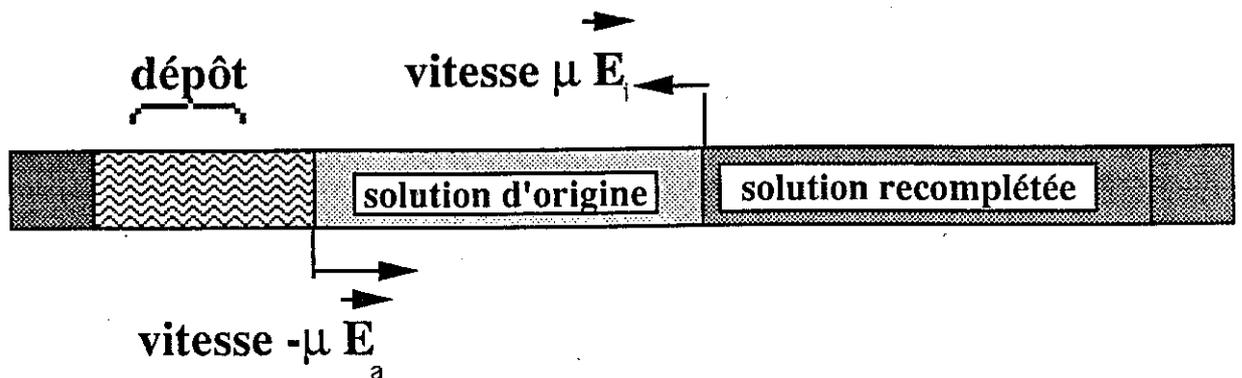
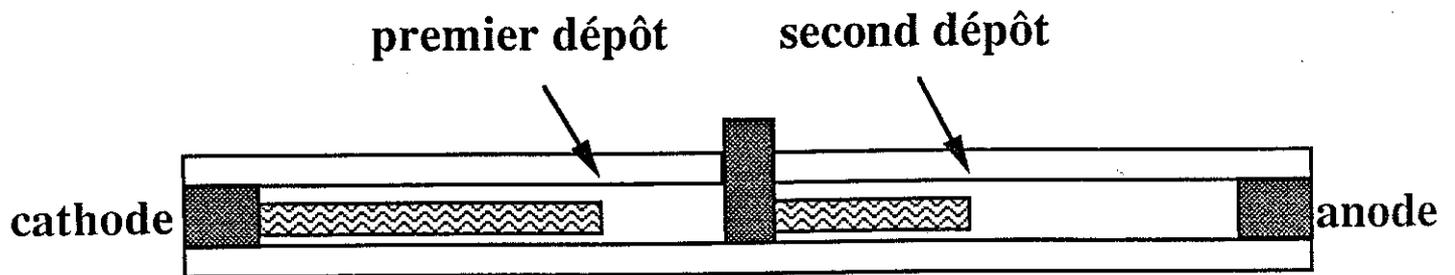
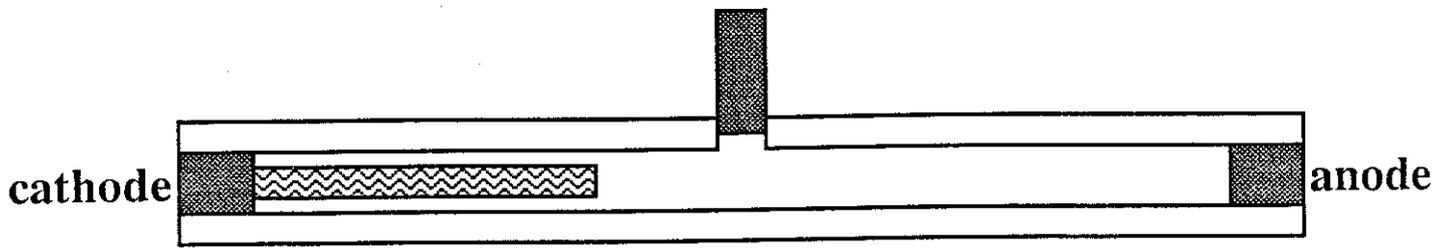
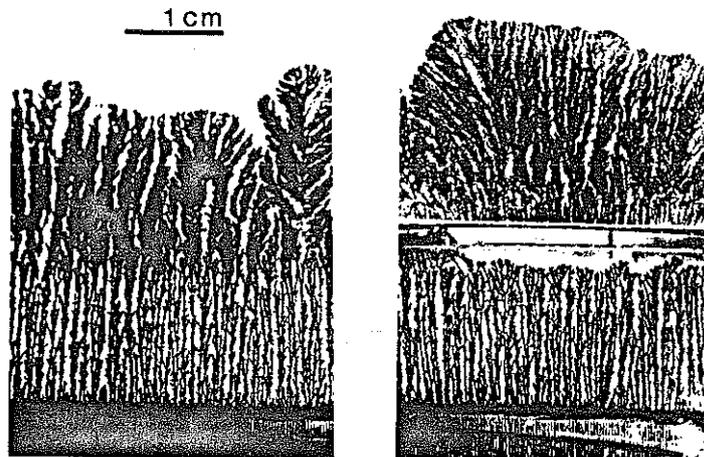


Schéma de l'expérience avec électrode "guillotine". Une première croissance a lieu normalement. Puis, on introduit une électrode dans la solution, en avant des branches. Une seconde croissance démarre depuis cette nouvelle électrode. Si les impuretés ont déjà atteint la fente par laquelle on glisse l'électrode, on s'attend (dans le cadre de nos hypothèses) à ce que la seconde croissance soit directement du type "après effet Hecker". C'est effectivement ce qui est expérimentalement observé.

5.14



Comparaison de l'expérience avec l'électrode "guillotine" (à droite) avec l'expérience témoin "normale" (à gauche). La croissance sur la seconde électrode est du second type, ce qui prouve que l'effet Hecker n'est pas dû à la géométrie, mais à une modification de la solution.

ION	D. $10^5 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	ION	D. $10^5 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
H <sup>+</sup>	9,64	OH <sup>-</sup>	5,23
Li <sup>+</sup>	1,04	Cl <sup>-</sup>	2,03
Na <sup>+</sup>	1,35	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,09
K <sup>+</sup>	1,98	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,08
Pb <sup>2+</sup>	0,98	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,07
Cu <sup>2+</sup>	0,72		
Ni <sup>2+</sup>	0,69		
Zn <sup>2+</sup>	0,72		

Table des coefficients de diffusion des ions usuels. On remarque que le proton a un coefficient de diffusion presque dix fois supérieur à celui des autres ions. Ceci tient au processus de diffusion par sauts de molécule en molécule qui accélère considérablement la diffusion.

Les ions métalliques ont en général des coefficients de diffusion de l'ordre de  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ , comme on peut le noter sur la table 5.16 (les coefficients de diffusion sont reliés aux mobilités par la relation d'Einstein, gare au facteur correspondant à la charge de l'ion). On remarque également sur cette table que le proton a un coefficient de diffusion très élevé. En fait, alors que les ions "normaux" diffusent en solution en emportant autour d'eux un nuage plus ou moins gros de molécules d'eau, la diffusion du proton est essentiellement assurée par un mécanisme de saut de molécule en molécule. Cette différence essentielle dans le mode de diffusion est responsable de la plus grande mobilité du proton et de lui seul. Cette mobilité est en gros cinq fois plus grande que celle de l'ion sulfate. On peut donc attribuer la première transition à une variation de pH qui se propage de l'anode vers la cathode.

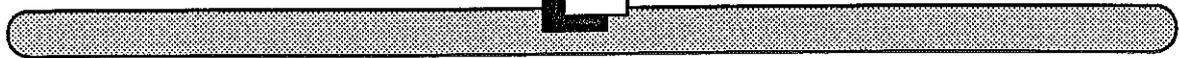
◇ Signalons d'autre part que nous avons effectué des expériences avec du cuivre 99,99 pur, qui exhibaient également des transitions Hecker; on voit mal comment l'incorporation d'un ion métallique différent sur 10 000 peut influencer à ce point la forme, la couleur ou la vitesse de croissance du dépôt.

On peut également mettre en évidence cette variation de pH avec un indicateur coloré. Nous avons ainsi observé une migration de la ligne de changement de couleur, qui correspond au déplacement de la zone de pH différent (cette méthode a d'abord été utilisée par J. R. Melrose [ME90]). Nous avons pu observer que le pH est plus faible dans la seconde zone (celle reconstituée par l'anode), preuve que l'anode produit des ions  $\text{H}^+$  qui acidifient le milieu. Cette acidification du milieu explique peut-être le changement de coloration du dépôt, qui passe généralement du noir au rouge à l'endroit de la première transition Hecker (le cuivre en solution serait oxydé au contact de l'eau à pH supérieur à 4, tandis qu'il serait décapé au fur et à mesure qu'il pousse en solution acide, d'où la couleur). Une autre explication pour le changement de couleur pourrait être que la couleur du dépôt dépende de la taille des microcristallites du cuivre, la couleur étant rouge seulement au dessus d'une certaine taille. Et la taille de ces microcristallites dépendrait des conditions de pH. Cet aspect de la croissance souffre tout de même de nombreuses exceptions, la couleur étant souvent noire avant et après la transition, ou n'apparaissant que petit à petit, ou bien encore apparaissant par plaques.

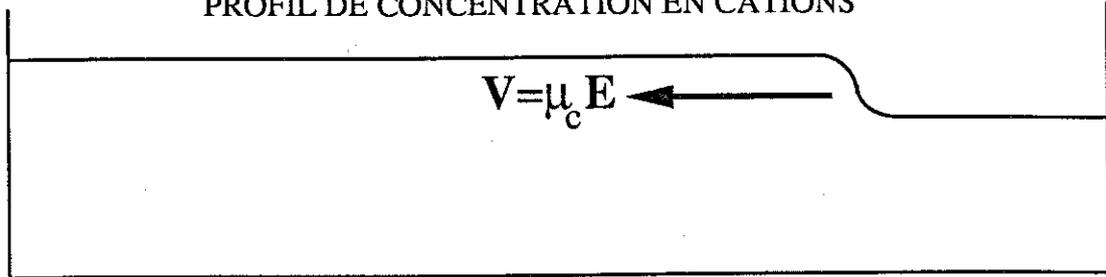
Pour ce qui est des autres impuretés, il est clair qu'en des concentrations non négligeables, elles jouent un rôle. Une expérience simple consiste à pratiquer un tout petit trou dans la plaque supérieure d'une cellule rectangulaire, et à injecter par ce petit trou, en cours de croissance, une goutte d'un électrolyte différent : par exemple une goutte de sulfate de zinc injectée dans une cellule contenant du sulfate de cuivre, en cours de croissance. Le résultat de ce traitement est qu'on voit apparaître progressivement, sur un dépôt qui pousse linéairement, une ligne de transition circulaire qui reconstitue la forme de la goutte.

#### V.14 LA ZONE RECOMPLETEE.

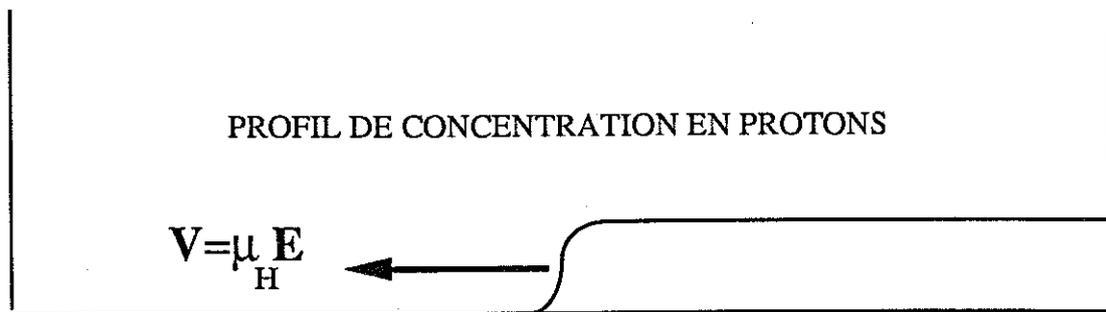
Observons de plus près ce qui se passe au cours de la croissance : au début de la croissance, les filaments croissent dans une zone où les concentrations sont identiques aux concentrations initiales -la concentration en ions  $H^+$  est supposée faible (pH de l'ordre de cinq) dans cette partie de la solution- cependant que, de l'autre côté, une zone où les concentrations sont différentes avance en solution . Dans cette zone, les concentrations sont différentes car il y a une quantité non négligeable de protons qui est produite en continu à l'anode. Cette production d'ions  $H^+$  se traduit donc par une diminution concomitante de la production de  $Cu^{++}$ . Mais il se trouve que les ions  $H^+$  sont plus mobiles que les ions  $Cu^{++}$ . S'il n'y avait pas l'équation de Poisson pour "empêcher" la formation de charges locales, on verrait (cf figure 5.17) un front de protons partir en solution à sa vitesse propre, tandis qu'un cassis, ou front inversé, dans le flot de  $Cu^{++}$  avancerait à une vitesse inférieure. Ceci ne peut pas se produire sans que se forme une zone chargée migrante, chose qu'on sait impossible. Il faut donc invoquer un mécanisme différent. Sur la base des résultats expérimentaux que nous avons déjà évoqués, nous pouvons faire les hypothèses suivantes:



PROFIL DE CONCENTRATION EN CATIONS



PROFIL DE CONCENTRATION EN PROTONS



$$V = \mu_H E \quad \leftarrow \quad V = \mu_c E \quad \leftarrow$$

RESULTAT QUI NE RESPECTE PAS LA NEUTRALITE

CATHODE

ANODE

Si le champ était uniforme dans la cellule, la différence de vitesse entre les protons et les cations induirait le déplacement d'une bosse de charges (représentée en bas) dont la taille augmenterait au cours du temps. Ceci est clairement impossible. On doit donc faire une hypothèse concernant la valeur du champ: l'existence de deux zones où le champ est uniforme, avec une ligne de discontinuité.



☞ *Primo*, la frontière entre les deux zones est certainement abrupte. Cette hypothèse est confortée par presque tous les résultats expérimentaux. En effet, dès lors que les expériences ont lieu pendant des temps tels que les ions n'ont pas le temps de diffuser dans toute la cellule, la transition -quand elle existe - est bien marquée. Nous pouvons donc représenter la zone frontière qui avance en solution comme une surface de discontinuité pour les quantités d'intérêt (concentrations, champs électriques...), qui, compte-tenu de la faible épaisseur des cellules, est formellement une ligne de discontinuité.

☞ *Secundo*, nous supposons que dans chaque zone - avant et après discontinuité - le champ est constant. Cette hypothèse est largement confirmée par les expériences, dans lesquelles la vitesse de croissance et la chute de potentiel sont constantes dans les deux zones. Comme nous l'avons montré dans les conditions expérimentales de la figure 5.12, par exemple, la chute de potentiel subit une rupture de pente au moment de la transition Hecker; comme cette chute de potentiel est proportionnelle à la vitesse de croissance et que la vitesse de croissance est elle-même proportionnelle au champs, la rupture de pente traduit donc un changement brusque de la valeur du champ.

Nous pouvons maintenant en quelques lignes calculer explicitement la valeur des champs, et la vitesse du front.

**ZONE 1**, la conservation du courant s'écrit :

(J est la densité de courant (constante), C désigne la concentration,  $E_1$  le champ dans cette zone)

$$e(z_c \mu_c C_c + z_a \mu_a C_a) E_1 = J$$

$$E_1 = \frac{J}{(z_c \mu_c C_c + z_a \mu_a C_a) e}$$

**ZONE 2**, avec des notations évidentes (H désigne le proton) :

$$e(z_c \mu_c C_c^* + z_a \mu_a C_a^* + \mu_H C_H^*) E_2 = J$$

$$E_2 = \frac{J}{(z_c \mu_c C_c^* + z_a \mu_a C_a^* + \mu_H C_H^*)e}$$

$$E_2 = \frac{J}{(z_a \mu_c C_a^* + z_a \mu_a C_a^* + (\mu_H - \mu_c) C_H^*)e}$$

(où on a utilisé la condition de neutralité  $z_c C_c^* + C_H^* = z_a C_a^*$ )

Dans la zone 1, les concentrations à prendre en compte sont les concentrations initiales. Ainsi, tant que l'effet des protons ne se fait pas sentir, tout se passe "normalement" dans la zone 1 : le front entre les zones 1 et 2 avance à la vitesse des anions, dans un milieu où les concentrations en cuivre et en sulfate sont constantes, égales à ce qu'elles étaient au départ.

Dans la zone 2, les concentrations sont supposées constantes. Ceci revient à supposer l'existence d'un régime stationnaire. L'existence de ce dernier est appuyée par l'observation d'une croissance, certes différente, mais néanmoins stationnaire après la transition Hecker. Le front avance à la vitesse des protons :  $\mu_H E_2$ . Les ions et les cations n'ont pas les mêmes concentrations, ni les mêmes vitesses, des deux côtés de la discontinuité. Les inconnues sont donc : le champ  $E_2$ , et les concentrations  $C_c^*$  et  $C_a^*$  dans la zone 2. Les équations dont on dispose sont: l'expression de  $E_2$  en fonction des concentrations, l'électroneutralité de la zone 2 :  $C_H^* = z_c C_c^* + z_a C_a^*$ , et une troisième équation, moins triviale, qui assure que les ions ne s'accumulent pas à l'interface. Cette dernière équation est une conséquence de l'hypothèse de stationnarité de l'évolution de l'interface, ainsi que de son caractère abrupt.

Les débits d'accumulation à l'interface sont, en écrivant le transport d'ions dans le repère de l'interface :

$$\Phi_a = \frac{[(-\mu_a - \mu_H)C_a^* + \mu_H C_a]J}{(z_a \mu_c C_a^* + z_a \mu_a C_a^* + (\mu_H - \mu_c) C_H^*)e} + \frac{\mu_a C_a J}{(z_c \mu_c C_c + z_a \mu_a C_a)e}$$

$$\Phi_c = \frac{[(\mu_c - \mu_H) \left( \frac{z_a}{z_c} C_a^* - \frac{1}{z_c} C_H^* \right) + \mu_H C_c] J}{(z_a \mu_c C_a^* + z_a \mu_a C_a^* + (\mu_H - \mu_c) C_H^*) e} - \frac{\mu_c C_c J}{(z_c \mu_c C_c + z_a \mu_a C_a) e}$$

En écrivant que ces deux débits valent zéro, puis en simplifiant, on obtient une expression pour  $C_a^*$ , qu'on reporte ensuite dans les autres équations pour obtenir  $C_c^*$  et  $E_2$ . Ces expressions peuvent à leur tour être simplifiées en ne considérant que le cas d'un électrolyte symétrique, pour lequel :

$z_a = z_c$ ,  $C_a = C_c = C$  dans la zone 1,  $\mu_a = \mu_c$ . On obtient le résultat:

$$C_a^* = C + \frac{(\mu_H - \mu) C_H^*}{2\mu_H z}$$

$$C_c^* = C - \frac{(\mu_H + \mu) C_H^*}{2\mu_H z}$$

On peut également écrire l'expression de la concentration en protons comme fonction du rapport  $\alpha$  du champ dans la zone 1 sur le champ dans la zone 2 :

$$C_H^* = z_c C_c \left( \frac{\alpha \mu_a + \mu_H}{\mu_a + \mu_H} - \frac{-\alpha \mu_c + \mu_H}{-\mu_c + \mu_H} \right) = z_c C_c (\alpha - 1) \left( \frac{(\mu_a + \mu_c) \mu_H}{(\mu_a + \mu_H)(\mu_H - \mu_c)} \right)$$

Commentons les résultats obtenus en plusieurs points :

☞ Tant que la concentration en protons est très faible, les concentrations en cation et anion sulfate sont très proches des concentrations dans la zone 1, ce qui est cohérent.

☞ Si on suppose qu'à la place du proton, c'est une particule P qui est produite, tous les calculs sont identiques en remplaçant H par P.

☞ Si on suppose qu'on produit des impuretés telles que  $\mu_P = \mu$ , on trouve simplement que  $C_a = C$  et  $C_c = C_c - C_P/z$ , ce qui est cohérent avec l'idée que le cuivre

est remplacé dans ce cas par une quantité  $C_{p/z}$  d'ions, identiques du point de vue qui nous concerne ici.

☞ Dans le cas d'une impureté telle que le proton, dont la mobilité est supérieure à celle du cuivre, la concentration en anions est augmentée dans la zone 2, tandis que la concentration en cations est diminuée (et pour cause : des protons sont produits à l'anode à la place des ions cuivriques).

☞ Le champ dans la zone 2 devient :

$$E_2 = \frac{J}{e \left( 2z\mu C + \frac{(\mu_H^2 - \mu^2)C_H^*}{\mu_H} \right)}$$

L'effet du front à pH différent est donc de diminuer le champ dans la zone 2.

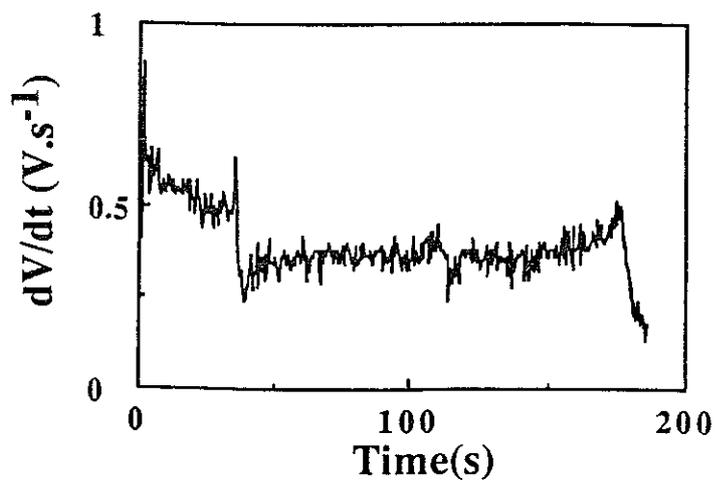
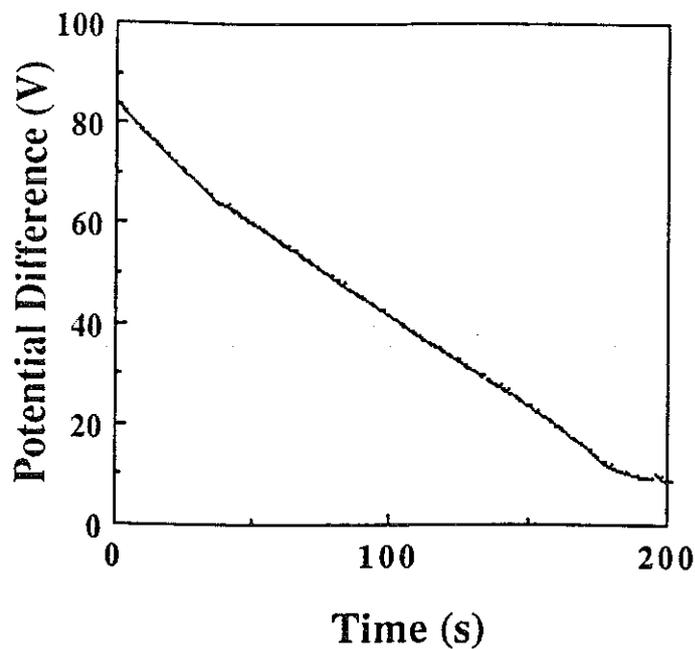
☞ Lorsqu'on enregistre la chute de potentiel aux bornes, on enregistre une somme sur deux régions, séparées par une frontière qui avance à la vitesse  $w = \mu_H E_2$ . La chute de potentiel va donc s'écrire cette fois :

$$\text{pour } t < t_0: \quad (t_0 = D / (\mu_{\text{anion}} E_1 + w)) \\ V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = (D - wt - \mu_{\text{anion}} E_1 t) E_1 + wt E_2$$

$$\text{pour } t > t_0: \\ V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}} = (D - D_0 - \mu_{\text{anion}} E_2 (t - t_0)) E_2$$

où  $D_0 = \mu_{\text{anion}} E_1 D / (\mu_{\text{anion}} E_1 + w)$  (c'est l'endroit où se produit la transition).

Cette analyse détaillée de l'effet d'un front à pH différent montre qu'on peut à partir de la mesure de la pente de la chute de potentiel, calculer les champs de part et d'autre de l'interface, et, à partir du rapport de ces deux valeurs, **déduire** -en principe- le pH. La fig. 5.18 montre l'enregistrement de la différence de potentiel aux bornes de la cellule, pour une valeur de  $C$  de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , un courant de 10mA, une géométrie  $6\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0,2\text{mm}$ . La rupture de pente révèle un changement de champ qui s'interprète comme l'arrivée d'un front à  $\text{pH}=2$ , dans ce cas-ci, ce qui semble toutefois une valeur par défaut.



Enregistrement de la chute de potentiel aux bornes (haut) et dérivée de cette courbe (bas) pour les conditions expérimentales sulfate de cuivre 0,02Mol/l, courant de 10mA, géométrie 6cmx2cmx0,2mm. La rupture de pente ( de l'ordre de 40%) révèle l'arrivée d'un front à pH=2



## VI 15 EFFET SUR LE RAPPORT DE MASSE.

L'effet du front de protons (ou éventuellement de toute autre impureté en quantité non négligeable) est également de modifier la valeur du rapport de masse  $\zeta$ . Rappelons que ce rapport a été introduit comme le rapport entre la masse effectivement présente dans les branches, et la masse qui se trouvait dans la zone maintenant envahie par les branches, avant que ne commence la croissance. En l'absence d'autres espèces chargées que les anions et les cations du sel, la charge qui est rentrée dans le dépôt est donnée par:

$$Q = \int_0^{t_{\text{final}}} I dt$$

La masse de cuivre "qui se trouvait...etc..." vaut simplement  $C \cdot d(t)S$ , où  $d(t)$  est la position présente du front de croissance et  $S$  la section de la cellule, et  $\zeta = (Q/zeCdS)$ . Il est clair que si d'autres porteurs de charges sont présents en solution, une partie du courant n'est pas transportée par les ions issus du sel, et donc la masse de cuivre calculée en intégrant la valeur du courant est sur-estimée. Nous pouvons cependant déterminer la valeur de ce rapport  $\zeta^*$ , de l'intégrale du courant sur la charge "qui se trouvait... etc...", bien que ce ne soit pas le vrai rapport de masse. On écrit donc d'abord :

$$\int_0^{t_{\text{final}}} I dt = \int_0^{t^*} \sigma \frac{v}{\mu_a} S dt + \int_{t^*}^{t_{\text{final}}} \sigma^* \frac{v^*}{\mu_a} S dt$$

le temps  $t^*$  désigne le temps auquel a lieu la transition Hecker. Les vitesses avant et après la transition sont  $v$  et  $v^*$ ,  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont les conductivités de la solution dans chacune des zones, ce dont nous tenons maintenant compte.

Ceci peut également s'écrire en fonction de la distance  $d^*$  à laquelle a lieu la transition:

$$\int_0^{t_{\text{final}}} I dt = \frac{\sigma}{\mu_a} S d^* + \frac{\sigma^*}{\mu_a} S (d - d^*) \quad (\text{on a supposé la distance } d^* \text{ franchie})$$

Maintenant, compte tenu des expressions trouvées pour les concentrations dans chaque zone, on peut déterminer l'expression littérale de  $\zeta^*$ :

$$\zeta^* = 1 + \frac{\mu_c}{\mu_a} + \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) \frac{(\mu_H - \mu_c)(\mu_a + \mu_H)}{\mu_H(\mu_c + \mu_a)} \frac{C_H^*}{z_c C_c}$$

Dans cette expression, tout est connu, en fonction de la quantité de protons fournis par l'anode en régime stationnaire. On peut donc, en principe, comme dans le cas de la chute de potentiel, faire une mesure de la concentration en protons, à partir de la mesure du rapport  $\zeta^*$ , qui est la mesure qui a effectivement été faite. Dans le même cas où on avait calculé  $C_H^*$  à partir de la chute de potentiel aux bornes, nous avons évalué la valeur de  $C_H^*$  par la mesure indépendante de  $\zeta^*$ . La valeur trouvée par cette seconde méthode est de l'ordre de  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . L'accord entre les deux méthodes est excellent, et pour tout dire, inespéré.

◇ Il faut garder à l'esprit que d'une part la situation est compliquée par le fait qu'il existe d'autres fronts d'impuretés. Par exemple celui attribué par Melrose, Hibbert et Ball [ME91] aux complexes  $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ ; que, d'autre part, les temps à partir duquel les branches commencent et cessent de pousser sont assez mal évalués, et enfin, que le transitoire qui a lieu au moment exact de l'effet Hecker peut induire des erreurs dans l'évaluation de  $\zeta^*$  (ceci pour expliquer que l'accord entre les deux mesures soit considéré comme particulièrement heureux).

◇ On pourrait également, en principe, résoudre le problème opposé: une concentration importante de protons dans la zone 1, et une concentration plus faible dans la zone 2 (éventuellement nulle).

◇ En tout état de cause, le calcul *ab initio* de la quantité de protons produite à l'anode dépasse le cadre de cette thèse. On peut simplement mentionner qu'il est probable qu'une croissance sans effet visible dénote une concentration négligeable de protons pendant toute la croissance, attendu qu'il n'a pas été observé en général de croissance dense parfaitement normale "à l'oeil" induisant une modification ou une rupture de pente dans la courbe  $V(t)$ . Le cas inverse en revanche : un effet Hecker très

visible n'induisant pratiquement pas de modification dans la chute de potentiel a été observé. Ceci laisse à penser que la structure du dépôt est sensible à de faibles concentrations d'impuretés ou de protons, fait par ailleurs déjà connu.

◇ L'effet Hecker, même compris, demeure l'un des principaux problèmes pour la réalisation d'expériences "propres". Le pH n'étant pas contrôlé dans la zone reconstituée, il est téméraire d'interpréter des images de croissance, ou des enregistrements de chute de potentiel, dont une partie a été déterminée dans la première zone et l'autre dans la seconde. Ceci vaut en particulier pour les déterminations de dimensions fractales d'arbres dont deux parties ont poussé dans des zones de pH différents. Certains auteurs [ARG88] expliquent qu'ils ont dû limiter leur analyse de la structure des branches à celles qui n'avaient pas dépassé le quart ou le cinquième de la cellule : on comprend pourquoi.

◇ On peut enfin traiter le cas où l'anode ne se dissout pas. Dans ce cas, la concentration en cations métalliques est nulle dans la zone reconstituée, et la concentration en protons devient nécessairement :

$$C_H^* = C \left( \frac{2\mu_{H^+}z}{\mu_{H^+} + \mu} \right)$$

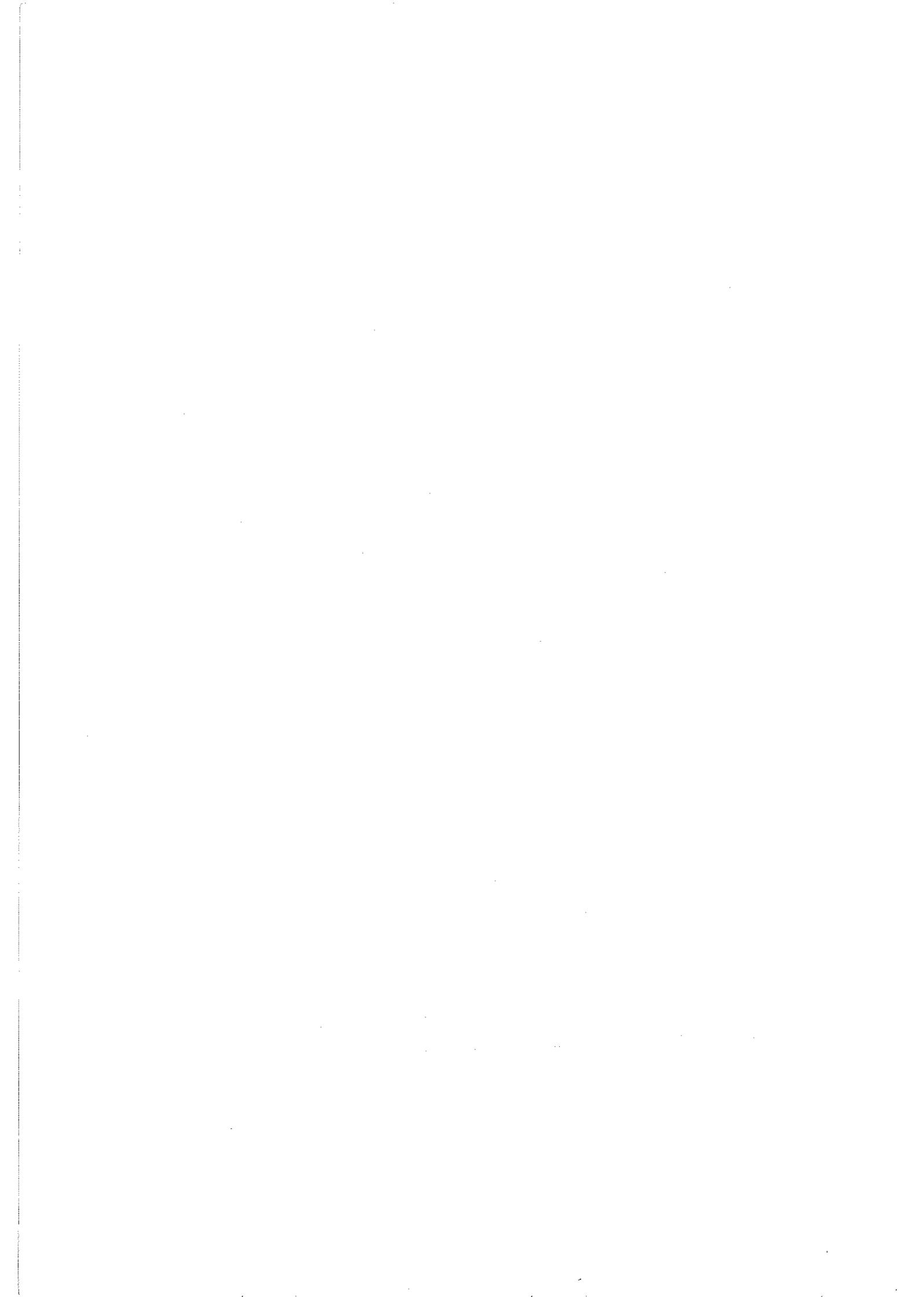
la concentration en anions est alors :

$$C_a^* = C \left( \frac{2\mu_H}{\mu_{H^+} + \mu} \right)$$

et le champ vaut :

$$E_2 = \frac{J}{2eCz\mu_H}$$

On constate donc que le champ est diminué dans la zone 2 dans le rapport inverse des mobilités des ions du sel et du proton. La vitesse à laquelle avance le front est  $J/2eCz$ , qui est à la fois la vitesse à laquelle arrivent les protons, et la vitesse à laquelle se retirent les cations. On vérifie dans ce cas simple que le lieu où doit se produire l'effet Hecker est simplement situé à la fraction  $\mu_a / (\mu_a + \mu_c)$  de la distance entre les électrodes. Notons bien que suivant qu'une impureté est très diluée, ou au contraire très peu diluée, l'effet hecker ne se produit pas au même endroit ( $\mu_{\text{impureté}} / (\mu_a + \mu_c)$  dans un cas,  $\mu_a / (\mu_a + \mu_c)$  dans l'autre cas).



## APPENDICE AU CHAPITRE V

DETERMINATION DES CONCENTRATIONS ET DU CHAMP DANS LA ZONE  
RECOMPLETEE PAR LA DISSOLUTION ANODIQUE

Les notations sont identiques à celles du texte. On part des débits d'ions à l'interface zone 1/ zone 2:

$$\Phi_a = \frac{[(-\mu_a - \mu_H)C_a^* + \mu_H C_a]J}{(z_a \mu_c C_a^* + z_a \mu_a C_a^* + (\mu_H - \mu_c)C_H^*)} + \frac{\mu_a C_a J}{(z_c \mu_c C_c + z_a \mu_a C_a)}$$

$$\Phi_c = \frac{[(\mu_c - \mu_H)(z_a/z_c C_a^* - 1/z_c C_H^*) + \mu_H C_c]J}{(z_a \mu_c C_a^* + z_a \mu_a C_a^* + (\mu_H - \mu_c)C_H^*)} - \frac{\mu_c C_c J}{(z_c \mu_c C_c + z_a \mu_a C_a)}$$

En écrivant que ces débits sont nuls (hypothèse de stationnarité de l'évolution), on obtient:

$$C_a^* = \frac{\mu_H C_a (\mu_c z_c C_c + \mu_a z_a C_a) + \mu_a (\mu_H - \mu_c) C_a C_H^*}{(\mu_a + \mu_H)(\mu_c z_c C_c + \mu_a z_a C_a) - \mu_a z_a C_a (\mu_c + \mu_a)}$$

qui se simplifie en:

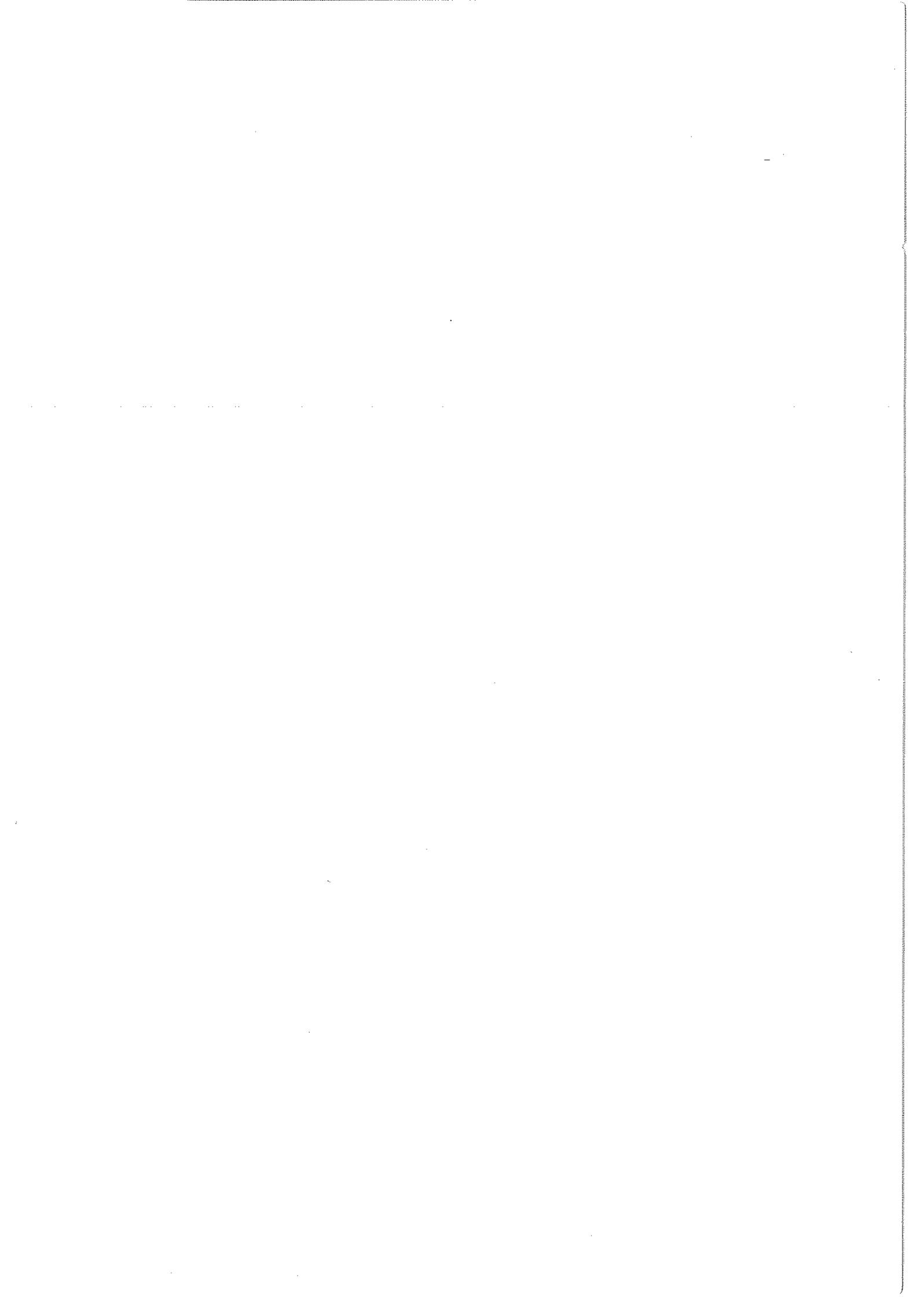
$$C_a^* = C_a \left[ 1 + \frac{\mu_a (\mu_H - \mu_c) C_H^*}{\mu_H (\mu_c z_c C_c + \mu_a z_a C_a)} \right] = C_a + \frac{\mu_a (\mu_H - \mu_c)}{z_a \mu_H (\mu_c + \mu_a)} C_H^*$$

On reporte alors dans  $C_c^*$  pour obtenir :

$$C_c^* = C_c \left[ 1 - \frac{\mu_c(\mu_H + \mu_a)C_H^*}{\mu_H(\mu_c z_c C_c + \mu_a z_a C_a)} \right] = C_c - \frac{\mu_c(\mu_H + \mu_a)}{z_a \mu_H (\mu_c + \mu_a)} C_H^*$$

le champ dans la zone 2 s'écrit alors, après quelques lignes de calcul :

$$E_2 = \frac{J/e z_c C_c}{\mu_c + \mu_a + \frac{(\mu_a + \mu_H)(\mu_H - \mu_c)C_H^*}{\mu_H z_c C_c}}$$





**CHAPITRE 6**  
**STRUCTURE DU FRONT DE CROISSANCE**  
**ROLE DE L'ELECTRO-CONVECTION**

→ Ce chapitre est consacré à la description du front de croissance lui-même, le lieu où se produit effectivement le dépôt. Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter quelques expériences et observations qui permettent de mieux cerner les mouvements des ions dans le voisinage du dépôt. Nous montrerons qu'un ensemble de phénomènes se produisent simultanément, qui rendent la description du front particulièrement compliquée. [Le lecteur doit être convaincu qu'il serait très surpris en regardant, sous fort grossissement, comment se passe "vraiment" la croissance (c'est à dire, abstraction faite des descriptions en termes "continus", "lisses" et "bi-dimensionnels" qu'on essaie d'en donner)]. Dans une seconde partie, nous aborderons ce problème sous un angle théorique. Comme une description théorique complète du front de croissance se heurte à des difficultés considérables, nous élaguerons ces difficultés pour centrer l'analyse sur le problème de l'électro-convection, à une échelle où le problème est raisonnablement bi-dimensionnel.

## VI.1 EXPERIENCES DE VISUALISATION DU VOISINAGE DES POINTES.

Comme nous l'avons démontré dans les chapitres précédents, un régime stationnaire de croissance s'obtient lorsqu'on emploie une cellule rectangulaire, et qu'on applique un courant constant. Ce régime est "stationnaire" au sens où la vitesse de croissance est constante, et où le dépôt garde pendant la croissance le même type de morphologie. Cependant, il faut garder à l'esprit que des multitudes de micro-dendrites sont formées à tout instant, dont les branches elles-mêmes sont constituées. Le front est donc le siège d'une agitation perpétuelle produite par la formation de ces micro-dendrites, à un rythme constant (d'où "stationnarité").

La première question que l'on peut se poser est : puisque le front n'est pas lisse, mais constitué de pointes espacées les unes des autres, comment le cuivre arrive-t-il sur ces pointes? Bien sûr, loin en avant du front (mais pas *très* loin), les concentrations sont uniformes. La concentration de cuivre passe donc, en s'approchant des branches d'une fonction "uniforme" à une fonction "discrète" (homogénéité de la solution *versus* pointes espacées). Puisque la solution est supposée neutre électriquement, excepté dans le voisinage immédiat des pointes, on peut supposer que le profil de concentration en anions est identique à celui des cations. Mais quel est ce profil? Nous avons effectué une expérience permettant de visualiser les anions en solution, puis (chronologiquement) une expérience permettant de

visualiser les anions et les cations en solution.

#### ➔ VISUALISATION DES ANIONS.

Pour voir les **anions** en solution, nous avons choisi, sur les conseils de J.-N. Chazalviel, d'utiliser un sel de cuivre dont l'anion est **très coloré**. L'anion en question est le Naphthol-Blue-Black<sup>-</sup> (que nous noterons NBB<sup>-</sup>). Cet ion est livré (Aldrich Chemical Co) dans un sel de formule Na<sub>2</sub>(NBB).

◇ L'anion NBB<sup>-</sup> est très foncé. A titre indicatif, une solution 0,1Mol/l dans une cellule de 0,2mm d'épaisseur est pratiquement opaque.

Une solution de sel Cu<sup>++</sup>NBB<sup>-</sup> en concentration voisine de 0,01Mol/l a été obtenue par dialyse.

◇ Rappelons le principe de la dialyse. Une certaine quantité de solution 0,1Mol/l de Na<sub>2</sub>(NBB) est placée dans un petit sac à dialyse. Ce sac est constitué d'une membrane perméable aux ions Na<sup>+</sup>, Cu<sup>++</sup> et SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, mais imperméable aux ions (NBB)<sup>-</sup>. On plonge ce sac dans une solution de sulfate de cuivre. Le sac s'enrichit en ions Cu<sup>++</sup> et s'appauvrit en ions Na<sup>+</sup>; la solution à l'extérieur du sac s'appauvrit en ions Cu<sup>++</sup> et s'enrichit en ions Na<sup>+</sup>. Les ions migrent sous l'effet de la diffusion et d'un gradient de potentiel électrostatique qui s'établit à travers la membrane. On jette la solution de sulfate de cuivre enrichie en ions Na<sup>+</sup>. On recommence l'opération avec une nouvelle solution de sulfate de cuivre: on appauvrit à chaque fois un peu plus le contenu du sac à dialyse en ions Na<sup>+</sup>. On réitère l'opération jusqu'à avoir totalement remplacé les ions Na<sup>+</sup> par des ions Cu<sup>++</sup>. In fine, le rapport  $\frac{[SO_4^{--}]_{\text{intérieur}}}{[SO_4^{--}]_{\text{extérieur}}}$  est égal au rapport  $\frac{[Cu^{++}]_{\text{extérieur}}}{[Cu^{++}]_{\text{intérieur}}}$ , en raison des signes des charges portées, qui sont opposés. Pour éviter qu'il y ait trop de sulfate résiduel dans la solution finale de Cu(NBB), il faut procéder avec des solutions de sulfate de cuivre très peu concentrées, ce qui oblige à plonger le sac à dialyse dans des bains successifs assez nombreux.

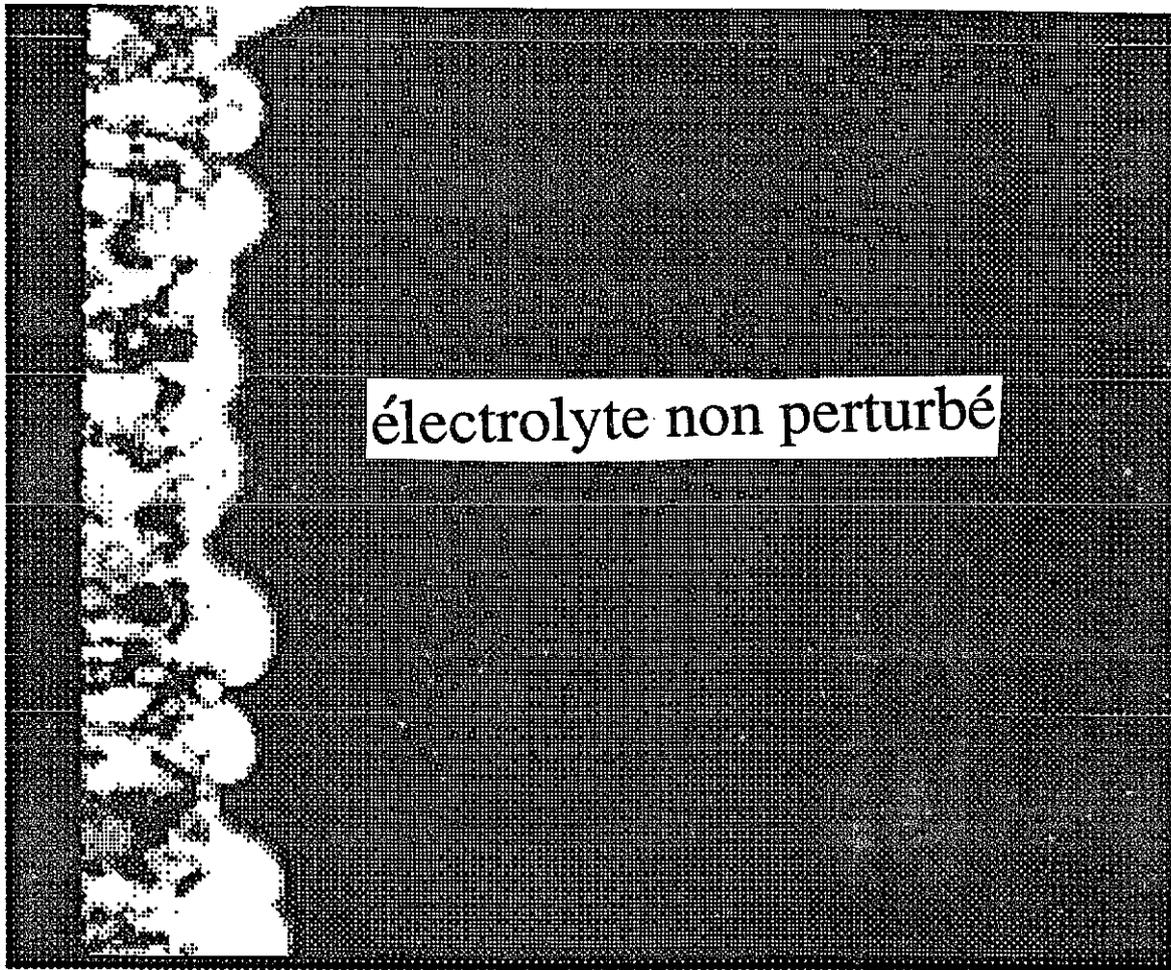
Les expériences effectuées avec le Cu (NBB) sont rigoureusement les mêmes que celles effectuées avec le sulfate de cuivre. Nous formons une cellule en tous points identique à celles que nous avons décrites dans les chapitres précédents, et nous

faisons circuler un courant de quelques milliampères. Cependant, l'anion (organique) utilisé rend la croissance assez "mauvaise", en ce sens que la croissance des branches est inhibée assez rapidement, pour des raisons qui ne sont pas claires, peut-être liées à l'effet Hecker. Cependant, les quatre ou cinq premiers millimètres de croissance ont pu être observés. On ne peut pas totalement exclure le fait que l'anion puisse être décomposé par l'électrolyse, et que les contrastes de coloration que nous avons observés soient liés à une décoloration de l'ion plutôt qu'à un déplacement des ions. Cependant, les observations concordent parfaitement avec celles faites sur les expériences qui seront décrites un peu plus loin, c'est pourquoi nous pensons que les contrastes observés reflètent bien la topographie de la concentration en ions.

Une image de la concentration observée est donnée sur la figure 6.1. Des observations essentielles peuvent être faites.

Tout d'abord, on observe un obscurcissement important du voisinage de l'anode, sur une très faible épaisseur (ce qui n'est pas flagrant sur le cliché, mais qui est plus évident à l'oeil). Ceci corrobore l'existence d'une zone voisine de l'anode où la concentration en anions (et corrélativement, la concentration en cations) augmente. Ensuite, au voisinage du dépôt, le profil de concentration adopte une structure en arches, dont une représentation schématique est donnée figure 6.2. On a observé et compris ainsi pour la première fois comment les ions étaient amenés vers les pointes du dépôt. En effet, les arches constituent des sortes d'entonnoirs, par lesquels s'engouffrent les cations, qui, partant d'une solution uniforme, aboutissent uniquement sur les pointes. Il est à noter également que la zone en arrière du dépôt est parfaitement transparente, signe que la concentration en anions y est absolument négligeable. Ceci était une hypothèse centrale du modèle : l'absence de cations et d'anions en arrière du dépôt. Nous reviendrons plus longuement sur les conséquences très importantes que ces observations entraînent pour la description de la croissance, qui, nous pouvons déjà le dire, va à l'encontre des modèles de type DLA.

CATHODE



dépôt

Profil de concentration en ions, observé en cours de croissance. La zone sombre révèle la présence de l'anion très coloré Naphthol-Blue-Black utilisé. L'ion cuivrique n'est pas visible, mais l'électroneutralité impose que le profil de concentration en cations soit le même que le profil de concentration en anions. Les branches se forment et croissent au pied des arches de concentration qu'on distingue clairement sur cette image digitalisée. Sous les arches, la concentration en sel est quasiment nulle: la croissance y est impossible, quelle que soit la valeur du champ électrique local.

### ➔ VISUALISATION DES ANIONS ET DES CATIONS.

Pour visualiser les gradients de concentration, on peut utiliser des méthodes interférométriques. Il est certain que la présence des ions modifie l'indice de réfraction de la solution, et ces modifications doivent être accessibles par ces méthodes. Notre tâche a été facilitée par l'acquisition d'un microscope NIKON (optiphot 2) utilisable en contraste interférentiel ("Nomarski"). Ce dispositif est inclus dans le microscope, et sert usuellement à reconstituer une impression de relief sur les échantillons étudiés en réflexion, ou à observer des objets transparents, dont les détails ont des indices de réfraction différents. Le "Nomarski" permet ainsi d'observer des fissures, des marches, des creux ou des bosses sur des objets opaques, ou bien des structures transparentes présentes dans une matrice transparente (souvent biologique), mais qui ont un indice différent de celui de la matrice. Dans ce dernier cas, les structures apparaîtront avec un relief fictif.

◇ Le principe du contraste interférentiel est le suivant (figure 6.3) [FRAN] :  
Le faisceau de lumière incidente est divisé en deux par des prismes bi-réfringents situés sur son trajet. Les deux faisceaux émergent du prisme parallèlement, décalés spatialement, de sorte qu'ils n'aboutissent pas, sur l'échantillon, au même point. Les deux faisceaux sont recombinaés dans l'oculaire pour redonner une image unique, superposition des deux faisceaux. L'interférence due à la différence de marche provoque une extinction de la lumière proportionnelle au gradient d'indice. Au premier ordre, le gradient d'indice est proportionnel au gradient de concentration .

Nous avons effectué un certain nombre de croissances sous le microscope, avec un dispositif un peu plus rudimentaire que les dispositifs décrits dans les chapitres précédents. Afin de bénéficier au mieux du contraste interférentiel, nous avons été amené à utiliser des cellules électrochimiques limitées par des plaques en verre très fines. Ces plaques en verre sont en fait des lamelles de microscope usuelles d'épaisseur 0,15mm, permettant de réaliser des cellules de taille 1cmx2,4cm (croissance à partir du plus grand côté). Les électrodes sont découpées dans des feuilles de cuivre de 0,1mm d'épaisseur. Les électrolytes sont les électrolytes habituels, sulfate de cuivre 0,01Mol/l à 1Mol/l. Comme nous souhaitons observer les gradients de concentration dans la solution, il faut que les faisceaux incidents traversent la solution et reviennent dans l'oculaire. Pour cela, la plaque inférieure des cellules est métallisée, de sorte qu'elle fait office de miroir. Les rayons traversent donc

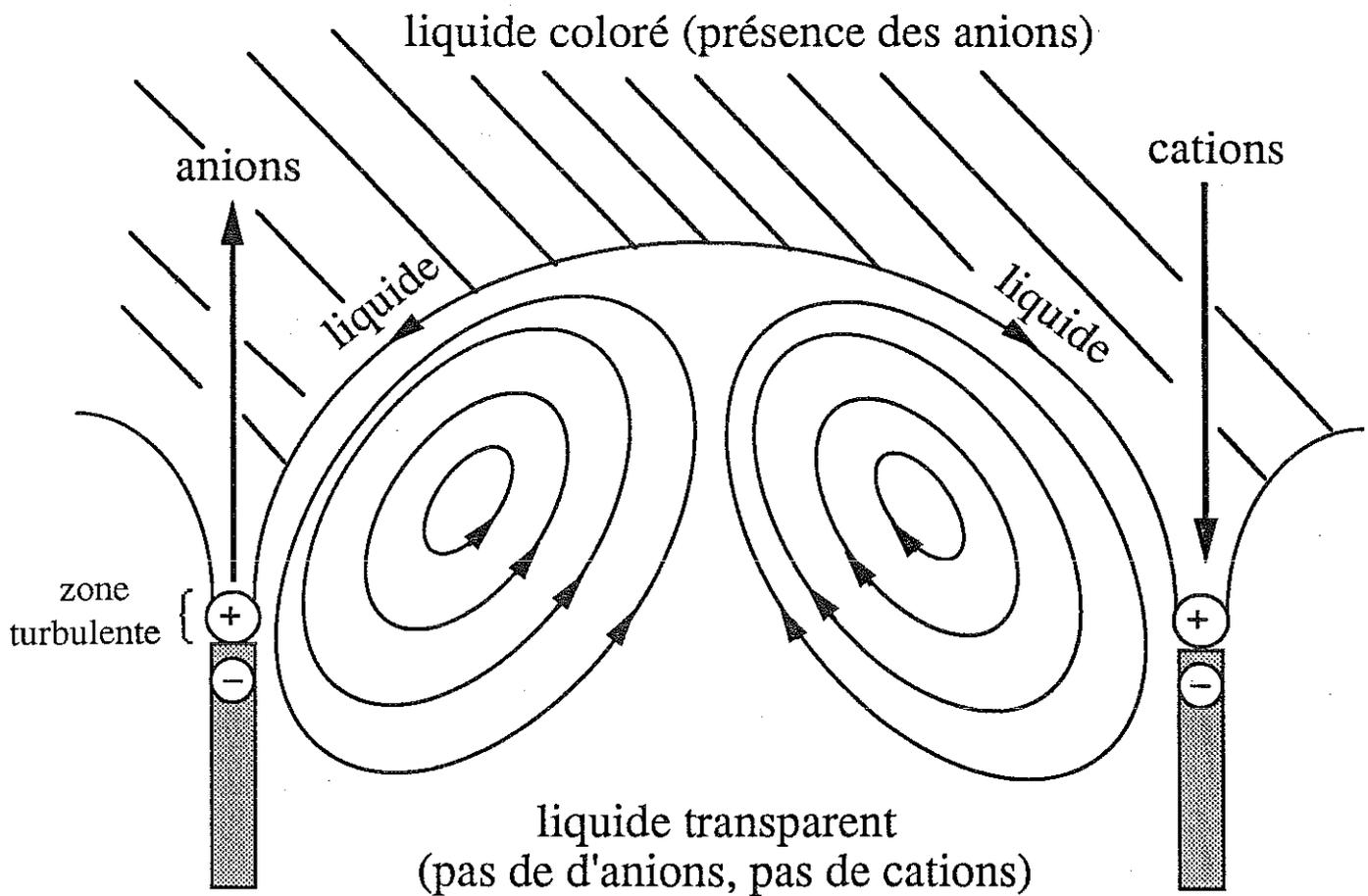


Schéma simplifié du voisinage des pointes. On observe des tourbillons au pied des arches, là où se trouve l'excès de charge positive, et des rouleaux convectifs entre les arches. Le liquide change de coloration en passant au pied des arches. Les anions dérivent à contre-courant, les cations dérivent dans le sens du courant. Pour la commodité de la représentation, nous avons fait figurer le mouvement des cations à droite, et celui des anions à gauche. Il va de soi qu'au pied de chaque arche un flot de cations croise un flot d'anions. Le liquide en mouvement est considérablement accéléré au fur et à mesure qu'il se rapproche de la pointe d'une branche. L'ensemble de ces mouvements se déplace avec le front au fur et à mesure que les branches croissent.

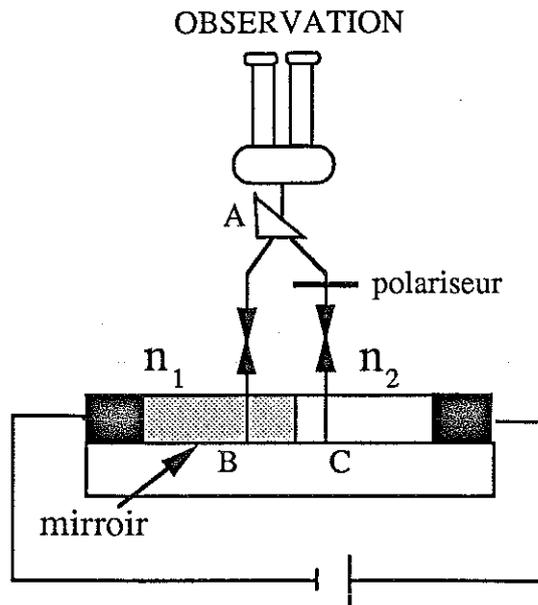
la lame de verre supérieure, puis la solution, puis arrivent sur la lame de verre inférieure, la traversent, sont réfléchis sur la face métallisée de la lame inférieure, et refont le trajet dans l'autre sens vers les oculaires. La solution est donc traversée deux fois, à l'aller et au retour. La cellule formée avec les lamelles de verre et les électrodes est collée sur une plaque de verre, elle-même serrée par les mâchoires du porte-échantillon du microscope. L'alimentation électrique (tension constante) est amenée par des fils soudés sur les électrodes. La croissance est observée sous le microscope, filmée à l'aide de la sortie vidéo, ou bien photographiée à l'aide de la sortie photo.

◇ Remarquons que la qualité du contraste obtenu dépend des milieux transparents traversés. Ici, les faisceaux traversent quatre fois une épaisseur de verre de 0,15mm et deux fois la solution. Des essais de calibration ont montré que la partie du trajet vraiment pénalisante est la traversée de l'électrolyte. Des reliefs observés à travers une cellule vide et une cellule remplie d'électrolyte sont moins nets dans le second cas.

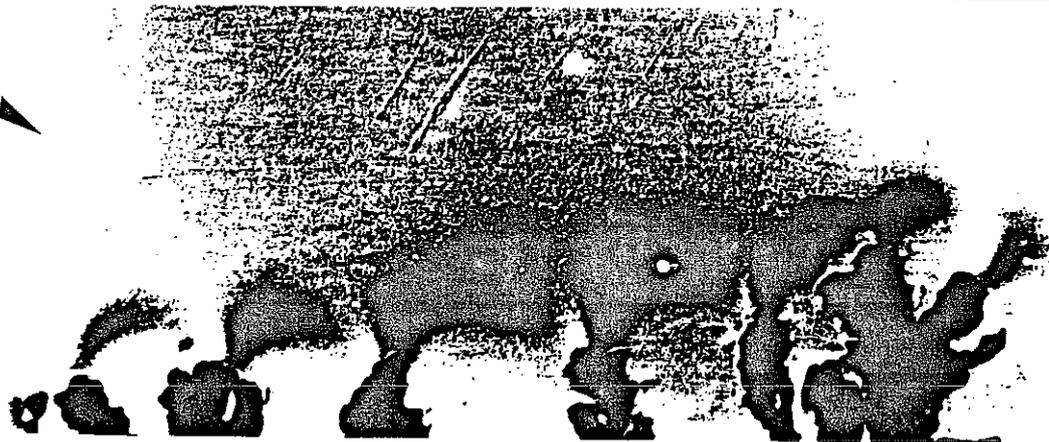
Un cliché typique, obtenu avec des tensions appliquées de 8Volts et une concentration de 0,05Mol/l, est montré sur la figure 6.4. Il faut imaginer que ce cliché donne une image en relief de la concentration. Les zones sombres doivent être vues comme l'ombre du profil de concentration en espèces chimiques, une lumière fictive arrivant avec l'incidence indiquée par la flèche. Les clichés obtenus en contraste interférentiel corroborent les observations faites avec la solution de Cu(NBB). La structure en arches est clairement visible. Les arches avancent et se déforment en solution au fur et à mesure que le dépôt croît.

◇ Michel Rosso a effectué des observations de la croissance dans l'infrarouge, dans le cas de solutions de sulfate de cuivre (bleues). Ces observations directes de la concentration corroborent l'existence d'arches reliant les pointes des branches, et le dépeuplement en ions de l'arrière du front.

C'est à la description des arches, et du lien avec la croissance des branches que nous consacrons le paragraphe suivant.



Principe du contraste interférentiel. Le faisceau incident est séparé en deux par un prisme biréfringent A. Le faisceau ordinaire AB et le faisceau extraordinaire AC ne traversent pas l'échantillon au même endroit. L'indice est  $n_1$  dans la zone traversée par AB et  $n_2$  dans la zone traversée par AC. Cette différence d'indice induit une différence de trajet optique, d'où le contraste interférentiel au moment de la reconstruction d'un faisceau unique. (NB: Les deux faisceaux se réfléchissent sur le miroir). La taille de la cellule a été très exagérée.



Exemple d'image obtenue (sulfate de cuivre 0,05Mol/l, 8V appliqués, cellule 1cmx2,5cmx0,1mm) . Les arches de concentration sont très nettement visibles. On voit une ombre qui reconstitue un relief fictif. L'orientation de l'éclairage fictif est donné par la flèche.

## VI.2 DESCRIPTION DU VOISINAGE DES POINTES.

Au vu des expériences que nous venons de décrire, il est clair que le voisinage des pointes présente des caractéristiques inattendues, non prédites par le modèle de J.-N. Chazalviel. Le front mérite donc une description détaillée, qui ne reposera pas ici sur des considérations théoriques, mais uniquement sur un ensemble d'observations qui, mises bout à bout, permettent de se faire une vision simplifiée du voisinage des pointes. Un modèle théorique (qui n'épuise pas tout le sujet) sera proposé plus loin.

### ⇒ MOUVEMENTS ELECTROCONVECTIFS.

L'électrolyte situé dans le voisinage des pointes est positivement chargé et soumis à un champ électrique très intense, de l'ordre de  $1V/10\mu$  soit  $10^3V/cm$ . Le liquide est donc susceptible de se mettre en mouvement, sous l'effet de l'électro-convection (nous reverrons cela dans la partie théorique). Ces mouvements électro-convectifs ont été observés sous microscope (figure 6.5). Ces rouleaux tournent autour des pointes à la manière schématisée sur la figure 6.2. Un point essentiel est que le liquide est neutre partout sauf aux pointes. La force motrice ne s'exerce donc que lorsque le liquide passe aux pointes. Ceci est à opposer par exemple au cas de la convection d'origine gravitationnelle dans l'expérience de Rayleigh-Besnard, dans laquelle la force qui met en mouvement le fluide s'applique en **tout point** du liquide; cela est aussi radicalement différent des expériences sur l'effet Marangoni, où les différences de tension superficielle sont responsables de rouleaux en surface. Autre point essentiel, ces rouleaux convectifs ne sont pas statiques, puisque leurs "points d'appui", les pointes des branches, avancent en solution. Sur la figure 6.5, où plusieurs clichés ont été pris à des instants successifs, on voit que la particule a migré avec le rouleau convectif tandis que les branches croissaient. Les images en surimpression montrent la croissance des branches, par rapport à des expériences de type Rayleigh-Besnard cet effet de translation des rouleaux est une complication supplémentaire.



Une branche est filmée en cours de croissance, plusieurs images, à des instants successifs sont digitalisées et superposées. Une petite particule s'est détachée de la branche, et a dérivé dans le liquide, emportée par les mouvements convectifs. On voit ainsi qu'un rouleau convectif est attaché à la pointe qui croît. Bien que cela n'apparaisse pas clairement sur le cliché, la particule a quitté la branche vers le bas, tangentiellement.

## ➔ EVOLUTION DES ARCHES.

Les arches qui marquent la limite entre la zone concentrée en sel et la zone dépeuplée avancent en solution avec la pointe des branches. Deux vortex se forment sous les arches (figure 6.2). Les sens de rotation sont alternés, le liquide étant toujours rentrant à la pointe. Au pied des arches, la vitesse du liquide est maximale, et l'agitation des pointes très intense. Le liquide change de couleur en passant à cet endroit, parce que les cations se déposent et que les anions s'en vont vers l'avant, *en remontant le courant*. En arrière des branches et dans les vortex, le liquide est transparent, signe qu'il ne contient plus d'ions, ni sulfate ni cuivre.

On peut mettre en évidence trois mécanismes d'apparition et de disparition des arches, qui mettent tous trois en cause les pointes.

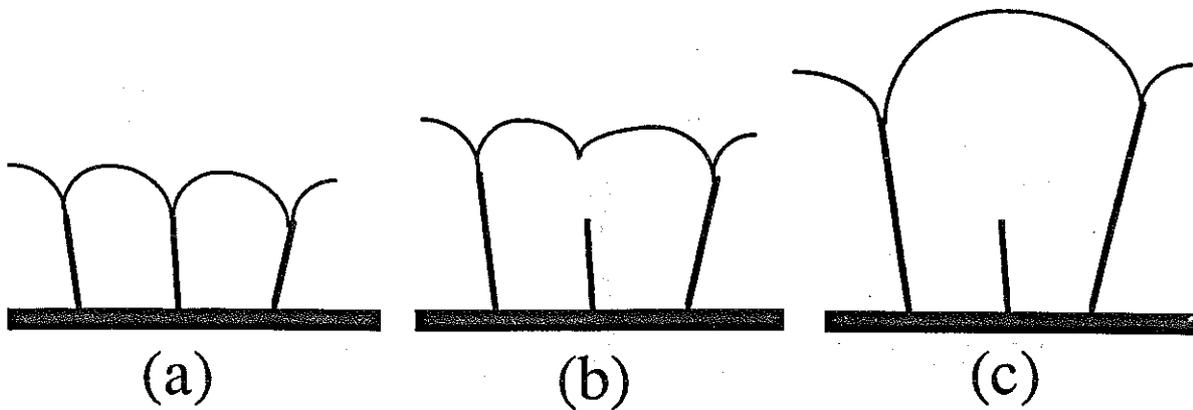
-Un pied d'une arche peut se décrocher de la pointe qui lui fait vis à vis. La croissance cesse alors sur cette pointe, et la branche est "morte". Le pied de l'arche se résorbe alors peu à peu (figure 6.6).

-Deux branches peuvent se rapprocher l'une de l'autre, jusqu'à ce que l'arche qui les relie disparaisse : l'une des branches continue seule à croître, l'autre est "morte" (figures 6.7) .

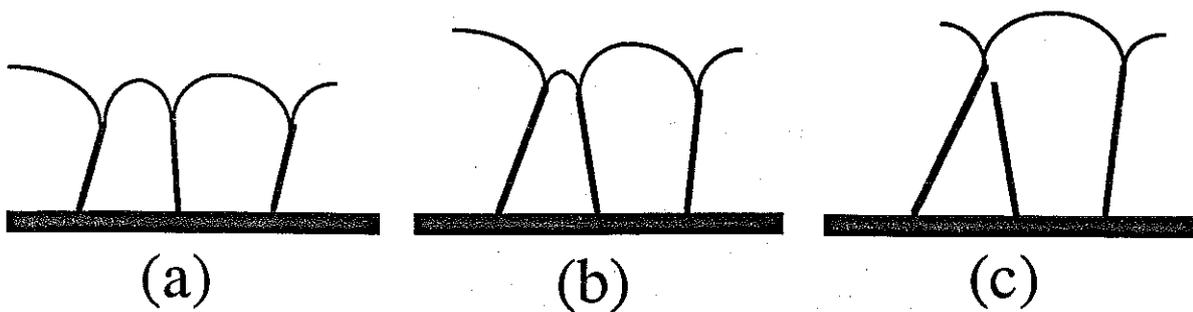
-Un pied d'arche peut se scinder en deux pieds reliés par une arche : c'est le "tip-splitting", deux branches reliées par une arche croissent alors en solution (figure 6.8).

Ce sont là les seuls mécanismes que nous ayons pu observer et identifier clairement. Il peut se produire également des événements qui ne relèvent pas de mécanismes bien définis : parfois, une branche projetée en avant dans la solution peut maintenir un contact avec le dépôt, et sa croissance continue, en écrantant éventuellement les branches du voisinage, d'autre fois, une branche casse et est entraînée par le liquide sur le côté, où elle meurt.

6.6



Ecrantage d'une branche: l'arche par laquelle arrive la matière se décroche de la pointe (ici la pointe centrale). La branche meurt. Une arche de plus grande envergure se forme entre les deux branches qui l'emportent.

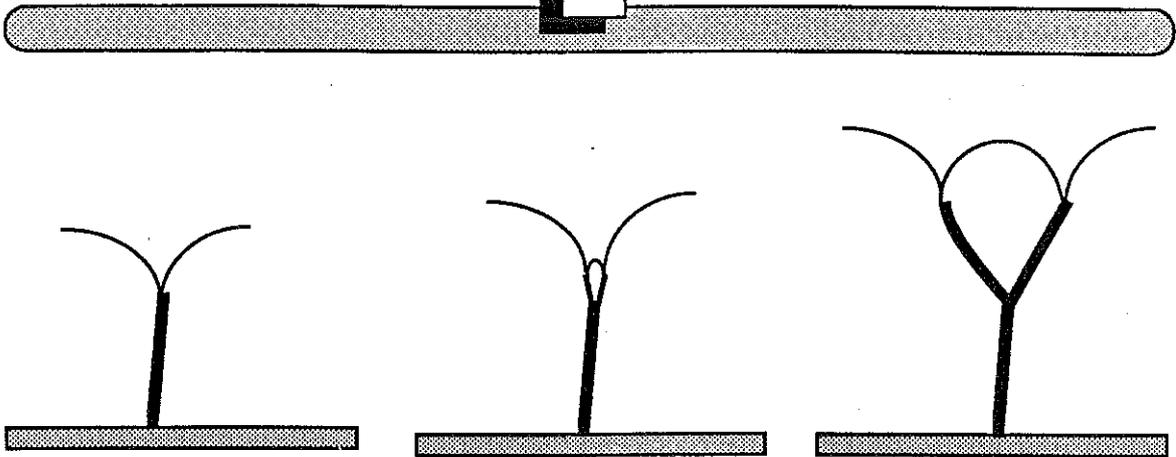


Ecrantage d'une branche par convergence: deux branches convergent l'une vers l'autre. Au point de convergence, l'une l'emporte sur l'autre.

6.7



6.8



Les images successives montrent comment une pointe se sépare en deux, donnant ainsi naissance à deux branches. Deux vortex contra-rotatifs apparaissent entre les deux branches nouvellement créées. Le mécanisme décrit schématiquement ici n'a, on le comprend, rien à voir avec la structuration de l'amas de DLA.



Observation du dépôt sous la loupe binoculaire, grossissement x64. La structure du dépôt aux échelles inférieures à l'épaisseur de la cellule est très compliquée.

6.9

### VI.3 DLA CADUQUE.

Ce qui dans cette description est d'une nature franchement différente de la formation des branches dans le cas de la DLA, c'est la manière dont la matière arrive sur les pointes. Dans les simulations de type DLA, les branches poussent aux pointes, mais, en théorie, la probabilité de croissance en arrière des pointes les plus avancées n'est pas rigoureusement nulle. Sur la figure 1.3 que nous avons montrée dans le chapitre introductif, une branche assez "profonde" avait cru de un monomère, cela est certes négligeable, mais cela est possible. Les simulations numériques les plus récentes [ME89][MAN90][EV90] montrent que la probabilité de croissance n'est nulle part égale à zéro, et d'un type peut-être "multi-fractal" [FRI84]. Dans la description que nous donnons ici de la croissance des dépôts électrolytiques, la probabilité de croissance en arrière des branches est rigoureusement nulle, parce qu'il n'y a pas de matière du tout dans le voisinage de ces branches. Les rouleaux convectifs, en amenant la matière sur les pointes, établissent un barrage qui empêche les particules de pénétrer au fond de la structure. Par conséquent, quelle que soit la valeur du champ électrique sur une pointe qui n'est pas située au pied d'une arche, la croissance y est impossible. Contrairement à une idée largement répandue, le courant ne circule pas à travers toute l'interface métal/électrolyte avec une intensité plus ou moins grande fonction du champ local, mais seulement aux pointes qui sont au pied d'une arche. En particulier, des mesures d'impédance (dont on pense qu'elles explorent toute la structure de l'amas) en cours de croissance doivent absolument tenir compte de cette observation, sous peine d'erreur. En outre, la contribution des parties écrantées de la structure au bruit observé (éventuellement) dans la chute de potentiel au cours de la croissance est sans doute négligeable, les parties actives de la structure se situant au voisinage des pointes, là où se trouvent les rouleaux.

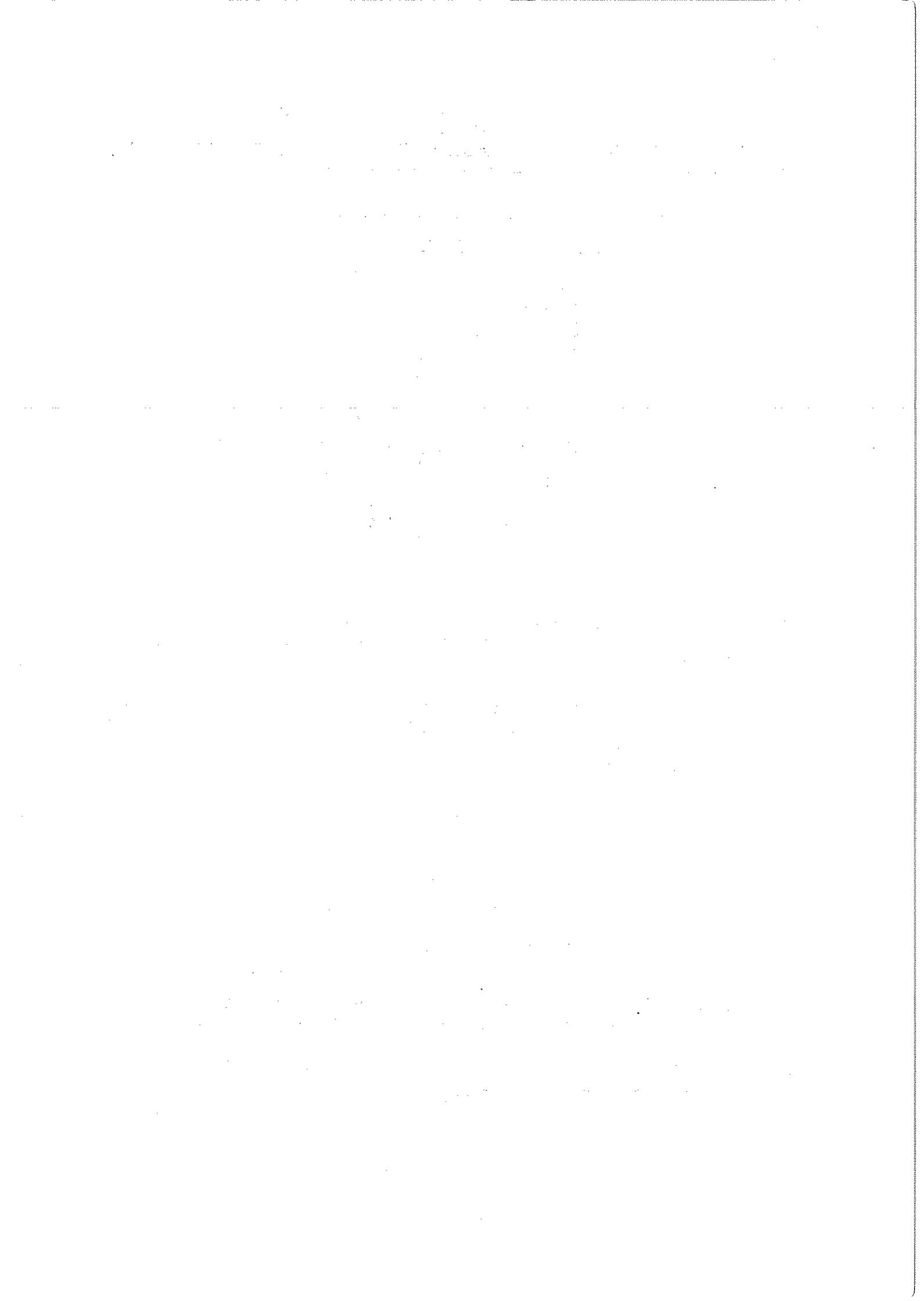
Cependant, la croissance telle que nous l'avons décrite ci-dessus partage avec la DLA deux aspects essentiels : la croissance n'a lieu, en pratique, qu'aux pointes, et les structures profondes sont gelées. Peut-être ces points communs suffisent-ils à rendre les branches similaires à des amas de DLA, dans la limite des faibles vitesses de croissance. Notons que nous avons observé la structure en arches et les vortex pour des valeurs de la tension appliquée parfois inférieures à 1 Volt, dans la géométrie 2,4cmx1cmx0,1mm.

La description de la croissance que nous venons de donner est qualitativement identique dans le cas des croissances denses et dans le cas des croissances "fractales". La différence est de degré, plutôt que de nature. Les arches sont seulement plus ou moins larges (plus larges dans le cas "fractal"), et plus ou moins nettes (gradient de concentration très abrupt dans le cas des croissances très rapides - tensions appliquées de l'ordre de 10Volts). Dans le cas d'aiguilles de zinc qui croissent plus rapidement suivant les axes cristallographiques, nous avons observé de structures en arche très petites, reliant, sur une même dendrite, les extrémités voisines des branches latérales. De petits rouleaux sont clairement visibles, mais ils sont beaucoup plus petits que dans le cas du cuivre. Nous pensons que dans ce cas la croissance est radicalement différente (dans un autre contexte, Françoise Argoul souligne également que la croissance dendritique d'aiguilles de zinc est sans doute différente de la croissance rugueuse d'amas de cuivre. Voir aussi, D. Barkey [BA91]).

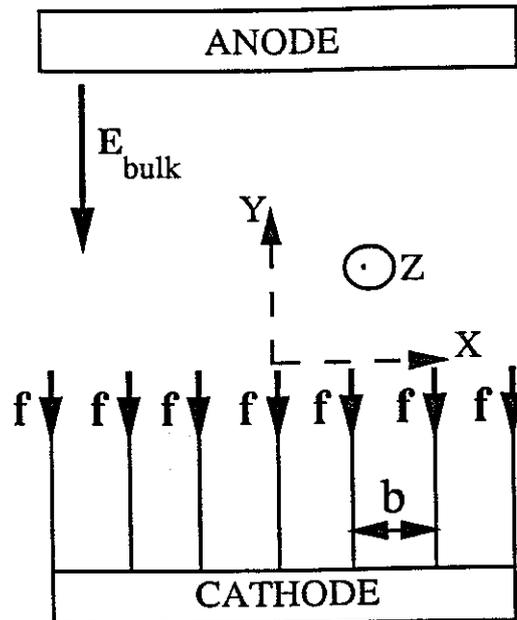
◇ La question de savoir si les arches sont à l'origine de l'existence des branches, ou l'inverse, semble cruciale. Ce qu'on peut dire, c'est que des tourbillons et des petites arches se forment sur la cathode avant qu'on puisse distinguer des branches. Ceci semblerait indiquer que les arches provoquent la croissance des branches. Au-delà, une fois que les branches existent, il est difficile de se prononcer.

◇ Aspects tri-dimensionnels.

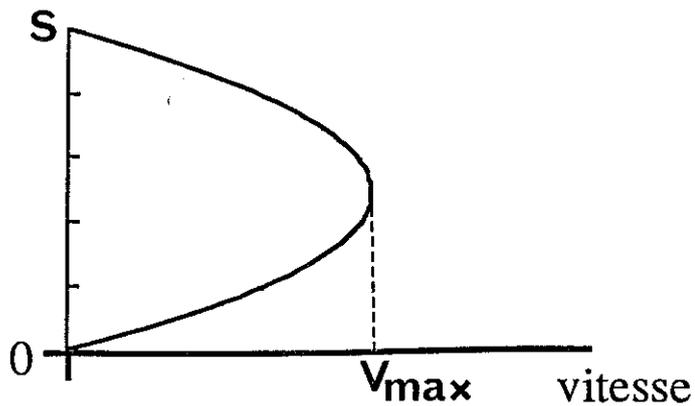
En nous intéressant au voisinage des pointes, nous nous penchons ipso facto sur une zone de faible extension, dans la direction de la croissance. Si on souhaite explorer une zone d'une taille caractéristique de l'ordre de l'écartement entre les plaques, il est clair qu'on doit prendre en compte des effets tridimensionnels. Ce point sera évoqué dans un autre contexte au chapitre VII. Cependant, il faut insister déjà sur le fait que les filaments, à l'échelle de l'écartement entre les plaques, sont des sortes d'échevaux de microdendrites dont la photographie figure 6.9, prise dans un domaine intermédiaire entre le domaine rugueux et le domaine cristallin, donne une idée assez claire. A cette échelle, la structure n'est certes pas filamentaire! Nous allons un peu plus loin nous intéresser aux mouvements du liquide, nous étudierons la possibilité de mouvements dans le plan (convection plane bidimensionnelle), et négligerons la possibilité de mouvements convectifs perpendiculaires, qui semblent en l'état actuel des choses inaccessibles à la théorie. La théorie que nous allons maintenant présenter ne s'applique donc pas au voisinage immédiat des branches.



6.10



Position du problème simplifié: un peigne croît en solution. A chaque pointe, une force ponctuelle  $f$  agit sur le liquide. Loin devant et loin en arrière du peigne le liquide est stationnaire (dans le repère du laboratoire).



L'écoulement de Poiseuille est caractérisé par un profil parabolique de vitesses. La viscosité impose que la vitesse du fluide est nulle sur les deux plaques de verre, situées en  $z=0$  et  $z=s$ .

6.11

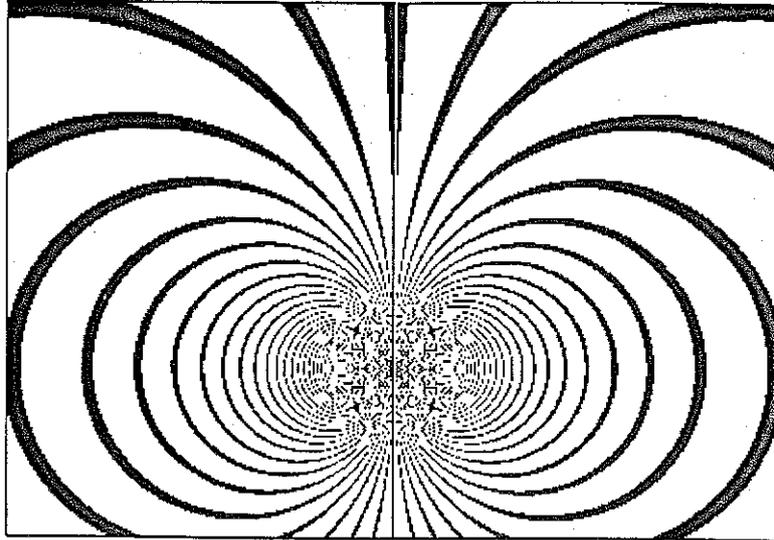
## VI.4 THEORIE DE L'ELECTRO-CONVECTION AUTOUR DES DEPOTS. STRUCTURE DU CHAMP ET DES PROFILS DE CONCENTRATION.

→ Les profils de concentration que nous avons décrits précédemment (en arches) ne sont pas prédits par le modèle de J.-N. Chazalviel. La raison en est que ce modèle néglige les effets électro-convectifs. Nous proposons ici un modèle (relativement) simple qui rend compte dans ses grandes lignes du voisinage des pointes. Ce modèle résout le problème de l'écoulement, autour d'un peigne, d'un liquide neutre sur lequel s'exerce une force ponctuelle, lorsqu'il passe au voisinage des pointes. La solution de ce problème hydrodynamique est obtenue indépendamment du problème électrochimique. Ensuite, des considérations topologiques nous conduiront à la solution du problème complet électrochimique-électro-convectif. Une image simple du voisinage des pointes sera dégagée, qui concorde avec les observations.

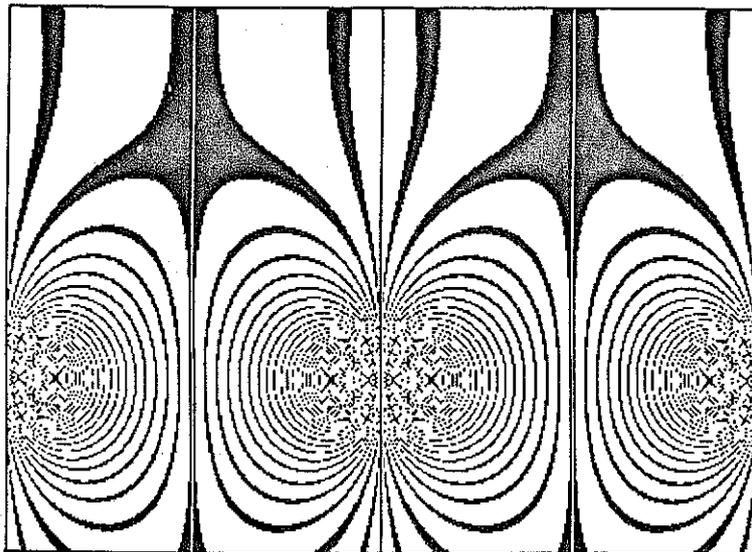
### ⇒ POSITION DU PROBLEME

Nous allons considérer une situation simplifiée (Figure 6.10), qui permet de faire un calcul **analytique**, dans le régime **stationnaire**. Tout d'abord, nous modélisons le dépôt par un peigne de dents régulièrement espacées, avec un intervalle  $b$  entre chaque dent. Ce peigne baigne dans un électrolyte confiné dans une cellule (pratiquement) bidimensionnelle, d'épaisseur  $s$ . Nous supposons qu'une charge positive identique  $Q$  (à ne pas confondre avec la charge faradique du dépôt utilisée comme intermédiaire de calcul dans l'effet Hecker) est présente dans le voisinage de chaque pointe, et que cette charge n'est pas entraînée par le liquide. En première approximation, cette charge peut être supposée ponctuelle. En effet, la charge a une extension spatiale de l'ordre de  $1-10\mu$ , or dans l'approximation bi-dimensionnelle, nous nous restreignons au cas de dents espacées d'une distance  $b$  assez grande devant l'épaisseur d'électrolyte; nous avons donc  $b \gg s$ , et  $s \sim 200\mu$  la charge est donc raisonnablement ponctuelle. Nous supposons également qu'en régime stationnaire, un champ électrique constant règne au voisinage de chaque pointe, là où se trouve la charge, et que ce champ est suffisamment intense pour mettre en route l'instabilité hydrodynamique. Une approximation supplémentaire est nécessaire : c'est que les branches ne s'opposent pas à l'écoulement. C'est là peut-être la simplification la plus radicale du problème. Elle repose sur l'observation que le dépôt est, à l'échelle de la branche, un amas de petites dendrites à travers lequel l'eau peut s'écouler.

6.12



Lignes de courant créées par une force ponctuelle dans un liquide confiné entre deux plaques



Lignes de courant créées par un peigne de forces de Dirac statiques (pour le calcul, seules quatre dents ont été considérées).

6.13

La situation simplifiée que nous considérons symbolise donc le voisinage de la pointe en régime stationnaire: écoulement plan, branche filiforme, charge ponctuelle, branche idéalement perméable sont les ingrédients de cette simplification.

L'équation de départ est l'équation de Navier-Stokes [LL84][, pour un fluide soumis à une force ponctuelle que nous notons  $\mathbf{f}$  [rappelons que cette force, contrairement aux mouvements convectifs d'origine gravitationnelle, n'est pas une force de volume].

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = - \frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\nu}{\rho} \Delta \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \mathbf{f}$$

( $\mathbf{v}$  est la vitesse du fluide,  $P$  la pression,  $\nu$  la viscosité,  $\rho$  la masse volumique)

Pour des questions de commodité, nous notons les vecteurs en caractères gras, et les opérateurs vectoriels avec une flèche.

Nous nous plaçons dans l'approximation des écoulements lents, avec des nombres de Reynolds ( $\rho \nu b / \nu$ , où  $b$ , écartement entre les dents, est aussi la taille caractéristique de l'écoulement) faibles. Dans ces conditions, on sait qu'on peut négliger le terme advectif  $\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$ . Il reste donc :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = - \frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\nu}{\rho} \Delta \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \mathbf{f}$$

Nous prenons maintenant le rotationnel de cette expression, afin d'éliminer la pression ("rotgrad=0"). On obtient alors :

$$\frac{\partial \overrightarrow{\text{rot}} \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{\nu}{\rho} \Delta \overrightarrow{\text{rot}} \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{rot}} \mathbf{f}$$

En régime stationnaire, il ne reste que:

$$\nu \Delta \overrightarrow{\text{rot}} \mathbf{v}(x,y) = - \overrightarrow{\text{rot}} \mathbf{f}$$

A priori, la vitesse est une fonction  $\mathbf{v}(x,y,z)$ , cependant, comme la cellule est très mince, nous pouvons nous placer dans le cadre des écoulements de Poiseuille, et supposer que le profil de vitesse suivant la section perpendiculaire aux parois de la cellule est un profil parabolique. Dans l'écoulement de Poiseuille, la viscosité impose que la vitesse soit nulle sur les parois, et maximale à mi-distance des deux parois, de

sorte que le profil de vitesse est :

$$v(x,y,z) = \frac{6}{s^2} z(s-z) \langle v \rangle(x,y)$$

Dans cette expression  $\langle v \rangle$  désigne la vitesse moyenne du liquide, moyenne prise le long de la section (voir figure 6.11). Nous notons  $g(z) = (6/s^2) z(s-z)$

Le Laplacien de  $v$  se décompose alors en:

$$\begin{pmatrix} \Delta v_x \\ \Delta v_y \\ \Delta v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(z)\Delta_z \langle v \rangle_x + \langle v \rangle_x \frac{\partial^2 g(z)}{\partial z^2} \\ g(z)\Delta_z \langle v \rangle_y + \langle v \rangle_y \frac{\partial^2 g(z)}{\partial z^2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Le Laplacien de la vitesse s'écrit donc:

$$\Delta v(x,y,z) = g(z)\Delta_z \langle v \rangle + \langle v \rangle \frac{\partial^2 g(z)}{\partial z^2}$$

Dans cette expression, le premier terme est d'ordre  $g(z)v/b^2$  tandis que le second est d'ordre  $g(z)v/s^2$  (ce qui traduit simplement que les variations suivant Oz sont plus fortes que les variations dans le plan). Le premier terme est donc certainement très petit par rapport au second, nous le négligerons dans la suite. Nous laissons tomber les crochets, et ne nous intéressons plus qu'à la vitesse moyennée le long de Oz. Il reste donc :

$$\Delta v(x,y,z) \approx -\frac{12}{s^2} v(x,y)$$

Le flot bidimensionnel moyen satisfait donc, en revenant à l'équation de Navier-Stokes simplifiée :

$$\vec{v} \text{rot} v(x,y) = \frac{s^2}{12} \text{rot} f$$

L'écoulement étant incompressible et bidimensionnel, il existe une fonction  $\Psi$  appelée fonction de courant, telle que  $v_x = \partial \Psi / \partial y$  et  $v_y = -\partial \Psi / \partial x$ . Si on introduit le vecteur  $\Psi(0,0, \Psi_z(x,y))$ , on a simplement  $v = \text{rot} \Psi$ . La fonction de courant satisfait donc à :

$$\Delta\Psi = -\frac{s^2}{12\nu}\overrightarrow{\text{rot}}f$$

Cette équation est l'équation centrale du calcul. Elle va permettre de déterminer une topologie des lignes de courant dans le voisinage de la pointe, pour une force électrique agissant sur le liquide donnée.

⇒ CAS D'UNE BRANCHE UNIQUE DANS UN MILIEU INFINI.

La force qui s'exerce à la pointe est ponctuelle, dirigée parallèlement à la pointe, en sens opposé, d'intensité  $f$ . On peut représenter cette force par un "vecteur de Dirac"  $-f\delta(0,0)\mathbf{j}$ . L'origine du repère est placée à la pointe, le vecteur  $\mathbf{j}$  est le vecteur unitaire porté par la branche, orienté dans le sens de la branche. On doit donc intégrer l'équation :

$$\Delta\Psi = \frac{s^2}{12\nu} f \overrightarrow{\text{rot}}\delta(0,0)\mathbf{j}$$

Cette équation doit être prise au sens des distributions. (NB, le changement de signe est dû à l'orientation de la force, en sens opposé à celui de la branche).

$\Psi$  n'ayant qu'une coordonnée non nulle,  $\Psi$ , il reste en fait:

$$\Delta\Psi = \frac{s^2}{12\nu} f \partial_x \delta(0,0)$$

dans cette équation  $\partial_x$  désigne la dérivée par rapport à  $x$ .

La solution générale, à deux dimensions, de l'équation :

$$\Delta\Omega = \delta(0,0)$$

(équation de Laplace de l'électrostatique)

est :

$$\Omega = \frac{1}{2\pi} \log r$$

(où, avec des notations évidentes,  $r$  est le rayon vecteur au point considéré).

La solution de l'équation qui nous occupe s'obtient en dérivant cette expression par rapport à  $x$ , on obtient finalement pour  $\Psi$  :

$$\Psi = \frac{1}{2\pi} \frac{s^2}{12\nu} f \frac{x}{r^2}$$

Pour trouver l'expression de la vitesse, on peut retourner à l'expression de  $v_x$  et  $v_y$  en fonction des dérivées de  $\Psi$ . Cependant, comme les lignes de courant sont les "équipotentiels"  $\Psi = \text{cte}$ , nous nous contenterons de représenter l'allure du flot sur la figure 6.12. Les lignes de courant sont rigoureusement identiques aux lignes de champ d'une ligne de dipôles magnétiques placés à la pointe, le long d'une droite perpendiculaire au plan  $xOy$ .

Notons que le liquide, dans le cas discuté, ici n'est pas limité par le bord de la cellule, et qu'il part à l'infini le long des boucles. La conservation du flux impose l'existence d'une singularité à la pointe, où la vitesse est en théorie infinie.

#### ➡ CAS DE PLUSIEURS BRANCHES

Nous étudions maintenant le mouvement du liquide autour d'un peigne de dents parallèles, à l'extrémité desquelles une force électrique ponctuelle met le liquide en mouvement. Dans ce cas, tous les calculs sont identiques, jusqu'à l'équation :

$$\Delta\Psi = -\frac{s^2}{12\nu} \text{rot} \vec{f}$$

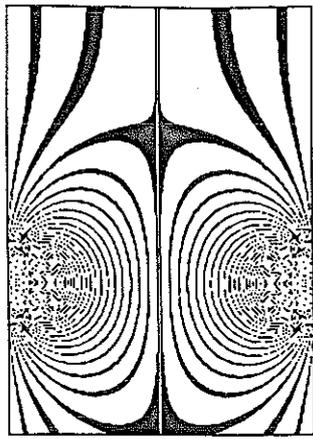
C'est l'expression de  $f$  qu'il faut modifier, puisqu'il s'agit maintenant d'une ensemble de forces ponctuelles situées en  $(0,0)$ ,  $(b,0)$ ,  $(2b,0)$ ,.....  $(Nb,0)$ ,.....  $(-b,0)$ ,.....  $(-Nb,0)$ ..., et dirigées suivant  $Oy$ .

Le potentiel  $\Psi$  va maintenant s'écrire :

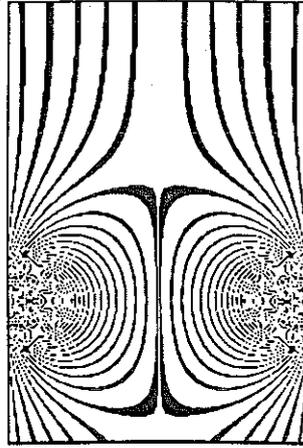
$$\Psi = \frac{1}{2\pi} \frac{s^2}{12\nu} f \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \frac{x - kb}{r_k^2}$$

où  $r_k$  est le rayon vecteur relatif à la pointe  $k$ .

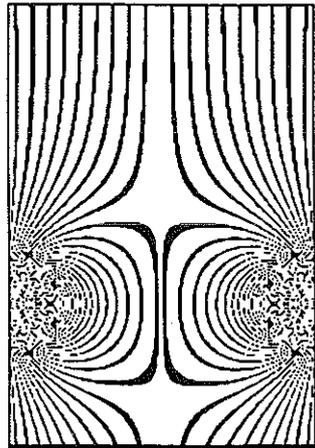
La configuration pour les lignes de courant est représentée sur la figure 6.13.



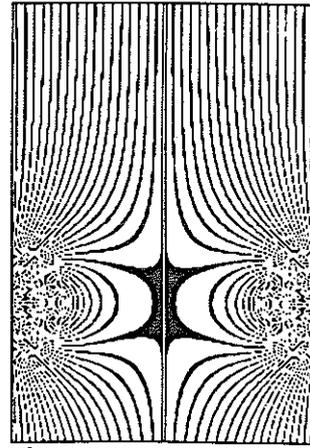
a



b



c



d

Lignes du flot autour du peigne pour quatre valeurs du rapport :  $\frac{b^2 v_a}{2\pi \frac{s^2}{12v} f}$

qui mesure le rapport entre la vitesse due à la translation seulement, et la vitesse due à la force électrique. En a : 1; en b : 2; en c : 4; en d : 8. Dans tous les cas, le flot est symétrique, le liquide arrive par le haut et repart vers le bas.

→ REPERE LIE AUX POINTES.

Le problème que nous avons résolu ci-dessus n'est pas exactement le problème réel, car dans le problème réel, les branches avancent à une vitesse  $v_a$ , dont nous avons montré théoriquement et expérimentalement qu'elle est égale à la vitesse à laquelle les anions se retirent. Le problème résolu ci-dessus correspond à des branches qui ne croissent pas au cours du temps. Nous résolvons maintenant le problème "réel" dans le repère mobile lié aux pointes des branches en soustrayant au flot la vitesse de croissance  $v_a$ , qui est colinéaire à Oy, dirigée vers la cathode (dans le repère des pointes les pointes sont statiques, et le liquide s'écoule vers l'arrière). Retrancher une vitesse constante modifie le potentiel  $\Psi$  d'une manière simple: il faut ajouter à  $\Psi$  la quantité  $v_a x$ :

$$\Psi = v_a x + \frac{1}{2\pi} \frac{s^2}{12\nu} f \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \frac{x - kb}{r_k^2}$$

Nous avons tracé sur la figure 6.14 les lignes de courant (courbes  $\Psi = \text{cte}$ ) pour différentes valeurs de  $v_a$ . A ce stade, nous disposons d'une représentation raisonnable du flot autour des pointes, pour une valeur donnée de l'intensité de la force aux pointes. Cette solution est une solution exacte, moyennant certaines approximations (faibles Reynolds, écoulement de Poiseuille...) d'un problème précis (action d'une rangée de forces de Dirac sur un liquide confiné entre deux plaques). Nous devons maintenant voir si cette solution rend compte des observations expérimentales. Nous allons également mettre en lumière les points délicats qui distinguent le problème réel.



➔ **EXISTENCE DES ROULEAUX CONVECTIFS.**

L'existence des rouleaux convectifs est démontrée, par exemple, par la figure 6.5 où on observe la trajectoire d'une particule dans le flot (image reconstituée à partir d'un film vidéo). La similitude entre les rouleaux théoriques et les rouleaux réels est renforcée par les observations suivantes.

Comme nous l'avons dit à plusieurs reprises, la zone de pointes est extrêmement agitée, la vitesse du liquide est très grande dans cette zone conformément au modèle qui prévoit une vitesse infinie (nous discuterons cette difficulté plus loin). En outre, la particule, observée sur écran de télévision, quitte la branche vers le bas, de manière tangentielle, ce qui est en accord avec la forme des rouleaux théoriques. Enfin, la particule est décélérée en s'éloignant de la branche et accélérée en y revenant, ce dont le modèle rend également compte. Nous avons également observé (par hasard) des particules dont la trajectoire épousait exactement le contour de l'arche. Une comparaison quantitative des rouleaux théoriques et des rouleaux expérimentaux est sans doute possible. Nous n'avons pas réalisé d'expérience permettant de voir les rouleaux dans toute leur extension, et permettant cette comparaison. Elle sera entreprise dans un futur proche.

➔ **EXISTENCE DE L'ARCHE.**

L'existence d'une arche délimitant la zone où il y a des ions (des deux espèces) et la zone où l'eau est pour ainsi dire pure est l'aspect le plus frappant du voisinage des pointes. Montrons que notre modèle théorique prédit l'existence d'une arche, en régime stationnaire. Nous allons supposer dans ce qui suit que la diffusion peut être négligée. Nous verrons que cette approximation est presque partout justifiée.

En régime stationnaire, les anions ne contribuent pas au processus électrochimique, ils doivent donc être statiques, **dans le repère des pointes** (dans le repère du laboratoire, les anions contribuent au processus électrochimique en fixant la vitesse d'avancée du front). Or les anions sont entraînés par deux mouvements en sens inverses : le flot, et la dérive dans le champ électrique. Pour que les anions soient statiques, il est donc nécessaire que l'effet du champ s'oppose exactement au mouvement du fluide **dans le repère des pointes**. Ceci impose que le champ électrique vérifie, partout où il y a des anions :

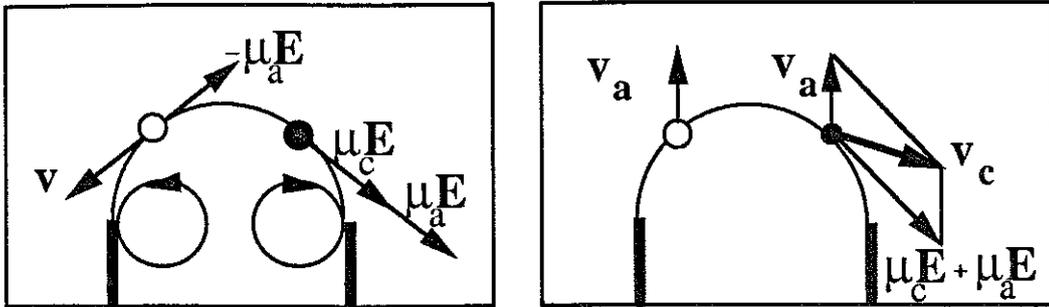
$$\mu_a \mathbf{E} = \mathbf{v}$$

dans cette même zone, la vitesse des cations sera donnée par :

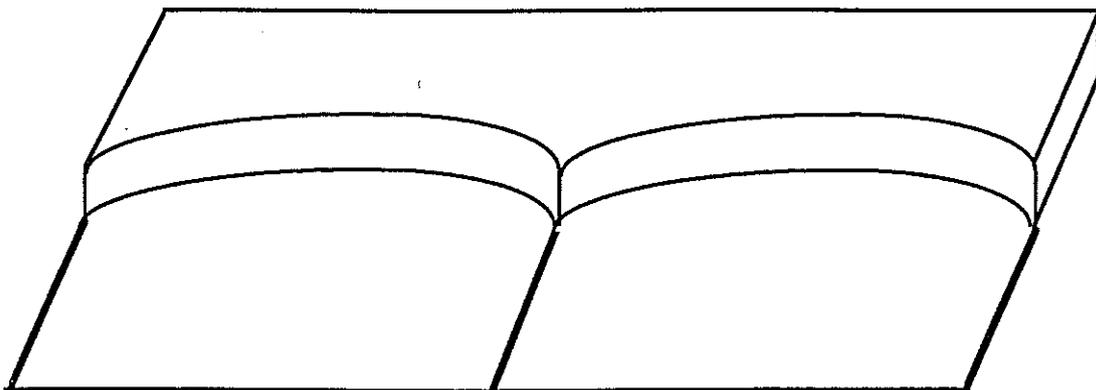
$$v_c = \mu_c E + v = (\mu_c + \mu_a) E$$

Dans la zone où il n'y a ni cations ni anions, la forme du champ importe peu. La frontière entre la zone où il y a des ions et la zone où il n'y en a pas appartient aux deux zones. Le long de cette frontière, le champ est colinéaire à la vitesse du fluide. Remarquons que loin en avant des pointes, la solution est uniforme. D'autre part, la zone où il y a des ions est nécessairement connexe : si elle ne l'était pas, le contour d'une de ses parties serait une ligne de champ bouclant sur elle-même, ce qui n'est pas possible. Enfin, les pointes des branches font partie de la zone où il y a des ions, puisque des cations et des anions s'y trouvent (la charge locale étant supposée ponctuelle, la zone où il existe des ions commence exactement à l'extrémité de la pointe). Regardons maintenant le profil du flot donné sur la figure 6.14. La seule ligne de courant pouvant séparer le plan en deux zones connexes dont une comprend à la fois les pointes du peigne et la zone située loin en avant est la ligne singulière qui sépare le flot en deux régions, la région intérieure aux tourbillons, et la région située en avant des pointes où, dans le repère des pointes, le liquide est pratiquement en translation. Au voisinage de chacune de ces pointes, ces lignes de courant épousent la forme d'un entonnoir dont l'extrémité est la pointe elle-même. Bien entendu, la zone où on trouve des ions est nécessairement celle située en avant des pointes.

La situation prédite par le modèle simplifié est donc la suivante : en avant des pointes, au-delà de la ligne de courant singulière sous laquelle on trouve les tourbillons, les lignes de champ électrique et les lignes de flot sont identiques. Les anions sont statiques et les cations suivent les lignes de courant avec une vitesse égale à  $v_c = (\mu_c + \mu_a) E$  (figure 6.15). Il existe donc une arche qui relie deux pointes consécutives. Cette arche est la frontière immatérielle qui sépare une zone concentrée d'une zone d'eau "pure".



Schémas des mouvements des ions dans le repère des pointes (à gauche) et dans le repère du laboratoire (à droite). Un anion est représenté en blanc et un cation en noir. L'anion est statique dans le repère des pointes. Sa vitesse (nulle) est la somme de la vitesse du flot et de sa vitesse de dérive dans le champ. Un cation a une vitesse égale à  $(\mu_a + \mu_c)E$ . dans le repère du laboratoire, les anions ont tous la même vitesse: celle qu'ils ont loin en avant: à savoir  $\mu_a E$  appliqué



Profil de concentration autour des pointes: une marche de concentration de hauteur C épouse exactement la forme du vortex. A l'intérieur des vortex la concentration est nulle

Nous pouvons maintenant aborder la question du profil de concentration à l'intérieur de l'entonnoir. Cette question se résout très simplement : puisque le flux de liquide est conservé à l'intérieur de l'entonnoir, et puisque le flux de courant électrique (proportionnel au flux de liquide) est également conservé, la conservation du débit de cations impose que la concentration est constante (la conservation du débit n'est pas assurée par un changement de concentration, mais par l'accélération des ions). Comme la concentration est égale à  $C_0$  (la concentration initiale) loin en avant des branches, la concentration en cations est constante dans l'entonnoir. L'électroneutralité de la solution impose que la concentration en anions est aussi égale à  $C_0$ . Le modèle prédit donc l'existence d'une marche de concentration dont la forme est l'arche elle-même (figure 6.16).

Une question se pose immédiatement : comment se peut-il que les lignes de champ soient exactement identiques aux lignes de flot? En effet, les lignes de champ observées entre un peigne et une électrode linéaire n'ont pas du tout cette allure. On est contraint d'invoquer l'existence d'une distribution locale de charges, situées le long de l'arche, de sorte qu'en superposant le champ créé par ces charges et le champ existant entre les pointes et l'anode linéaire (et en tenant compte de la marche de concentration), le champ soit tangent à l'arche. Une distribution spécifique de charges linéaires peut effectivement résoudre ce problème. Le champ créé par cette interface chargée sera perpendiculaire à cette distribution linéaire, et en choisissant convenablement les charges, on peut ramener le champ total le long de l'arche.

L'existence de ces charges n'était pas une hypothèse de départ du modèle. Ces charges modifient-elles radicalement le problème? Sans doute pas, car le champ vu par une charge est beaucoup plus faible que le champ vu à la pointe. Par conséquent, la contribution de ces charges au mouvement du fluide est certainement négligeable, et la solution proposée est alors encore valable.

Notons encore la subtilité suivante : la vitesse du tourbillon est uniquement déterminée par la charge à la pointe, et la conditions aux limites. De même, les lignes de courant sont uniquement déterminées par la distribution de charges et la différence de potentiel peigne/anode. Comment se fait la coïncidence des deux problèmes de sorte que partout  $\mu_a E = v$  ? A l'infini, cette égalité est par hypothèse satisfaite; au voisinage des pointes, il faut que l'intensité de la force qui s'exerce sur le liquide s'ajuste pour que la vitesse du liquide dans l'entonnoir s'oppose exactement à la dérive des anions.

◇ Remarquons tout de même que, indépendamment du modèle choisi, la condition de stationnarité impose que les anions soient statiques. Par conséquent, le fait que les lignes de courant électrique et les lignes de courant du fluide sont les mêmes est incontournable, **quel que soit le type de convection invoqué.**

Dans les tourbillons, nous connaissons la forme du flot. Nous connaissons la concentration : zéro. Il reste à trouver l'allure du champ électrique. Il n'y a pas d'autre source de champ électrique que la différence de potentiel établie entre le peigne et l'anode, et les charges situées le long de l'arche (y compris à la pointe). Le champ vu dans le tourbillon est donc obtenu en superposant ces deux contributions. De toutes façons, la forme exacte importe peu, dans la mesure où il n'y a pas d'ions dans le tourbillon.

Le modèle que nous venons de présenter, et qui en l'état actuel des choses n'est pas complet, rend compte de l'existence des arches, des profils de concentration observés et, à première vue, des mouvements du liquide. Rappelons cependant que nous n'avons pas encore fait d'analyse détaillée du champ de vitesse dans le liquide, faute de trouver un marqueur idéal (qui ne modifie pas, notamment, les conditions électrochimiques de croissance). Ce modèle néglige complètement la diffusion. Cette approximation est justifiée dans la zone de concentration constante égale à  $C_0$ , et *a fortiori* (!), dans la zone où il n'y a pas d'ions. Il reste l'interface, qui dans le modèle présenté, est supposée infiniment raide. C'est là que la diffusion ne peut pas être négligée, et doit jouer un rôle (la vitesse d'un ion en raison de la diffusion seulement est de la forme  $\nabla C/C$ ). On s'attend en fait à ce que l'interface soit un peu étalée par la diffusion. C'est effectivement ce qu'on observe sur le cliché. Mais, mis à part cet effet d'étalement, qualitativement prévisible, le modèle cadre bien avec les observations.

◇ Notons à notre décharge que la structure du front est très compliquée, comme on peut s'en rendre compte sur la figure 6.5, et que les branches ne forment pas un peigne parfait. Cependant, le problème spécifique que nous avons posé dans cette partie théorique est conceptuellement bien posé. Si on imagine par la pensée qu'il existe un peigne et qu'on oblige les ions à se déposer en allongeant, sans les déformer, les dents du peigne, si on imagine encore qu'il existe une charge ponctuelle aux pointes, alors la résolution proposée est presque exacte, et aboutit à l'existence

de charges le long d'une ligne de champ frontière entre une zone concentrée et une de concentration nulle (aux autres approximations près : faibles Reynolds, écoulement de Poiseuille).

◇ La forme exacte de l'arche dépend de la force appliquée et de la vitesse à laquelle croît le peigne. Il est clair qu'une étude approfondie du couplage entre ces deux phénomènes est nécessaire. L'intensité de la charge aux pointes est reliée au champ appliqué entre le peigne et l'anode, qui lui-même définit la vitesse de croissance. Cette étude est en cours.

## VI.5 DEMARRAGE DE LA CONVECTION.

→ Nous avons jusqu'ici supposé que la charge présente aux pointes était suffisante pour entretenir la convection. Nous allons montrer ici que la couche chargée mise en évidence dans le modèle de J.-N. Chazalviel, alors que le liquide est encore au repos, est certainement de nature à mettre en route la convection. Il ne s'agira pas ici d'un calcul exact, mais d'un calcul d'ordre de grandeur, qui donne cependant une idée de la pression exercée sur le liquide par la couche chargée.

### ➡ VOISINAGE DE L'INTERFACE, AVANT CONVECTION.

Une tentative très intéressante de détermination du seuil de convection pour le problème électro-hydroconvectif, dans le cas de la croissance électrolytique, est celle de Bruinsma et Alexander [BRU90]. Ces auteurs considèrent une cellule électrochimique identique aux nôtres, remplie d'un électrolyte type sulfate de cuivre, et cherchent à mettre en évidence la possibilité de mouvements électro-convectifs du fluide. Ces auteurs remarquent à juste titre que la charge interfaciale qui se forme sur la cathode, avant la croissance des branches ne peut pas mettre en route la convection parce que **la force** qui s'exerce sur le liquide à cause de la présence des charges est **orientée dans le mauvais sens**. En effet, la force (champ multiplié par la charge, positive) agit sur le liquide de manière à l'aplatir contre la cathode : cette force est stabilisante. Ils ont donc **négligé** la contribution de la charge présente à la cathode à la mise en mouvement du liquide, et n'ont considéré que les charges résiduelles présentes loin de la cathode. Souvenons-nous que ces charges résiduelles sont responsables de la légère courbure du potentiel (elles ont été évoquées, au chapitre II

paragraphe 3). La conclusion de Bruinsma et Alexander est que ces charges ne peuvent pas mettre en route la convection, et qu'il faut prendre en compte d'une manière ou d'une autre, les charges beaucoup plus importantes présentes au voisinage de la cathode.

En fait, il se produit la chose suivante : la charge présente du côté de la cathode dans l'hypothèse d'un front lisse, existe encore au voisinage des pointes, dans l'hypothèse d'une croissance en peigne. Or, dès lors que les pointes poussent, la force qui agit sur le liquide au voisinage des pointes (comme nous l'avons montré aux paragraphes précédents) n'est plus du tout stabilisante, au contraire!, parce que le liquide peut s'écouler le long des arbres, et même, à travers eux.

Pour montrer que la charge présente aux pointes peut entretenir la convection, nous allons supposer d'abord qu'il n'y a pas de convection, et calculer la pression qui s'exerce sur le voisinage des pointes à cause de la présence des charges locales.

Nous supposons que le front est très lisse, ou, ce qui revient au-même, que les branches sont très rapprochées. Conformément au modèle de Chazalviel, il existe une chute de potentiel  $\delta V$  de l'ordre de 1 volt dans le voisinage des pointes (quantité mesurée expérimentalement, comme cela a été longuement discuté au chapitre IV, paragraphe 10). Le modèle de Chazalviel prédit alors la chute de potentiel, la concentration dans la couche chargée et l'épaisseur  $x_1$  de la couche chargée, comme fonction de  $\delta V$ , et de la distance  $x$  au front :

$$x_1 = \left( \frac{9\epsilon\epsilon_0\delta V^2}{-8eE_0C_0\left(1+\frac{\mu_a}{\mu_c}\right)} \right)^{1/3}$$

$$C_c = \left( -\frac{\epsilon\epsilon_0E_0C_0\left(1+\frac{\mu_a}{\mu_c}\right)}{2z_c^2e(x_1-x)} \right)^{1/2}$$

(La concentration en anions est négligeable).

$$V = V(0) + [\delta V - V(0)] \left[ 1 - \left(1 - x/x_1\right)^{3/2} \right]$$

La situation est donc la suivante : une peigne très fin (dont nous supposons une fois encore qu'il ne freine pas le mouvement du liquide) est plongé dans un électrolyte. Du courant circule entre le peigne et l'anode. Il se forme une couche chargée

positivement, avec la concentration  $C_c$  indiquée ci-dessus, qui voit une chute de potentiel telle que ci-dessus, sur une épaisseur  $x_1$ .

Le champ associé à la chute de potentiel est :

$$E(x) = -\frac{3}{2x_1} [\delta V - V(0)] (1-x/x_1)^{1/2}$$

La force qui s'exerce sur un petit élément de liquide situé à la distance  $x$  du front est :

$$E(x) \cdot C_c(x) z_c e d\Omega = \left( -\frac{\epsilon \epsilon_0 E_0 C_0 \left(1 + \frac{\mu_a}{\mu_c}\right)^{1/2}}{2z_c^2 e} \right) \frac{3}{2x_1^{3/2}} [\delta V - V(0)] z_c e d\Omega$$

$$E(x) \cdot C_c(x) z_c e d\Omega = -\left(1 + \frac{\mu_a}{\mu_c}\right) E_0 C_0 \left[ \frac{\delta V - V(0)}{\delta V} \right] e d\Omega$$

Ce qu'on peut approcher par :

$$E(x) \cdot C_c(x) z_c e d\Omega \approx 2E_0 C_0 e d\Omega$$

Le point clé dans ce calcul est que la force ne dépend pas de la distance  $x$ ! [On s'attendrait par continuité à ce que cette force soit égale à  $E(x_\infty) C_c(x_\infty) z_c e d\Omega$  (avec, en fait,  $x_\infty$  égal à  $x_1$ ), soit  $E_0 C_0 z_c e d\Omega$ . Il y a un petit facteur correctif dû aux approximations faites dans le calcul analytique. Nous ne nous étendons pas sur ce point]. En tout point de la zone chargée le liquide voit une force égale en gros à  $E_0 C_0 z_c e d\Omega$ . Le long du front, et en intégrant la force sur toute l'épaisseur de la couche chargée, la pression obtenue (pression exercée sur le front par la zone chargée) est  $2x_1 E_0 C_0 e$ .

Un estimation de la pression  $P$ , pour des valeurs caractéristiques :  $x_1 = 5 \mu\text{m}$ ,  $E_0 = 10 \text{V/cm}$ ,  $C_0 = 0,01 \text{Mol/l}$ , donne  $P \approx 10^4 \text{Pa}$ . Il s'agit donc d'une pression de l'ordre de 0,1 Atmosphère, ce qui est énorme! On conçoit que cette pression soit de nature à mettre en route le liquide, quand bien même le frottement sur les parois opposerait une légère force visqueuse.

Dans le cas où la convection s'est établie, il est difficile d'évaluer le rapport

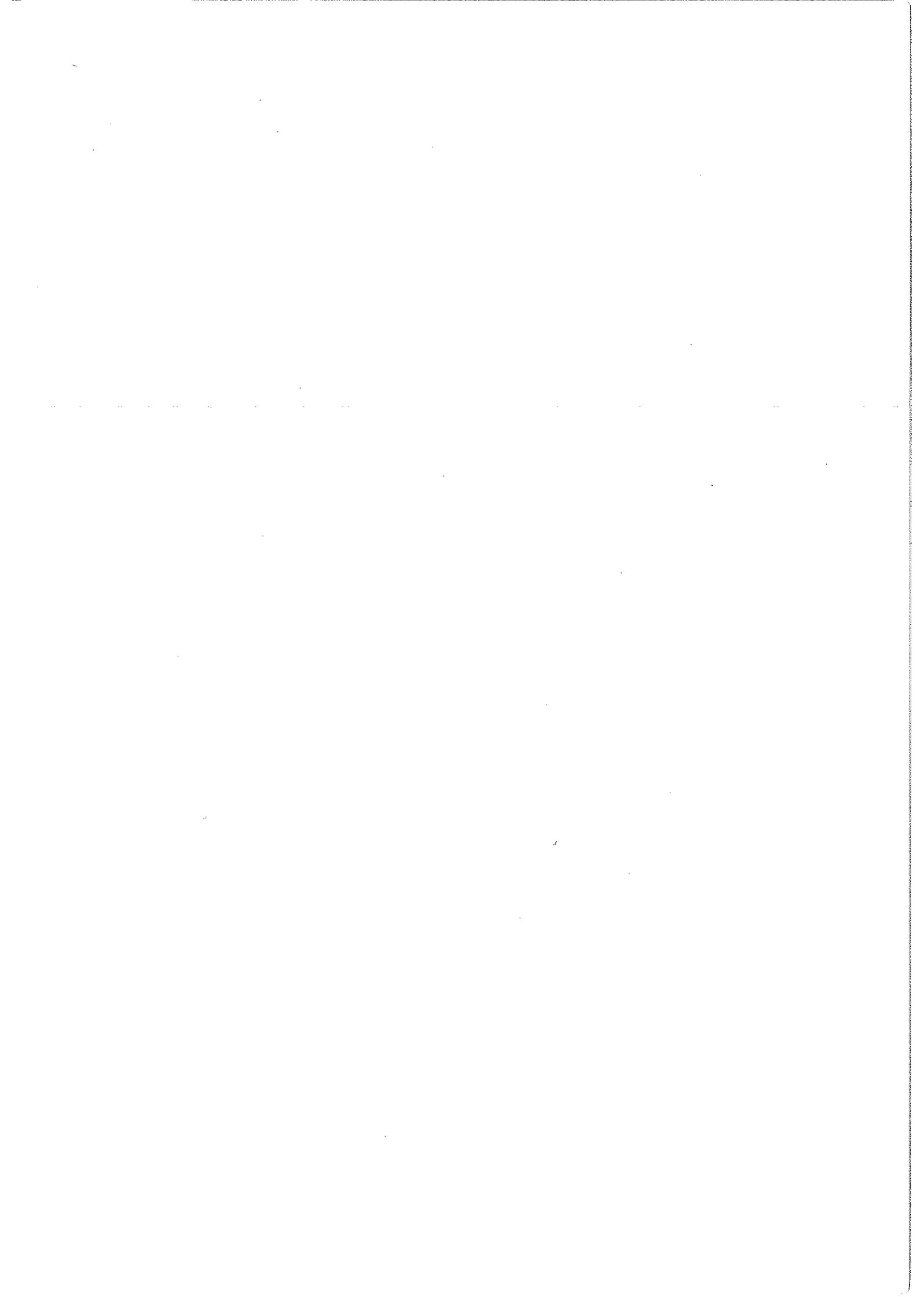
entre la puissance fournie au liquide par la force électrique, et la puissance dissipée par frottement visqueux : d'une part, on ne sait pas sur quel domaine microscopique s'exerce la force, et d'autre part, on devrait effectuer l'intégrale :

$$\mathcal{P} = \rho v_s \iint v \Delta v dS \quad (\rho \text{ est la densité du liquide})$$

pour déterminer la puissance dissipée par frottement visqueux.

### CONCLUSION

Pour conclure ce chapitre, insistons sur trois points. Tout d'abord, l'électro-convection est un phénomène qui embarrasse les expériences d'électrochimie en général, et les croissances électrochimiques en particulier. Ce phénomène est mentionné dans de nombreuses publications, et notamment celles où des milieux exempts de convection sont (et pour cause) utilisés [BRA84][HI88][HI89]. Nous avons montré que ce phénomène est loin d'être négligeable, et qu'il rend caduques les interprétations en termes de DLA des expériences effectuées avec des densités de courant supérieures à quelques dizaines de mA/cm<sup>2</sup>. Deuxièmement, le fait même que les anions ne se déposent pas impose que la somme du mouvement convectif et du mouvement de dérive (dans la limite où la diffusion est négligée) est nulle. Ce point est d'une grande importance : là où il y a des ions, les lignes de champ électrique et les lignes de courant sont confondues (ce qui est assez remarquable). Troisième point, le retrait des anions et l'arrivée des cations s'accompagne de la formation d'une interface virtuelle, qui migre en solution (cette interface subissant un étalement sous l'effet de la diffusion). Les instabilités de cette interface sont intimement liées aux instabilités de croissance des branches. L'étude de ces dernières ne peuvent pas se faire sans une compréhension des premières (et réciproquement).





# CHAPITRE SEPT

## DES DEPOTS QUASI-BIDIMENSIONNELS

→ Nous allons maintenant décrire un type entièrement nouveau de dépôts dont la particularité est d'être "beaucoup plus" bidimensionnels que les dépôts électrochimiques étudiés aux chapitres précédents. Ces dépôts vont nous ramener au modèle DLA, et à l'étude de la structure d'arborescences fractales. Si les travaux que nous avons présentés jusqu'ici étaient souvent en rupture avec l'idée communément admise que la DLA s'applique à la croissance de dépôts électrolytiques, en revanche nous allons reprendre à notre compte les mérites de ce modèle dans un cas à certains égards singulier.

## VII.1 PROBLEMES LIES A LA TROISIEME DIMENSION.

Les dépôts que nous avons étudiés jusqu'ici ne sont pas, à strictement parler, bidimensionnels. En effet ces dépôts, comme nous l'avons vu, croissent dans une cellule dont l'épaisseur est fixée par les électrodes, épaisseur qui vaut typiquement un à cinq dixièmes de millimètres. Lorsqu'on prend une image digitale d'une arborescence obtenue par les moyens traditionnels (figure 7.1), on croit reconnaître dans les filaments noirs les branches de la structure. Ces branches, au vu de l'image, seraient des sortes de boudins dont l'épaisseur caractéristique serait la moitié de l'épaisseur de la cellule. En fait, la situation est plus compliquée: un agrandissement de la branche elle-même, à des échelles inférieures à l'épaisseur de la cellule révélerait (figure 6.9) à quel point la structure est compliquée, et, est en fait, constituée de microstructures ramifiées encore plus ténues que le dixième de millimètre. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la microstructure des amas [GR86],[HI88],[HI89],[ME89]. Ils révèlent tous qu'elle est compliquée (fractale?) aux échelles inférieures à l'épaisseur des branches, et jusqu'aux micro-cristallites, dont la taille est d'une centaine d'Angströms. Les branches dites de type DLA (éventuellement) sont constituées de monomères (microcristallites) qui ne migrent pas dans la solution, qui n'obéissent pas à une équation de Laplace. Les ions migrent, mais pas l'enchevêtrement tridimensionnel de filaments dont sont constitués les branches du dépôt.

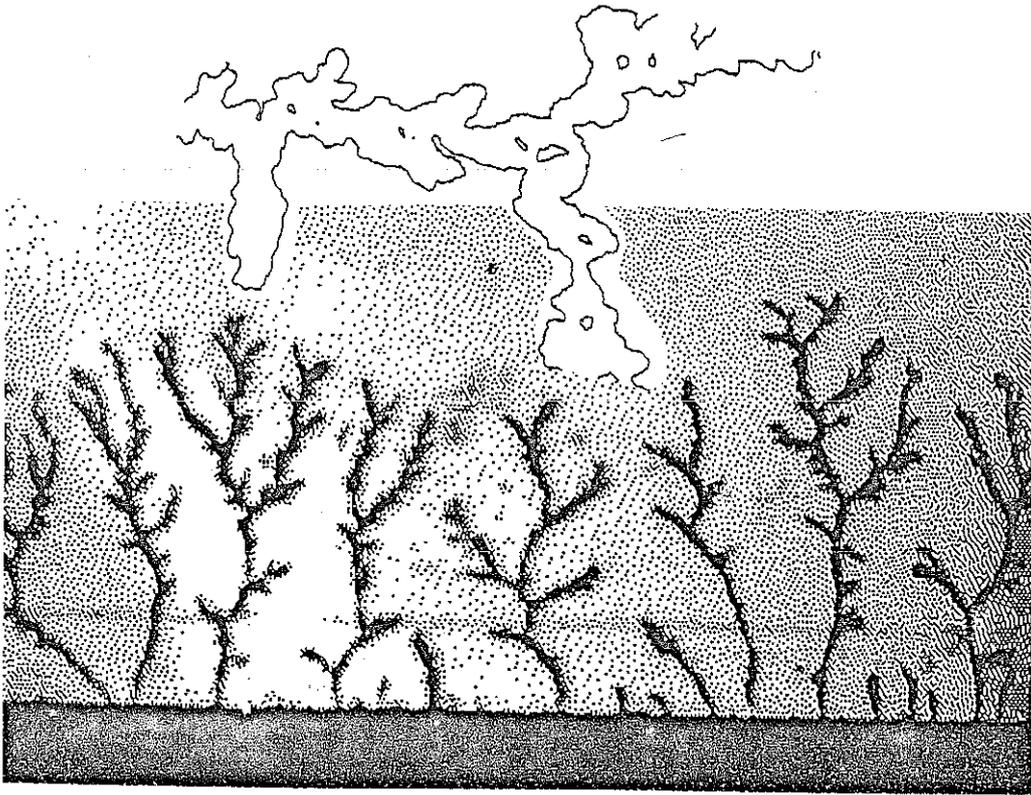


Image digitalisée d'une arborescence électrolytique pseudo-bidimensionnelle. L'image est obtenue sous microscope à l'aide d'une caméra vidéo et d'un digitaliseur. On peut ensuite procéder au calcul de la masse moyenne comme fonction du rayon, permettant de déterminer la dimension fractale. Il faut noter que la résolution vidéo ne permet pas de distinguer les détails des branches elles-mêmes. On a présenté en incrustation un agrandissement d'une branche (x12), montrant que la structure n'est pas "fractale" (ou en tout cas pas du type ramifié) aux échelles qui n'apparaissent pas sur la première image.

On évacue en général le problème de la structure aux petites échelles en disant que les structures obtenues tombent dans une classe d'universalité, et que, indépendamment du micromécanisme de croissance, le dépôt est fractal aux échelles où le problème est analogue à la DLA: *i.e.* les échelles grandes devant l'épaisseur de la cellule [l'ensemble de notre thèse vise à démontrer que cette vision est trop simpliste, voire erronée].

Cependant, on ne peut pas s'empêcher d'observer que le dépôt a une extension dans la troisième dimension et qu'il est le siège d'une perpétuelle agitation due à l'électro-convection (chapitre précédent), qu'il n'y a pas de description claire de la microstructure entre l'échelle du nanomètre et du dixième de millimètre. Nous allons voir qu'un dépôt quasi-bidimensionnel (par opposition à pseudo-bidimensionnel) est à cet égard, entre autres, moins compliqué.

## VII.2 FAIRE POUSSER DES DEPOTS BIDIMENSIONNELS.

Il s'avère qu'en de nombreuses occasions, des dépôts peuvent pousser à quasi-deux dimensions. Nous avons observé par exemple, que lorsqu'on essaye de faire croître un dépôt classique (cellule pseudo-bidimensionnelle) dans un gel, le dépôt ne pousse pas dans l'épaisseur de quelques dixièmes de millimètres qu'il a à sa disposition, mais parfois immédiatement à l'interface gel-verre, c'est à dire à la surface du verre. Le dépôt obtenu est alors collé à la surface du verre, et partant, n'est le siège d'aucune agitation parasite (Il est vraisemblable que la formation de bulles au niveau de la cathode bloque la croissance d'un dépôt pseudo-bidimensionnel, mais qu'en revanche la croissance est toujours possible sous les bulles, le long de l'interface).

Les croissances en gel ont bien été tentées dans le but précis de faire croître des dépôts dans un milieu exempt de convection, et de comparer les croissances obtenues aux mêmes croissances dans des liquides. Malheureusement les dépôts très plats qui sont obtenus, ne sont pas immédiatement comparables aux croissances pseudo-bidimensionnelles en liquide, et méritent une étude spécifique.

En fait, nous avons conduit l'étude spécifique des dépôts plats à partir de dépôts obtenus d'une autre manière. La méthode (découverte empiriquement) consiste à traiter la surface du verre au HMDS (Hexa-Méthyl-Di-Silazane). La surface se

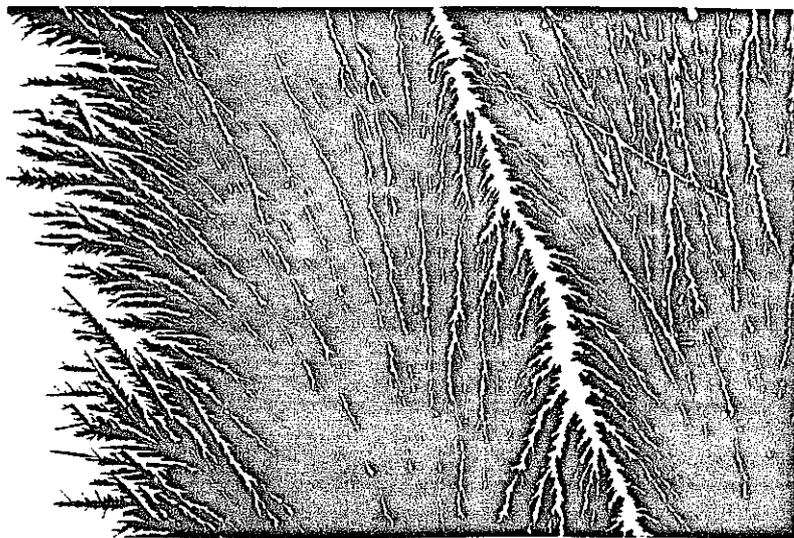
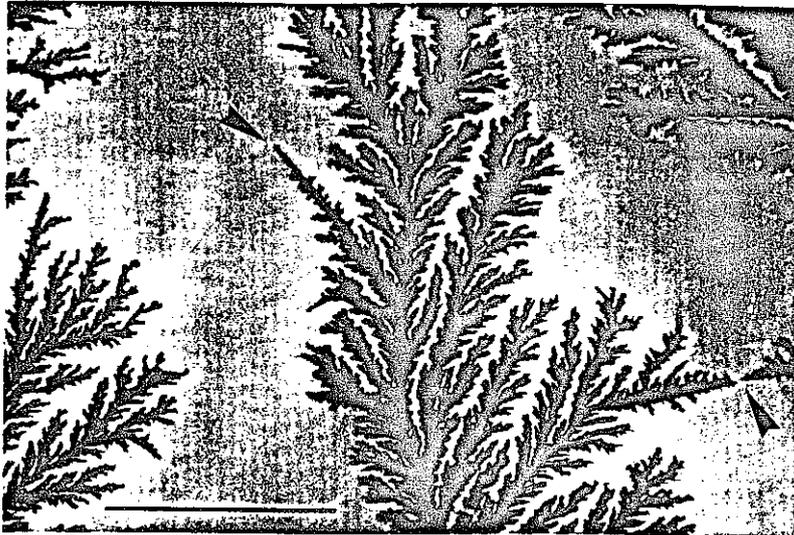
couvre alors de liaisons  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . On forme avec cette plaque une cellule en tous points analogue aux cellules pseudo-bidimensionnelles (un résultat identique est obtenu avec une couche de savon à la place du HMDS). Une fois la cellule formée et remplie de sulfate de cuivre (concentration dans l'intervalle  $5.10^{-3}$ - $5.10^{-2}$ ) la croissance est assurée par un courant très faible (comparé aux valeurs utilisées dans les croissances pseudo-2D) de l'ordre de 0.1 mA; la croissance est donc plus lente, typiquement une à deux heures, pour un centimètre de dépôt.

Les dépôts obtenus sont de deux types, dont des exemples sont donnés dans la figures 7.2.

◇ Le traitement au HMDS est obtenu de la manière suivante: le verre est préalablement dégraissé avec soin (savon, puis heptane, puis mélange sulfo-chromique, rinçage à l'eau distillée, séchage à l'azote) puis on laisse le verre au dessus d'une cuve contenant le HMDS qui s'évapore.

◇ On peut également déposer du savon à la surface du verre, en passant à l'étuve du verre trempé d'eau savonneuse.

◇ Il existe encore une autre manière de faire croître des dépôts à la surface du verre, elle consiste à ajouter à la solution quelques gouttes d'huile de coupe (Esso Kutwell). La solution prend alors le teint laiteux des suspensions huileuses. On peut penser que dans ce cas aussi, la croissance entre les deux plaques de verre, en volume, est empêchée par la présence des gouttes d'huile. En revanche, la croissance en surface est encore possible. Cette explication est confortée par le fait que le dépôt pousse préférentiellement sur la face inférieure, alors que dans le cas du traitement hydrophobe, la croissance a lieu systématiquement sur la plaque traitée .



Deux exemples de dépôts quasi-bidimensionnels. Ils sont obtenus dans les conditions : électrolyte : sulfate de cuivre 0,01Mol/l; courant appliqué 0,1mA. Un traitement préalable du verre est nécessaire pour que le dépôt adhère à la surface. La branche du haut est plus ouverte que la branche du bas, on n'a pas l'explication de ce phénomène. Noter que la croissance est sensible à la présence de rayures sur le verre (flèches).

### VII.3 SPECIFICITES DES DEPOTS QUASI-BIDIMENSIONNELS.

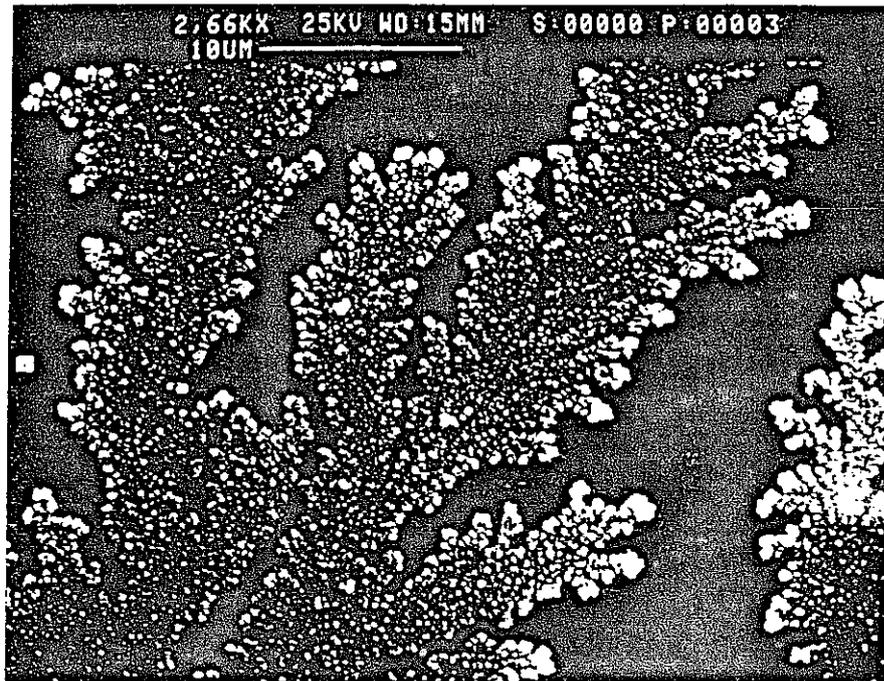
Les dépôts quasi-bidimensionnels se distinguent notablement des dépôts pseudo-bidimensionnels .

L'épaisseur des dépôts est très faible, de l'ordre de 200 nm. Cette épaisseur est estimée en évaluant la taille des reliefs élémentaires que l'on trouve dans les branches (figure 7.3), ces reliefs élémentaires sont supposés approximativement hémisphériques, et leur épaisseur est donc égale à leur rayon. La structure des branches est de même nature aux échelles supérieures à celle de ces reliefs élémentaires (figure 7.4).

Ensuite, les dépôts obtenus adhèrent à la surface du verre (à tel point qu'il n'est pas toujours facile de nettoyer le verre, le cas échéant). Ceci signifie que chaque atome qui arrive à la surface du dépôt est presque immédiatement immobilisé (hors diffusion de surface) : la structure est "gelée" au fur et à mesure de la croissance, et donc insensible aux mouvements électro-convectifs du liquide (qui cependant peuvent avoir une influence sur le flux d'ions en avant des branches). Les problèmes soulevés par les mouvements du dépôt en cours de croissance sont donc en partie éliminés. Or, les mouvements rapides et désordonnés du front des branches pseudo-2D sont responsables de la structure très compliquée du dépôt aux échelles proches de l'épaisseur de la cellule. Puisque ces mouvements sont supprimés dans le cas des branches quasi-2D, on s'attend à ce que la structure de ce dépôt soit plus "simple" à ces échelles-là. Ce qui est effectivement le cas (*cf infra*). Nous qualifions ces dépôts de quasi-bidimensionnels car l'épaisseur du dépôt invoqué est de quelques centaines de nanomètres (*cf infra*), et surtout, le dépôt est véritablement une nappe connexe, à toutes les échelles supérieures à la taille des cristallites. Ceci est à opposer au cas des croissances pseudo-2D, où la structure du dépôt aux échelles inférieures à l'épaisseur de la cellule est, répétons-le, tri-dimensionnelle.

Enfin, l'avantage certain des dépôts quasi-2D réside dans le fait qu'on peut les sortir du bain (puisque'ils sont "collés" à la surface du verre), et effectuer à sec toutes les caractérisations que l'on souhaite (observation au microscope, en particulier). On verra plus loin à quel point la qualité de l'analyse morphologique est supérieure à celle des dépôts pseudo-2D.

Cependant, la croissance quasi-2D n'est pas formellement identique à la croissance pseudo-2D.



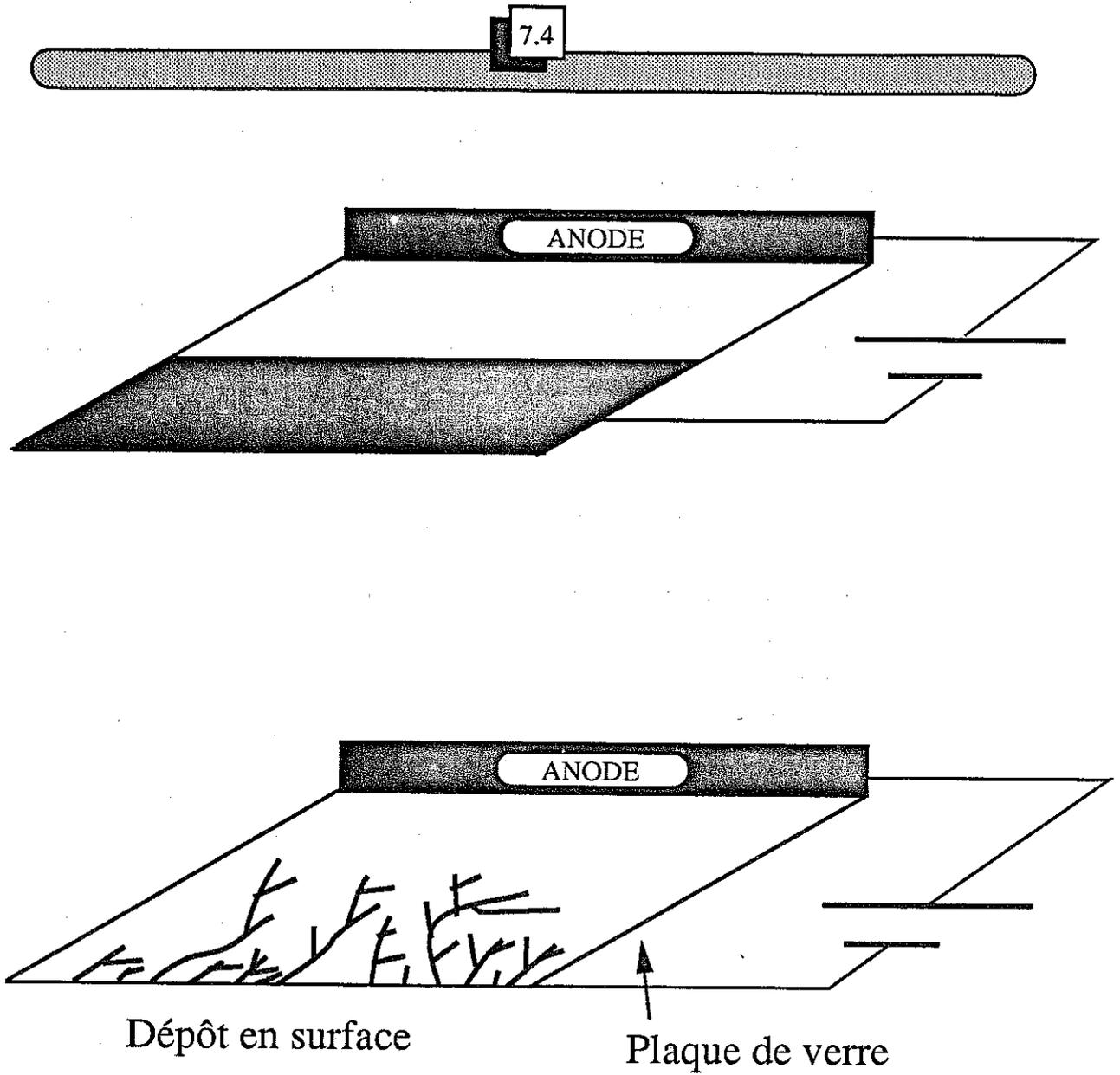
Cliché en microscopie électronique à balayage des branches les plus petites. On voit que la structure de ces dépôts est d'une même *nature* jusqu'à l'échelle du micron. Le cuivre se dépose en formant de petites tuiles de 200nm de rayon.

## VII.4 CROISSANCE QUASI-2D: DE LA DLA AVEC DIFFUSION A 3D?

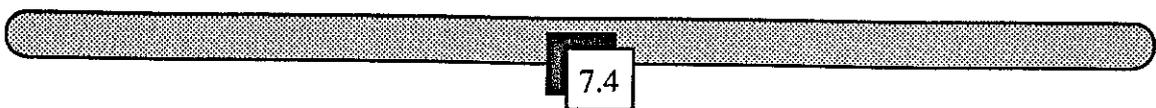
On sait que le potentiel électrochimique des ions en solution contient deux termes, un terme de potentiel électrique (qui est modifié de manière non linéaire par l'évolution ramifiée de la surface) et un terme de potentiel chimique lié à la diffusion (également modifié de manière non linéaire par l'évolution de l'interface). Le premier terme influe sur le mouvement par la composante de dérive dans le champ électrique, déjà longuement évoquée, tandis que le second traduit la diffusion. On peut donc introduire la longueur caractéristique de chacun des deux processus: la longueur de dérive  $l_1 = \mu_c E t$  et la longueur de diffusion  $l_2 = \sqrt{2D_{Cu} t}$ . Dans les expériences décrites ici, la longueur de dérive vaut 0.7 cm et la longueur de diffusion au bout d'une heure vaut 0.25 cm. On se trouve donc dans un régime où les deux termes contribuent au processus. Mais où le champ près des pointes est beaucoup plus faible que dans le cas pseudo-bidimensionnel. Le rôle de la convection est donc doublement diminué : parce que la force est très faible, et par ce que le dépôt est collé au verre. On peut alors penser que la croissance du dépôt s'effectue conformément au modèle DLA, le champ aux pointes et la convection jouant chacun un rôle faible.

Il faut cependant noter que la longueur de diffusion à l'échelle d'une expérience est largement plus grande que l'épaisseur de la cellule. Ceci signifie qu'il y a diffusion dans la "troisième dimension". On aurait envie spontanément d'écrire que la largeur caractéristique des branches est de l'ordre de l'épaisseur d'électrolyte au dessus du dépôt, malheureusement, ceci n'est pas vrai expérimentalement, puisque les plus petites branches (figure 7.3) ont une largeur de l'ordre d'un demi-micron.

Il n'y a pas, à notre connaissance, de simulation numérique du type DLA, dans laquelle on dépose à deux dimensions après diffusion à trois dimensions dans une couche étroite. Les simulations de déposition à 2D après diffusion à 3D, mais sans limitation d'épaisseur donnent des dépôts compacts. On peut raisonnablement s'attendre à ce que la diffusion dans une couche étroite ait un effet "épaississant" sur les dépôts. Cet effet doit être d'autant plus fort que les ions peuvent migrer plus loin dans le liquide en 3-D avant de revenir vers le dépôt, pendant la croissance, donc d'autant plus fort que la longueur de diffusion et l'épaisseur de la cellule sont plus grandes.



On connaît le champ électrique au dessus d'une lame équipotentielle, en arriere de son arête : il décroît exponentiellement. En revanche, on ne connaît aucune expression pour le champ électrique au dessus d'un dépôt ramifié (vue éclatée des deux situations). Partant, on ne sait pas prédire l'épaississement du dépôt au fur et à mesure qu'il pousse. Ce problème est d'une complexité analogue à la DLA.

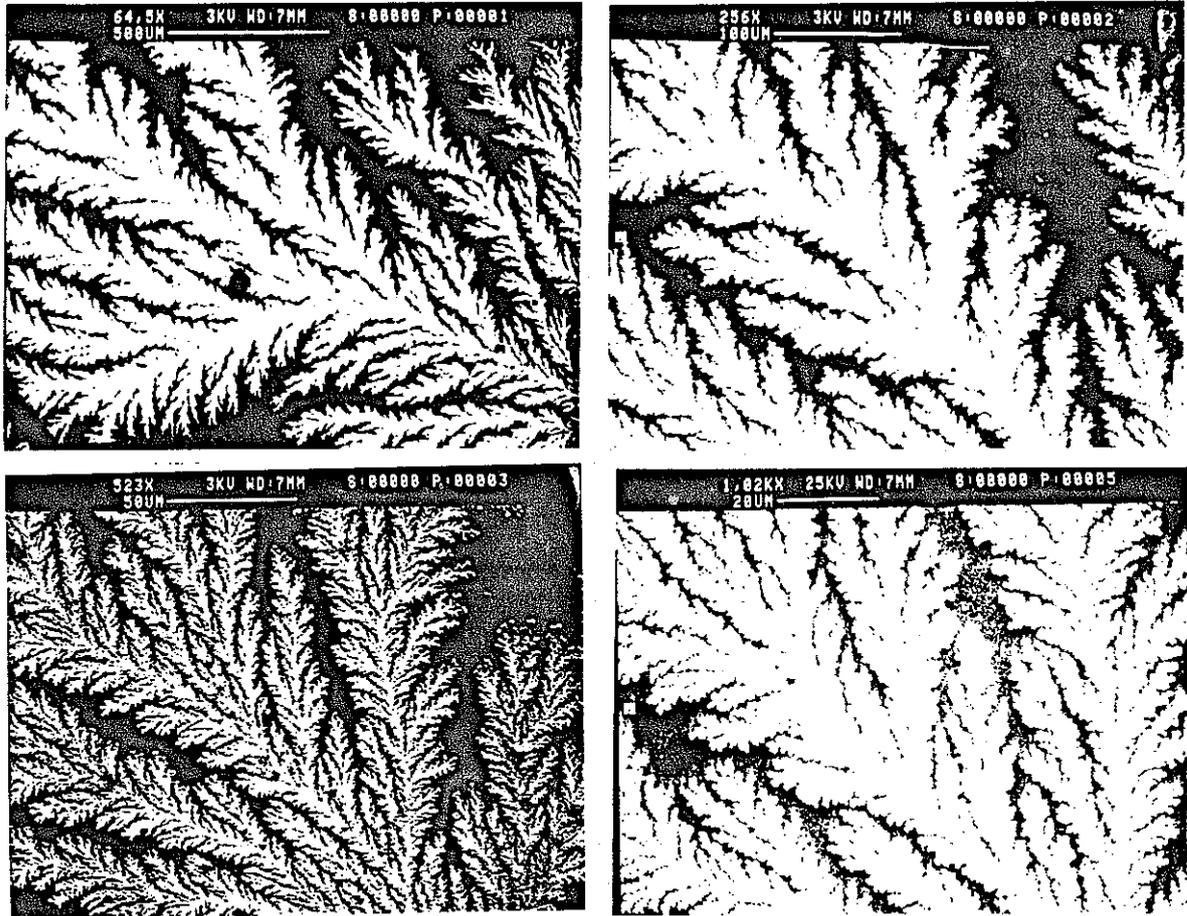


Il est malheureusement impossible de quantifier l'épaississement (comme on le fait en prétendant que l'épaisseur des branches est de l'ordre de l'épaisseur d'électrolyte) autrement que par des simulations de type DLA, pour deux raisons: la première tient au fait qu'on ne connaît pas d'expression pour le profil de concentration en arrière des branches, en volume. Si ce profil est exponentiel-décroissant pour une lame métallique et une épaisseur donnée d'électrolyte (figure 7.5), on ne sait pas ce qu'il vaut analytiquement pour une lame "fractale" et une épaisseur donnée d'électrolyte. La seconde raison est qu'on ne peut prévoir analytiquement le nombre de branches moyen en arrière du front, et donc la quantité de masse qu'on trouvera dans ces branches par unité de longueur. En tout état de cause, le problème est certainement aussi compliqué que la DLA elle-même...

→ Pour mettre ces dépôts en rapport avec le modèle DLA, nous avons effectué des analyses de trois types: prise d'images à différents grossissements, calculs de dimensions fractales, et comptages de hiérarchie de branches.

\* ANALYSE DE LA STRUCTURE QUASI-BIDIMENSIONNELLE

Les images obtenues au microscope électronique à balayage sont montrées figures 7.3, 7.4, 7.6. Tout d'abord, figure 7.6, un zoom sur le dépôt qui révèle sa structure fractale de manière saisissante. Les facteurs de grossissement sont X64, X256, X524, X1024, le grossissement X32, obtenu avec une binoculaire est en gros celui de la figure 7.2 (haut). On voit également sur le grossissement X1024 qu'un gain d'un facteur 2 au moins est encore possible. La structure semble donc fractale sur plus de deux ordres de grandeur.



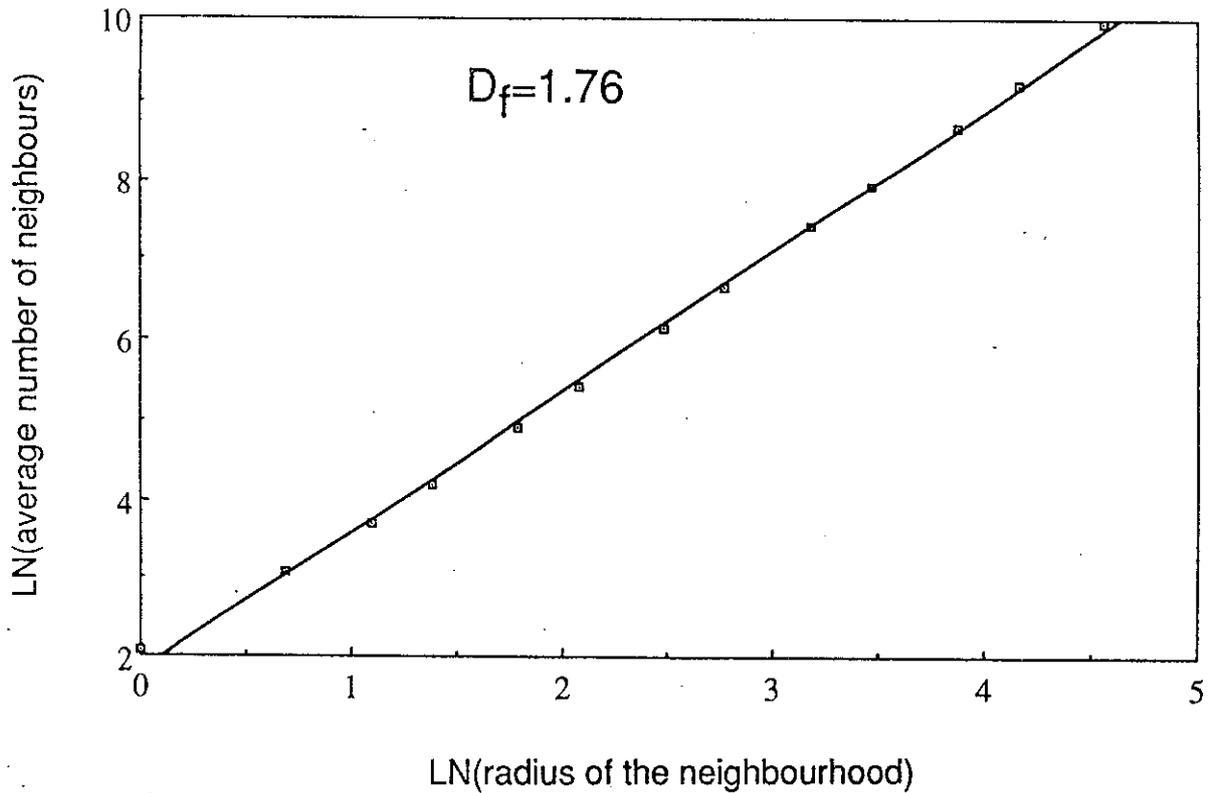
Agrandissement au MEB d'un dépôt de type fractal. Les images successives sont recentrées sur des branches de même taille (à l'échelle), les facteurs de grossissement apparaissent dans les barres de menu. Un facteur 2 au moins pourrait encore être gagné vers les grandes échelles, et un autre vers les petites échelles.

Les figures 7.3 et 7.6 montrent que les plus petites branches ont une taille de l'ordre de la fraction de micron, bien qu'à ces échelles la morphologie ne soit plus self-similaire, à cause notamment de l'effet d'épaississement qui se fait sentir différemment aux différentes échelles. Comme les plus grandes branches ont une taille de l'ordre du centimètre (mais à ces échelles le dépôt n'est plus fractal), on constate qu'il y a en fait plus de quatre ordres de grandeur en taille de branches, ce qui représente un gain d'au moins deux ordres de grandeur par rapport aux dépôts pseudo-2D. De plus, on remarque sur les images que la structure est analogue, même si elle n'est pas tout à fait fractale, depuis la plus petite échelle visible : la fraction de micron jusqu'à la plus grande échelle visible : le centimètre. Cet aspect est à opposer à ce qui est observé dans le cas des dépôts pseudo-bidimensionnels, où la structure à une échelle inférieure au dixième de millimètre est clairement d'une nature différente. Alors que les dépôts quasi-2-D croissent également dans une épaisseur de l'ordre du dixième de millimètre, ils exhibent encore deux ordres de grandeur de fractalité aux échelles inférieures!

Le problème du changement de nature du dépôt est repoussé aux échelles inférieures aux 200 nanomètres évoqués plus haut, où le dépôt n'est plus bidimensionnel, mais fait d'un pavage de petites agrégats de cuivre. Ici, la diffusion en surface et la tension superficielle à l'interface verre/électrolyte/cuivre doivent jouer un rôle : les petits agrégats eux-mêmes ne migrent pas.

Nous avons effectué sur ces dépôts une analyse aux rayons X (avec l'aimable collaboration de Thien-Nga Lê et de Nicole Lorenzelli de la Section d'Etude des Solides Irradiés, CEA, Ecole Polytechnique) qui révèle que le cuivre se trouve bien dans sa structure cubique centrée normale, mais l'élargissement des raies semble indiquer que les micro-cristallites ont une taille de l'ordre de quelques centaines d'Angstroms. Ce résultat est comparable à la taille des microcristallites trouvées dans les dépôts pseudo 2D [GR86]: il est normal qu'à de si petites échelles, le dépôt soit insensible à la manière dont on le dépose.

Le calcul de dimensions fractales a été effectué sur trois branches. Le résultat montré figure 7.7 est bien en accord avec la dimension 1,7 de la DLA, même si, comme nous l'avons longuement souligné, il ne s'agit pas ici à strictement parler de DLA. Il n'y a pas grand chose de plus à dire sur ce point, si ce n'est que la dimension fractale déterminée ici couvre deux ordres de grandeur vrais. Et que ces



Nombre moyen de points de l'arbre situés dans le voisinage d'un point de l'arbre, en échelle logarithmique. On détermine ainsi la dimension fractale du dépôt (1.76). La régression est obtenue avec deux ordres de grandeur.

deux ordres de grandeur ne sont qu'une limite inférieure, liée à la résolution de la digitalisation. [Rappelons que les dépôts pseudo-2D, qui, n'étant pas fractals aux échelles inférieures à quelques dixièmes de millimètre, et croissant dans des cellules d'une longueur de l'ordre de quelques centimètres, n'exhibent jamais deux vrais ordres de grandeur de fractalité].

Désireux d'aller un pas plus loin que la simple détermination de la dimension fractale, nous avons procédé à l'analyse de la structure des branches en procédant au comptage du nombre de branches en fonction de la génération et de la mesure de la taille des branches. Cette analyse s'appuie sur une méthode développée initialement par Feder [FE89] dans le cas analogue de la digitation visqueuse.

Le point de départ de cette analyse consiste à attribuer à chaque branche un numéro de génération de manière non ambiguë. C'est une chose très délicate, en général, que de construire une description d'une arborescence en termes de générations qui n'aboutissent pas à des contradictions, et sur laquelle on puisse faire des analyses quantitatives. Une description dans le cas de la DLA a été proposée également par Vannimenus[VAN90] et par Derrida et Vannimenus (Cargèse 90, communication orale). La première méthode, matricielle, est difficile à mettre en oeuvre simplement, la seconde aboutit dans la DLA à des résultats ambigus (dans cette analyse le nombre de "branches maîtresses" semble infini, alors qu'on s'accorde généralement à penser que le nombre de branches dans la DLA n'excède pas cinq ou six), la description que nous empruntons à Feder présente le double avantage d'être facile à mettre en oeuvre et d'interprétation physique intuitive.

Dans cette manière de compter les branches (dont nous renvoyons le détail en annexe) chaque branche a une étiquette de génération. Une branche commence à une extrémité et finit au contact d'une autre branche, d'étiquette plus faible, à l'exception du tronc, qui ne doit pas partir d'une autre branche (par définition du tronc). Les branches d'étiquette la plus élevée sont celles qui n'ont pas de branches latérales (branches dites de "dernière génération", cela ne présuppose rien sur la date à laquelle ces branches de dernière génération se sont formées).

On compte alors le nombre  $N_k$  de branches d'indice  $k$ , et on mesure la taille  $L_k$  des branches de génération (étiquette)  $k$ . Si ces nombres se comportent en moyenne comme :

$$N_k = Nn^k \text{ et } L_k = Ll^k,$$

alors l'arbre est statistiquement self-similaire. La dimension fractale vaut :

$$D_f = \left| \frac{\ln(n)}{\ln(l)} \right|$$

Les analyses effectuées par Feder [FE89] aboutissent aux conclusions suivantes: les valeurs numériques de  $n$  et  $l$  sont pour la DLA:

$$n=5,2 \quad l=0,36$$

Cela signifie que d'une génération à la suivante, il y a en gros cinq fois plus de branches, qui sont à peu près trois fois plus petites (figures 7.8, 7.9). Prenons garde au fait que cette numérotation des branches ne prétend pas qu'il y ait filiation "temporelle" entre les générations: de petites branches ont pu pousser sur une grande branche bien après des branches moyennes.

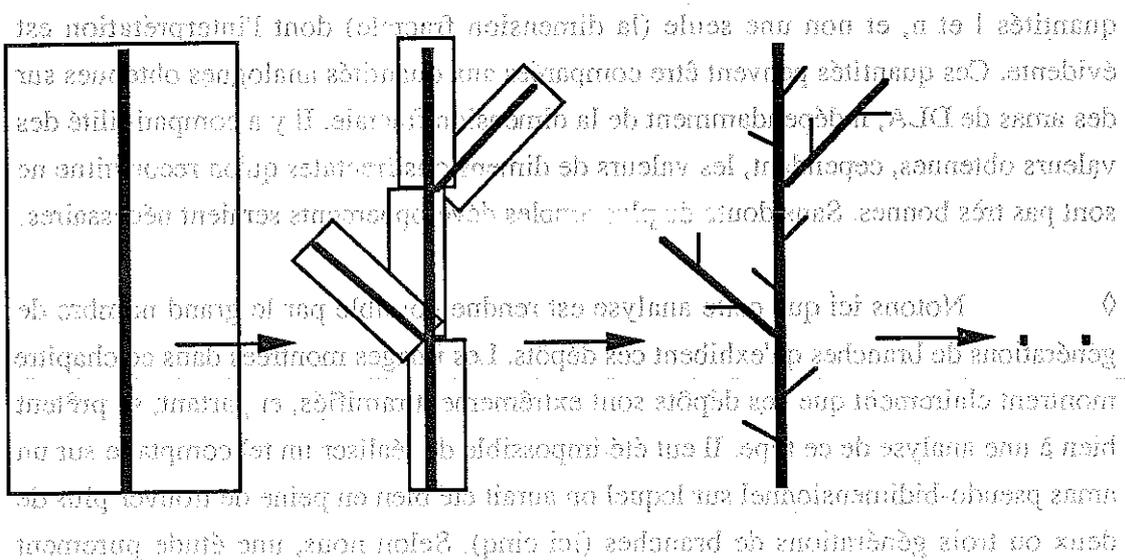
Nous avons effectué un comptage (patient) de branches sur la branche de la figure 7.2 (haut), ainsi que sur deux autres branches du même type, dont les dimensions fractales étaient de l'ordre de 1,7. Les résultats en terme de  $n$  et  $l$  sont les suivants:  $n = 6,3 - 5,43 - 5,01$ ;  $l = 0,38 - 0,44 - 0,39$  (figure 7.9). Les dimensions fractales déduites de ces valeurs sont 1,7 - 1,9 - 2. La valeur 1,7 est obtenue pour la branche figure 7.2 (haut), dont on peut dire qu'elle est la plus "ressemblante" à du DLA.

Il faut observer que ces comptages sont entachés des sources d'erreur suivantes:

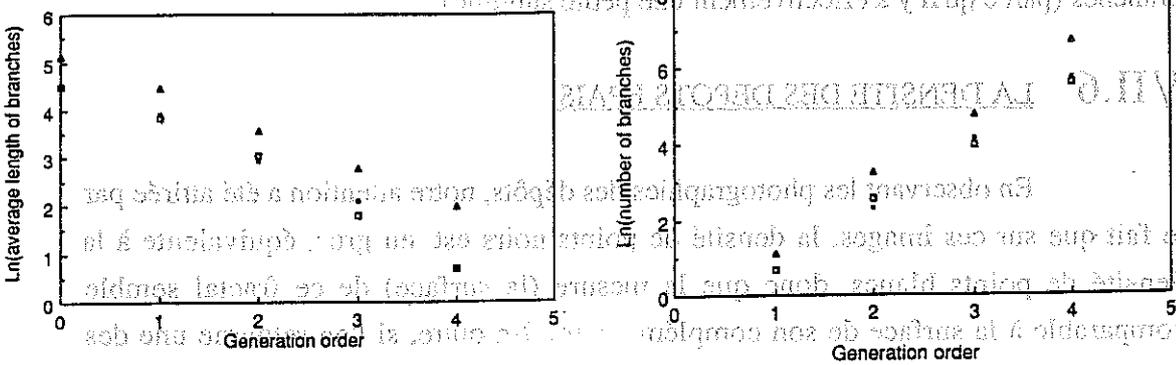
- le nombre des plus grandes branches est très faible, on commet donc statistiquement une erreur importante sur leur nombre (de l'ordre de 25%).
- la taille des plus petites branches est très faible (un ou deux millimètres sur les plus grands agrandissements), on commet donc une erreur importante sur leur taille.

Comme les erreurs commises sur  $l$  et sur  $n$  s'ajoutent, on conçoit qu'on puisse obtenir des valeurs de dimensions fractales qui ne soient pas en accord avec la DLA (indépendamment du fait que ces dépôts ne réalisent pas exactement la DLA).

7.7



L'amas de DLA contient d'une génération à l'autre cinq fois plus de branches, trois fois plus petites. On peut en donner une description déterministe de la façon décrite ci-dessus. De génération en génération, le nombre de segments est multiplié par cinq, et la taille est divisée par trois. S'il faut une boîte de taille L pour recouvrir une branche, il faudra cinq boîtes trois fois plus petites pour recouvrir ses segments;  $D = \ln 5 / \ln 3$ .



Résultat de ce type d'analyse dans le cas de dépôts électrolytiques quasi-bidimensionnels, pour trois branches de type "fractal". Le comptage est fait à la main sur des agrandissements. On obtient des paramètres pour l'augmentation du nombre de branches et pour la diminution de la taille de branches de génération en génération compatibles avec les résultats correspondants de la DLA (voir texte).

7.8

L'intérêt de ce comptage de branches est bien entendu, de dégager deux quantités  $l$  et  $n$ , et non une seule (la dimension fractale) dont l'interprétation est évidente. Ces quantités peuvent être comparées aux quantités analogues obtenues sur des amas de DLA, indépendamment de la dimension fractale. Il y a compatibilité des valeurs obtenues, cependant, les valeurs de dimensions fractales qu'on reconstitue ne sont pas très bonnes. Sans doute de plus amples développements seraient nécessaires.

◇ Notons ici que cette analyse est rendue possible par le grand nombre de générations de branches qu'exhibent ces dépôts. Les images montrées dans ce chapitre montrent clairement que ces dépôts sont extrêmement ramifiés, et partant, se prêtent bien à une analyse de ce type. Il eut été impossible de réaliser un tel comptage sur un amas pseudo-bidimensionnel sur lequel on aurait été bien en peine de trouver plus de deux ou trois générations de branches (ici cinq). Selon nous, une étude purement morphologique systématique d'agrégats électrochimiques, en rapport avec la DLA, a plus de chances d'aboutir sur des amas quasi-bidimensionnels que pseudo-bidimensionnels. de fait, la littérature sur les amas de ce dernier type, comme nous l'avons évoqué, est très controversée.

→ Nous allons aborder maintenant succinctement le problème de la largeur des branches (parce qu'il y a effectivement une petite subtilité).

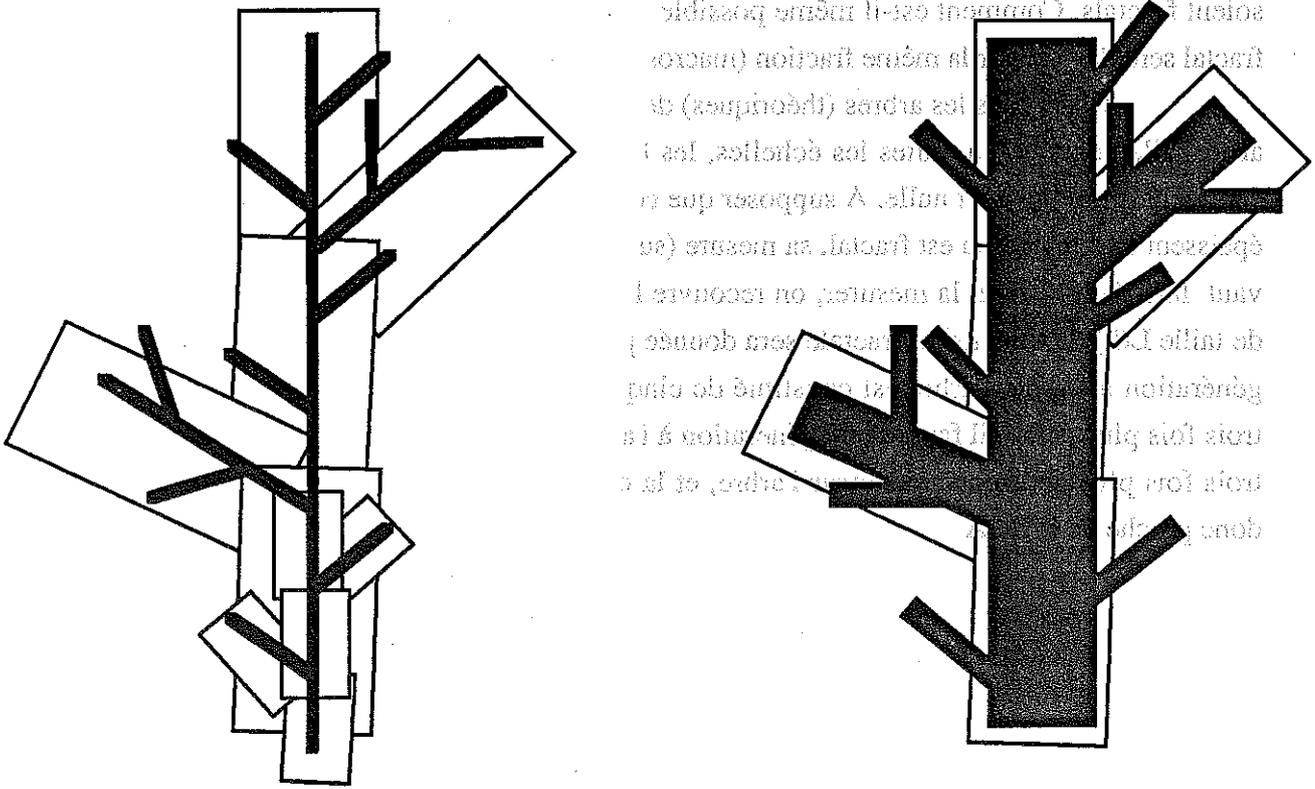
## VII.6 LA DENSITE DES DEPOTS EPAIS.

En observant les photographies des dépôts, notre attention a été attirée par le fait que sur ces images, la densité de points noirs est, en gros, équivalente à la densité de points blancs, donc que la mesure (la surface) de ce fractal semble comparable à la surface de son complémentaire. En outre, si l'on retourne une des images, et qu'on concentre son attention sur la partie blanche de l'image au lieu de la partie noire, il semble que cet ensemble de points présente aussi une structure hiérarchique, fractale.

Cela n'est pas compatible avec la théorie la plus générale, qui stipule qu'un fractal de dimension  $D$  inclus dans un espace Euclidien de dimension  $E$  a une mesure Euclidienne nulle: un volume nul pour une membrane fractale, une surface nulle pour un contour fractal, une longueur nulle pour une poussière fractale

(ensemble de Cantor). A contrario, le complémentaire d'un fractal a la même dimension fractale que l'espace sous-jacent. Par conséquent, lorsqu'on prend l'image d'un fractal, il n'est pas possible, en théorie, que le fractal, et son complémentaire, soient fractals. Comment est-il même possible qu'à toutes les échelles (figure 7.6) le fractal semble occuper la même fraction (macroscopique) de l'espace?

Observons les arbres (théoriques) de la figure 7.7. Celui de gauche est un arbre "filamentaire", à toutes les échelles, les branches sont très fines, et de même épaisseur, pratiquement nulle. A supposer que ces branches soient effectivement sans épaisseur l'arbre obtenu est fractal, sa mesure (surface) est nulle, sa dimension fractale vaut  $\ln(5)/\ln(3)$ . Pour la mesurer, on recouvre le fractal d'un nombre  $N(k)$  de boîtes de taille  $L(k)$ , la dimension fractale sera donnée par  $\ln(N(k))/\ln(L(k))$ . Comme d'une génération à l'autre, l'arbre est constitué de cinq fois plus de segments de longueur trois fois plus petite, il faut, d'une génération à l'autre cinq fois plus de boîtes de côté trois fois plus petit pour recouvrir l'arbre, et la dimension fractale est  $\ln(5)/\ln(3)$  - donc proche de la DLA.



Les deux arbres montrés ont exactement la même topologie. L'un est constitué de branches de section identique. L'autre est constitué de branches d'épaisseur hiérarchique. La dimension fractale des deux arbres est la même ( $\ln 5 / \ln 3$ ), parce que lorsqu'on recouvre une branche de l'arbre avec une boîte, seule sa longueur importe. Quelle que soit sa largeur, la branche rentrera dans la boîte. Pour des tailles de boîtes inférieures à la largeur du tronc, le nombre de boîtes nécessaires pour recouvrir l'arbre de droite cesse d'être hiérarchique. [On a représenté quelques boîtes de tailles plus grandes que la largeur du tronc]. L'arbre de gauche occupe en théorie une fraction nulle de l'espace. L'arbre de droite occupe à toute échelle une fraction constante de l'espace, pour peu qu'à chaque agrandissement l'image soit centrée sur une branche du bon calibre.

L'arbre de droite est très proche dans l'esprit de l'arbre de gauche. Sa topologie est identique: d'une génération à l'autre, il y a bien cinq fois plus de morceaux, de taille trois fois plus petite. Cependant, on a donné une épaisseur hiérarchique aux branches de l'arbre: d'une génération à l'autre les branches deviennent de plus en plus fines, suivant une progression  $d_0 d^k$ .  $d_0$  est la largeur du tronc,  $d$  est le facteur dont on réduit l'épaisseur, d'une génération à la suivante. Cet arbre est donc hiérarchique, mais occupe une surface finie, non nulle. Sa dimension fractale topologique, peut être définie par  $\ln(5)/\ln(3)$ , et elle coïncide évidemment avec celle de l'arbre de même topologie, et d'épaisseur nulle.

Pour un arbre dont l'épaisseur est hiérarchique, le taux d'occupation dans le voisinage d'une branche, à l'échelle de la branche s'obtient simplement (en sommant la contribution à la surface de toutes les branches):

$$\tau = \frac{d_0}{l_0} \left( 1 + \frac{2ld}{(1-nd)} \right)$$

Cette expression traduit le fait que, quelle que soit l'échelle à laquelle on se place, la densité  $\tau$  de points noirs sur l'image est la même, indépendante de l'échelle. Evidemment, l'astuce réside, comme sur la figure 7.6, à centrer le zoom sur une branche du bon calibre. Si on ne centre pas le zoom sur une branche occupant tout le champ, le taux d'occupation peut prendre n'importe quelle valeur.

#### CONCLUSION.

Pour conclure ce chapitre, insistons sur le fait que nous avons trouvé une méthode nouvelle de formation d'agrégats par électrolyse d'un sel d'un métal. Cette méthode, si elle n'est pas claire dans tous ces aspects (rôle de l'interface métal/verre/électrolyte), aboutit à la formation de structures ramifiées sur quatre à cinq générations, et sur trois ordres de grandeur. L'amélioration à apporter, pour effectuer par cette méthode une étude plus approfondie des structures arborescentes, serait de déterminer un traitement parfaitement reproductible du verre aboutissant à des structures systématiquement du type évoqué [ce qui avec les méthodes décrites plus haut n'est pas toujours le cas].



## CONCLUSION

Voici le moment de conclure cette thèse. Nos contributions au domaine des croissances électrolytiques ramifiées sont en définitive les suivantes.

\* En nous restreignant à l'étude des croissances denses, nous avons montré que la vitesse de croissance d'un dépôt n'est pas donnée par une propriété électrochimique (ou autre) du métal qu'on dépose, mais par une propriété de l'autre ion : la vitesse est simplement le champ vu en avant des branches multiplié par la mobilité de l'anion. C'est aussi la vitesse qu'on observe, *grosso modo*, dans le cas des croissances "fractales". Une première conclusion est que, comme le modèle DLA n'incorpore aucun élément permettant de prédire cette vitesse, il n'est pas applicable à la croissance électrochimique, dans les domaines où la diffusion peut-être négligée.

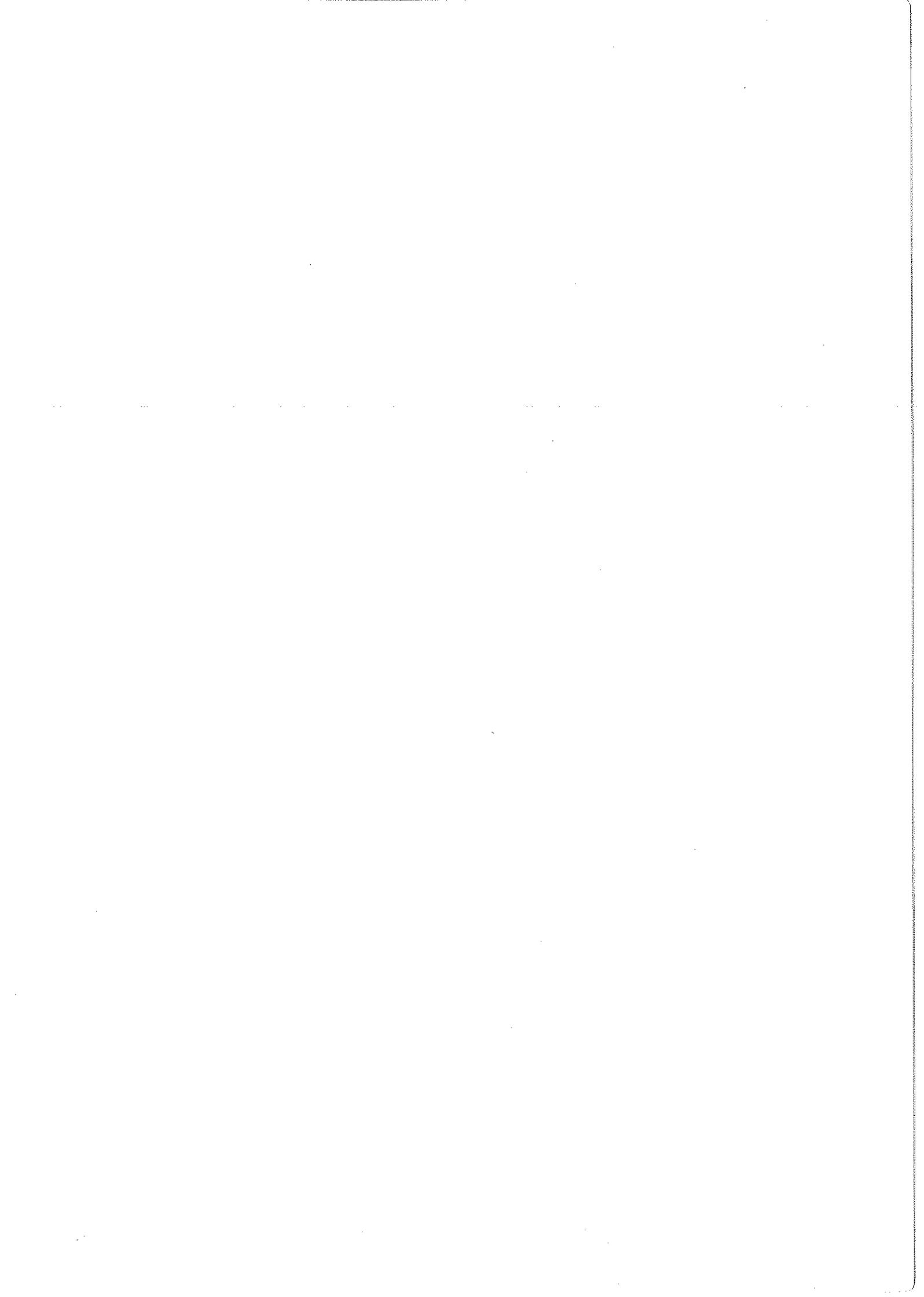
\* D'autre part, si la vitesse est bien donnée par le champ moyen en avant des branches, il existe en outre un champ local très intense, présent dans le voisinage immédiat des pointes. Ce champ est responsable de la structuration du dépôt aux échelles inférieures au dixième de millimètre, parce que c'est lui qui détermine l'environnement électrochimique immédiatement voisin des pointes.

\* Ce champ local rend la zone voisine des branches très agitée, cependant, il est également responsable des mouvements électroconvectifs du liquide qui expliquent la structure en entonnoir de la zone concentrée. Cette structure singulière est dans le principe assez simple, et nous en donnons les équations. Le point essentiel est que le champ à la pointe s'adapte pour que les anions soient statiques dans le référentiel en mouvement, lorsqu'on tient compte de la dérive et du mouvement électro-convectif.

\* Nous avons montré que les descriptions en termes de DLA semblent peu fondées. De fait, la controverse sur les dépôts parus dans le passé subsiste parce que les systèmes proposés n'exhibent pas de grandes échelles de fractalité. Nous présentons un nouveau type de croissance qui pourrait permettre de réaliser des dépôts beaucoup plus convaincants. Il y a cependant une difficulté liée essentiellement à la présence d'une interface métal/verre/électrolyte.

\* Enfin, l'effet Hecker, qui a intrigué les chercheurs du domaine depuis quelques années, est presque totalement élucidé. On s'aperçoit en définitive qu'il s'agit d'un artefact dû à une "impureté" inévitable : le proton. Le problème de la dépendance du pH en fonction de la densité de courant demeure.

\* Il y a des questions auxquelles nous n'avons pas pu répondre. Citons les plus importantes : Par quoi l'écartement entre les branches est-il défini? Comment se fait la transition entre les régimes denses et les régimes plus ramifiés? Qu'est-ce qui fixe la valeur de  $\delta V$ ? Ces questions sont encore à l'étude; notre sentiment est qu'elles sont reliées aux mouvements électro-convectifs.





## ANNEXE

Nous présentons dans cette annexe les quelques outils de base qui manquent peut-être aux lecteurs non familiers des fractals pour comprendre certains points de la thèse s'y rapportant (notamment dans les chapitres I et VII). Cette présentation est très succincte, et nous renvoyons aux références pour de plus amples détails [MAN82], [PT86],[FED88],[VIC89],[FLEI90],[BH91].

◇ **OBJET FRACTAL** : Un objet fractal est un objet qui présente, au moins statistiquement, une invariance d'échelle. Ceci signifie qu'à toutes les échelles l'aspect de l'objet est statistiquement le même : les détails sont une image du tout en réduction. Cette image peut-être exacte pour les fractals mathématiques, dits souvent "déterministes", comme le flocon de Von Koch, figure 8.1. Ces objets déterministes sont construits de manière récursive en appliquant une règle qui consiste à remplacer à chaque étape certaines parties, par des détails identiques au tout, mais plus petits dans un rapport donné.

Par exemple, pour construire le flocon de Von Koch, on part d'un segment rectiligne, puis on en fait une ligne brisée, puis on remplace chacun des segments de la ligne brisée par une ligne brisée identique à la précédente, mais trois fois plus petite, et ainsi de suite.

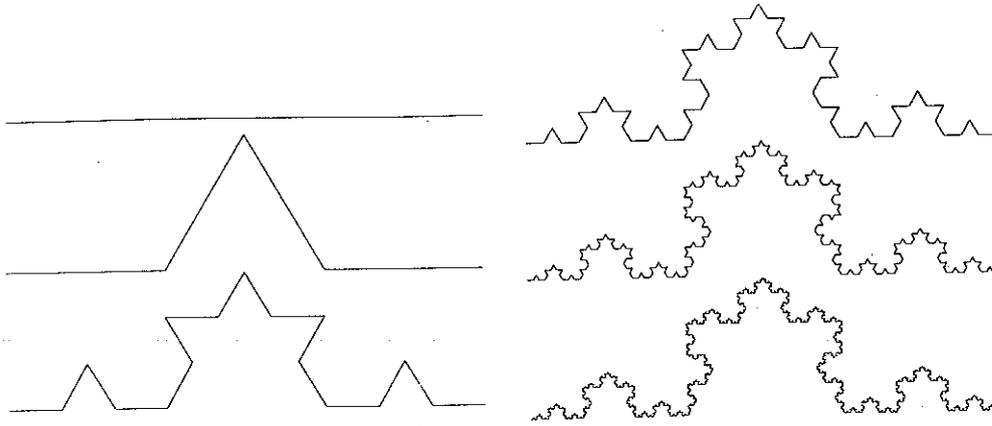
Le mérite revient à Benoît Mandelbrot d'avoir réalisé que ce type d'objets se rencontre très fréquemment dans la nature, et qu'ils peuvent être décrits dans un formalisme commun qui est celui de la géométrie fractale (mot inventé par lui).

◇ **DIMENSION FRACTALE** : La description d'un objet fractal débute avec sa dimension fractale. Ce nombre est une mesure de comment, en quelque sorte, la masse est réduite quand on passe de l'objet entier à ses propres détails. Plusieurs définitions mathématiques rigoureuses de la dimension fractale existent. Dans les cas particuliers, ces définitions donnent assez souvent un résultat numérique identique pour des fractals déterministes, et assez souvent des résultats différents pour des fractals statistiques. Une définition courante, qui est celle utilisée à quelques reprises au chapitre VII est la suivante : considérons un objet (fractal ou pas) dans un espace euclidien de dimension  $D$ . Comptons le nombre de boîtes de taille  $e$  nécessaires pour

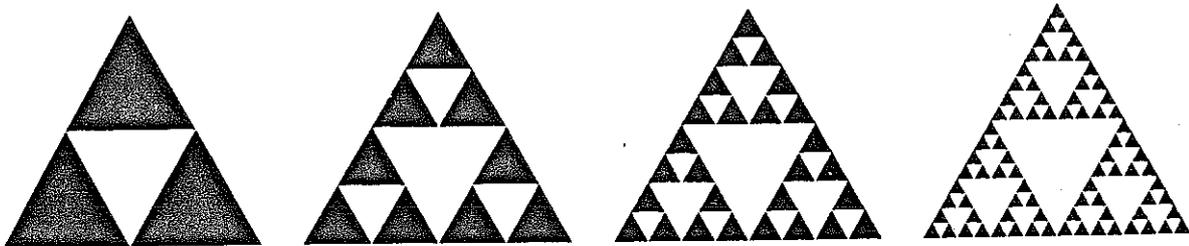
recouvrir complètement l'objet. Si ce nombre varie comme  $e^{-D}$ , alors  $D$  est la dimension fractale de l'objet. Pour des objets compacts ou périodiques,  $D$  est identique à la dimension euclidienne de l'objet. Prenons l'exemple d'une portion de ligne, de longueur  $L$  : il faut une boîte de taille  $L$  et une seule pour glisser la ligne dedans. Si je considère maintenant une boîte de taille  $e$ , il va en falloir un nombre tout simplement égal à  $L/e$ . Le nombre de boîtes de taille  $e$  nécessaires pour recouvrir la ligne est donc de la forme  $e^{-1}$ , ce qui traduit le fait que la dimension euclidienne de l'objet est 1. Si nous prenons l'exemple d'un carré homogène de côté  $L$ , ou d'un damier, dont on ne comptabiliserait que les cases noires, nous observons qu'il faut une boîte et une seule de taille  $L$ , et qu'il faut un nombre de boîtes de taille  $e$  qui est  $L^2/e^2$ . Ce nombre se comporte comme  $e^{-2}$ . Dans ce cas  $D$  vaut 2, et c'est encore la dimension euclidienne de l'espace sous-jacent : il ne s'agit pas d'une coïncidence bien entendu, la dimension fractale d'un objet homogène est identique à la dimension euclidienne de l'espace dans lequel il est plongé.

Les objets fractals sont donc des objets tels que la dimension fractale n'est pas celle de l'espace euclidien dans lequel ils sont plongés (encore qu'on puisse construire des exceptions). Ces objets sont inhomogènes, et, comme ils sont invariants d'échelle, s'ils ont un type d'irrégularité à une certaine échelle, cette irrégularité doit se retrouver à toutes les échelles. Par exemple, si l'objet contient des trous, alors il contient des trous plus petits et plus grands, à toutes les échelles. C'est le cas du tapis de Serpienski (figure 8.2), qui contient un trou central puis des trous latéraux plus petits, et à l'intérieur des motifs, encore des trous, toujours des petits trous. Une des conséquences de cet aspect des choses, c'est que le contour d'un objet fractal n'est pas rectifiable. Le bord ne peut pas être dérivé, et l'on ne peut pas non plus définir une coordonnée curviligne. Reprenons l'exemple du flocon de Von Koch: on voit que d'une extrémité à l'autre, la distance en restant le long du contour est multipliée par  $1+1/3$  à chaque itération. Pour un nombre (en théorie) infini d'itérations, la "longueur" du contour est infinie, et plus encore, la distance le long du flocon séparant deux points quelconques du flocon est infini. En outre le flocon possède une infinité de rugosités, ce qui rend son contour non dérivable.

8.1



On a représenté quelques itérations permettant de construire le flocon de Von Koch. A chaque étape, on remplace un segment par un contour plus long d'un tiers, constitué de quatre segments trois fois plus petits que le segment de l'étape précédente. La dimension fractale est  $\text{Log}(4)/\text{Log}(3)$ .



Un exemple de fractal parmi les plus populaires : le tapis de Sierpinski. Il est obtenu à partir d'un triangle, en y faisant un trou triangulaire au centre, puis encore un trou dans chacune des parties restantes, et ainsi de suite.

8.2

La dimension fractale est une manière de mesurer comment augmente la longueur du contour au fur et à mesure qu'on fait apparaître plus de détails. On peut en effet définir la dimension fractale de la manière suivante : on mesure le nombre de fois qu'il faut reporter un compas d'ouverture  $A$  donnée, pour parcourir la distance entre deux points fixes (comme par exemple les deux extrémités du flocon de Von Koch). Pour un objet linéaire, ce nombre varie comme  $A^{-1}$  : plus votre compas est fermé, plus il faudra le reporter le long du contour. Pour un objet fractal, ce nombre varie comme  $A^{-D}$ , et  $D$  n'est pas égale à 1. La dimension  $D$  trouvée ainsi est le plus souvent identique à celle mesurée par la méthode décrite précédemment. Il est en général impossible sur des objets "réels" (c'est à dire naturels) de démontrer cette égalité. Sur des objets "naturels", plusieurs mesures de dimension fractales sont, le plus souvent, mises en oeuvre, et la concordance des valeurs trouvées est un test supplémentaire de la "bonne" fractalité de l'objet étudié.

◇ CAS DES RAMIFICATIONS : Nous avons présenté au chapitre VII une autre manière de mesurer la dimension fractale. Il s'agit de celle proposée par E.L. Hinrichsen et J. Feder [HIN89][FE89] pour décrire des fractals ramifiés. Il s'agit cette fois de décrire la fractalité d'un objet inclus dans un plan, qui a la structure d'un arbre (ou d'une fougère, si on préfère). Typiquement, le genre de structure que nous avons observées au cours de la formation de dépôts électrolytiques. Comme on peut le voir sur les figures et photographies du chapitre précédent, l'arbre possède de grandes branches, et sur ces grandes branches des branches plus petites, et encore sur ces petites branches, de plus petites encore, etc... Les dimensions dont nous avons décrit la mise en oeuvre aux paragraphes précédents ne tiennent pas explicitement compte de la structure en arbre. On peut définir une dimension fractale d'une manière reliée plus directement à la structure. Pour cela, il faut procéder au comptage des branches et à la mesure de leur taille. On procède ainsi : On attribue au départ un numéro d'ordre identique à toutes les pointes de branches, sa valeur absolue n'a pas d'importance; appelons-le  $\Omega$ . On remonte alors une branche depuis une extrémité, jusqu'à aboutir à la première fourche en  $Y$ . A cet endroit, la branche en rejoint une autre. On compare la longueur des deux branches : on laisse le chiffre  $\Omega$  à la plus petite, et on attribue le chiffre  $\Omega-1$  à la plus grande. Une fois qu'on a fait cela pour toutes les pointes, il ne reste plus que des branches très petites, affectées d'un indice  $\Omega$  et des grandes branches affectées d'un indice  $\Omega-1$ . On recommence maintenant la procédure avec les

branches d'indice  $\Omega-1$ . De sorte qu'on aboutit à des branches moyennes d'indice  $\Omega-1$ , et des branches un peu plus grandes d'indice  $\Omega-2$ . Et ainsi de suite. Au bout du compte, chaque branche de l'arborescence s'est vu attribuer un indice, les indices sont décroissants à partir de  $\Omega$ , qui correspond aux branches les plus petites. Maintenant que toutes les branches sont classées par familles, on compte le nombre de branches dans chaque famille, et la taille moyenne de ces branches. L'arborescence sera statistiquement fractale si, en moyenne, la taille  $L$  des branches varie comme :  $L \sim r^{-\Omega}$  et le nombre  $N$  de branches de chaque type varie comme :  $N \sim p^{\Omega}$ . Ceci signifie simplement que d'une génération à l'autre, il y a en gros  $p$  fois plus de branches de tailles  $1/r$  fois plus petites.

La dimension fractale de l'arborescence est reliée asymptotiquement aux nombres  $p$  et  $r$  de la manière suivante :

$$D_f = \ln p / \ln r$$

Au moment où nous finissions la rédaction du manuscrit définitif destiné à l'imprimeur, paraissait un article de Peter Ossadnik, reprenant l'études des ramifications du DLA. P. Ossadnik [OSS92] confirme pour des amas de taille  $10^7$  particules, que les paramètres  $p$  et  $r$  sont bien définis dans le cas de la DLA, avec des valeurs proches de celles données par Hinrichsen et Feder.



## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

1.1	Premières étapes du processus de DLA.	p.17
1.2	Amas de 6 000 000 de particules.	p.18
1.3	Amas de 2000 particules dans une boîte.	p.20
1.4	Lieux d'arrivée des points sur un amas.	p.21
1.5	Amas anisotrope (à quatre branches).	p.21
1.6	Amas anisotrope (à six branches).	p.21
1.7	Interface obtenue par digitation visqueuse.	p.29
1.8	Table des conditions expérimentales.	p.34
1.9	Extrait de l'article de Matsushita <i>et al.</i>	p.40
1.10	Extraits d'articles de PRL.	p.40

### Chapitre II

2.1	Géométrie étudiée.	p.47
2.2	Extrait de l'article de J.-N. Chazalviel.	p.56
2.3	Schéma des déplacements des ions (modèle stationnaire).	p.58

### Chapitre III

3.1	Schéma de la cellule pseudo bi-dimensionnelle.	p.65
3.2	Les différentes zones présentes en solution.	p.67
3.3	Schéma des déplacements des ions (modèle stationnaire).	p.67
3.4	Schéma des cellules radiales.	p.75
3.5	Vitesse en géométrie circulaire, tension constante.	p.78

## Chapitre IV

4.1	Le premier dispositif expérimental.	p.83
4.2	Le second dispositif expérimental.	p.84
4.3	Le dispositif avec des sondes.	p.87
4.4	Schéma de l'alimentation électrique.	p.88
4.5	Reproductibilité des expériences.	p.90
4.6	Images de dépôts dense et "fractal".	p.92
4.7	Chute de potentiel typique.	p.92
4.8	Chute de potentiel, fonction de la densité de courant.	p.94
4.9	Position du front fonction du temps.	p.97
4.10	Effet du champ sur la vitesse de croissance.	p.100
4.11	Effet de la concentration sur la vitesse de croissance.	p.103
4.12	Le rapport de masse $\zeta$ (sulfate de cuivre).	p.104
4.13	Le rapport de masse $\zeta$ (acetate de cuivre).	p.105
4.14	Enregistrement avec une sonde en solution.	p.109
4.15	Enregistrement avec les sondes parallèles.	p.110
4.16	Enregistrement avec les sondes perpendiculaires.	p.111
4.17	La chute de potentiel aux pointes.	p.114
4.18	Détail du potentiel en début de croissance.	p.116

## Chapitre V

5.1	Effet Hecker en géométrie carrée.	p.122
5.2	Effet Hecker en géométrie circulaire et parallèle.	p.123
5.3	Rupture de pente sur $V(t)$ .	p.125
5.4	Dérivée de la courbe 5.3.	p.125
5.5	Croissance circulaire.	p.128
5.6	Equipotentiels en géométrie point-carré.	p.128
5.7	Expérience en carré.	p.130
5.8	Résultat de la simulation.	p.131
5.9	Résultat final de la simulation.	p.134
5.10	Comparaison théorie-expérience.	p.134
5.11	Simulation complémentaire.	p.135
5.12	Rupture de pente sur $V(t)$ .	p.138

5.13	Dérivée des courbes 5.12.	p.139
5.14	Schéma de l'électrode "guillotine".	p.142
5.15	Résultat de l'expérience "guillotine".	p.143
5.16	Table des mobilités.	p.143
5.17	Impossibilité d'un front chargé.	p.146
5.18	Rupture de pente sur $V(t)$ .	p.151

## Chapitre VI

6.1	Profil de concentration (anion, très coloré).	p.165
6.2	Schéma simplifié des profils de concentration.	p.167
6.3	Voisinage des pointes, en contraste interférentiel.	p.169
6.4	Voisinage des pointes, en contraste interférentiel.	p.169
6.5	Mouvement électro-convectif.	p.171
6.6	Mécanisme d'écrantage.	p.173
6.7	Mécanisme d'écrantage.	p.173
6.8	Stabilisation.	p.174
6.9	Micro-dendrites.	p.174
6.10	Schéma du problème électro-convectif.	p.178
6.11	Profil de Poiseuille.	p.178
6.12	Une pointe seule.	p.180
6.13	Quatre pointes statiques.	p.180
6.14	Pointes en translation.	p.185
6.15	Schéma des déplacements des ions.	p.190
6.16	Schéma des concentrations.	p.190

## Chapitre VII

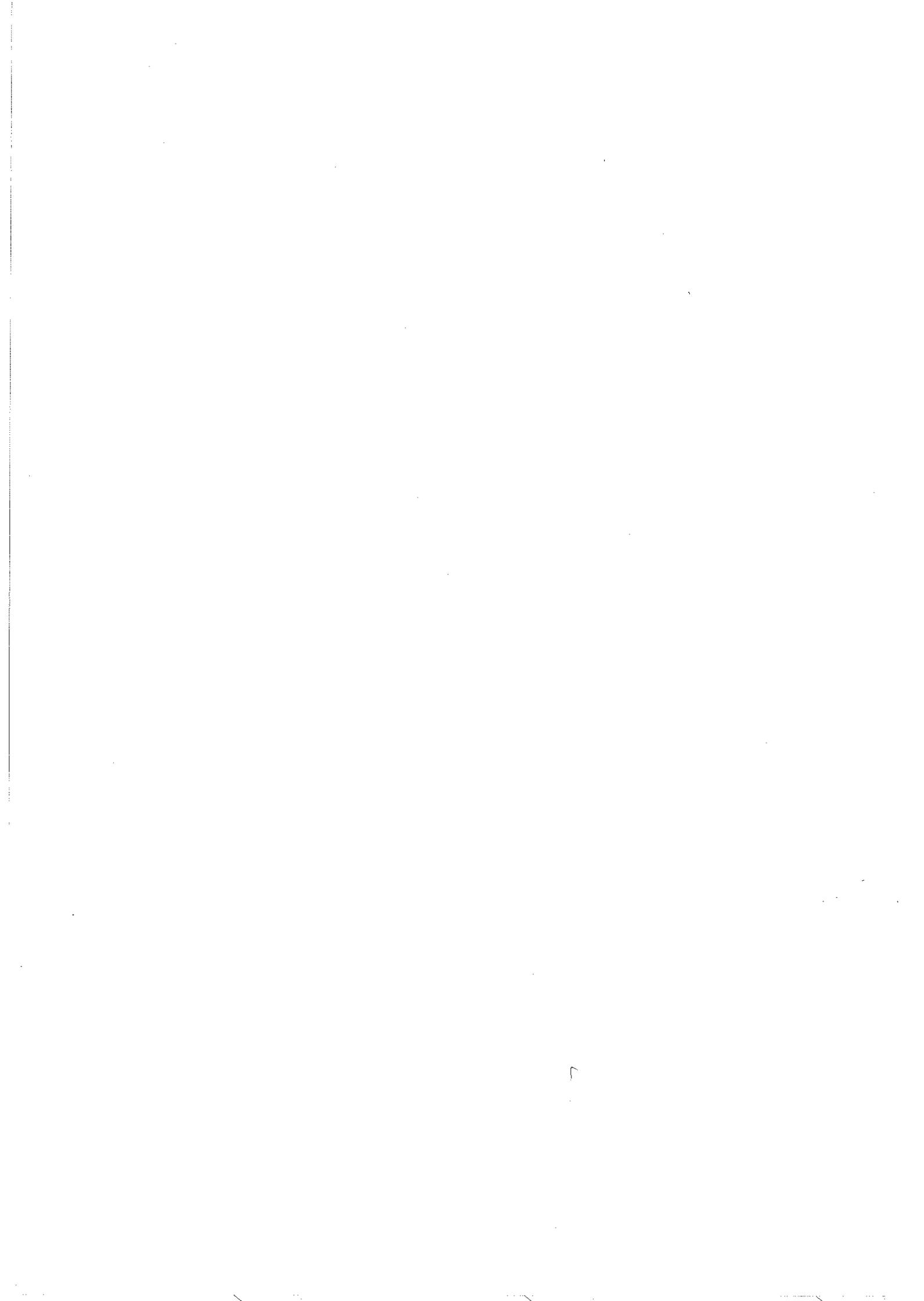
7.1	Image digitale d'arborescence.	p.201
7.2	Exemples de dépôts "fractals" et de dépôts denses.	p.204
7.3	Microscopie électronique des plus petites branches.	p.206
7.4	Potentiel et champ en arrière d'une lame, en volume.	p.208
7.5	Agrandissements successifs du dépôt.	p.210
7.6	Dimension fractale du dépôt.	p.212

7.7	Grandes et petites boîtes	p.215
7.8	Résultat pour les paramètres hiérarchiques;	p.215
7.9	Arbres hiérarchiques.	p.218

## ANNEXE

8.1	Flocon de Von Koch.	p.227
8.2	Tapis de Serpinski	p.227

## REFERENCES



- [ARG88] F.Argoul, A. Arneodo, G. Grasseau, H. L. Swinney, Phys. Rev. Lett. **61**, (22), 2558 (1988).
- [AR891] A. Arneodo, Y. Couder, G. Grasseau, V. Hakim and M. Rabaud Proceedings of the NATO ARW (Streiberg, September 1989) "*Nonlinear Evolution of Spatio Temporal Structures in Dissipative Continuous Systems*" Edited by F. H. Busse and L. Kramer.
- [AR892] A. Arneodo, Y. Couder, G. Grasseau, V. Hakim and M. Rabaud, Phys. Rev. Lett. **63** (9), 984 (1989).
- [BA89] Robin Ball and Martin Blunt, Phys. Rev. A **39** (7), 3591-3596 (1989).
- [BA91] R.C. Ball, P.W. Barker and R. Blumenfeld, Europhysics Lett. **16** (1), pp.47-52 (1991)
- [BRA84] R.M. Brady and R.C. Ball, Nature, Vol. 309, 17 MAY 1984.
- [BRE91] E. Brener, H. Levine and Yuhai Tu, Phys. Rev. Lett. **66** (15), 1978, (1991).
- [BE85] E. Ben-Jacob, R. Godbey, N. D. Goldenfeld, J. Koplick, H. Levine, T. Mueller and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **55** (12), 1315, (1985).
- [BE86] E. Ben-Jacob, G. Deutscher, P. Garik, N. D. Goldenfeld, and Y. Lareah Phys.Rev. Lett. **57**, 1903, (1986).
- [BE90] E. Ben-Jacob and P. Garik, Nature Vol. 343, 8 February 1990.
- [BEN86] D. Bensimon, Leo P. Kadanoff, Shoudan Liang, B. I. Shraiman and Chao Tang, revista Mexicana de Fisica (suplemento) 32, N° S1 (1986) S101-S149.
- [BH91] *Fractals and Disordered Systems* , Armin Bunde and Schlomo Havlin Editors, Springer Verlag Berlin, 1991.
- [BRO84] R. C. Brower, D. Kessler, J. Koplick and H. Levine, Phys. Rev. A

29 (3) 1335-1342 (1984).

- [BRU90] R. Bruinsma and S. Alexander, J. Chem. Phys. **92**(5), 3074-3085, 1990  
1990.
- [CHA90] J.-N. Chazalviel, Phys. Rev. A **42** (12), 7355-7366, (1990).
- [CHA87] J.-N. Chazalviel, J. Electroanal. Chem., **233**, 37 (1987).
- [CO90] Y. Couder, F. Argoul, A. Arnéodo, J. Maurer and M. Rabaud, Phys. Rev. A  
**42**, N°6, 3499, (1990).
- [DE87] A. J. DeGregoria and L. W. Schwartz, Phys. Rev. A **58** (17), 1742-1744,  
(1987).
- [DES72] A. R. Despic and K. I. Popov, Moderns Aspects of Electrochemistry 7, p.  
199, 1972.
- [ECK89] J.-P. Eckmann, P. Meakin, I. Procaccia and R. Zeitak, Phys. Rev. A **39** (6),  
3185-3195, (1989).
- [ECK90] J.-P. Eckmann, P. Meakin, I. Procaccia and R. Zeitak, Phys. Rev. Lett.  
**65**, (1), 52-55, (1990).
- [FA89] F. Family, B.R. Masters and D.E. Platt, Physica D **38** (1989)  
98-103 (Proceedings of the International Conference Honouring Benoit B.  
MANDELBROT on his 65th birthday), North-Holland, Amsterdam.
- [FAL90] Kenneth Falconer, *Fractal Geometry*, Mathematical Foundations and  
Applications, John Wiley and Sons.
- [FE88] Jens Feder, *Fractals*, Plenum Press, New-York, 1988.
- [FE89] J. Feder, Einar L. Hinrichsen, K. Maloy and T. Jossang, Physica D **38**  
(1989) 104-111, (Proceedings of the International Conference Honouring

Benoit B. MANDELBROT on his 65th birthday), North-Holland, Amsterdam.

- [FLEI90] Fractals in the Natural Sciences, a Discussion organized and edited by M. Fleischmann, F.R.S, D.J. Tildesley and R.C. Ball.
- [FR85] U. Frisch and G. Parisi, in M. Ghil *et al.* (Editors) *Turbulence and Predictability in Geophysical Fluid Dynamics and Climate Dynamics*, International School of Physics "Enrico Fermi", Course 88, North-Holland, Amsterdam, 1985, p.84.
- [GA89] P. Garik, D. Barkey, E. Ben-Jacob, E. Bochner, N. Broxholm, B. Miller, B. ORR and R. Zamir. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2703 (1989).
- [GR86] D. G. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **56**, (12), 1264, (1986).
- [GR87] D. G. Grier, D. A. Kessler and L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **59** (20), 2315, (1987).
- [HAL85] T. C. Halsey, P.Meakin, and I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 854, (1986).
- [HE85] Nancy Hecker, D. G. Grier and L.M. Sander in *Fractal Aspects of Materials*, R. B. Laibowitz, B.B. Mandelbrot, D.E. Passoja editors 1985.
- [HI88] D. B. Hibbert and J. R. Melrose *Phys. Rev. A* **38**, 1036, (1988).
- [HI89] D. B. Hibbert, J. R. Melrose, *Proc. R. Soc. Lond. A* **423**, 149-158, (1989).
- [HU81] S.-C. Huang and M.E. Glicksman, *Acta Metallurgica*, Vol. 29, 701-715, (1981).
- [HOM87] G. M. Homsy, *Ann. Rev. Fluid. Mech.* 1987, 19: 271-311.

- [HON86] D. C. Hong, and J. S. Langer, *Phys. Rev. Lett.* **56** (19), 2032-2035, (1986).
- [IV47] G. P. Ivantsov, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, Vol. 58, N°4, 567-569, (1947).
- [KAH89] G.L.M.K.S. Kahanda and M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.* Vol.136, (1989).
- [KAD85] Leo P. Kadanoff, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 39, Nos 3/4, 1985, 267-283.
- [KAD90] Leo P. Kadanoff, *Phys. Rev. Lett.* **65** (24), 2986, (1990).
- [KE86] J. Kertész and T. Vicsek, *J. Phys.* **419**, L257 (1986).
- [LA90] L. Lam, R. D. Pochy and V. M. Castillo, in *Non-linear Structures in Physical Systems*, eds. L. Lam and H. C. Morris (Springer, New York, 1990).
- [LAN78] J. S. Langer and H. Müller-Krumbhaar *Acta Metallurgica*, Vol. 26, 1681-1687 and 1689-1695 (1978).
- [LI86] G. Li, D. Kessler and L. Sander, *Phys. Rev. A* **34** (4), 3535-3538, (1986).
- [LL84] Landau et Lifschitz, *Mécanique des Fluides*, éditions Mir, Moscou (1984)
- [MAN74] B. B. Mandelbrot, *J. Fluid. Mech.* **62**, 331(1974).
- [MAN82] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982).
- [MAN89] B. B. Mandelbrot *Multifractal Measures in The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Edited by DD. Avnir ©1989 John Willey & Sons Ltd.
- [MAN91] B. B. Mandelbrot and Carl J.G. Evertsz, *Sous presse Physica A*, Sept. 91.

- [MAT84] M. Matsushita, M.Sano, Y.Hayakawa, H.Honjo and Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. **53**, 286 (1984).
- [MAT89] M. Matsushita, *Experimental Observation of Aggregations, the Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Edited by D. Avnir, John Wiley & Sons Ltd, 1989.
- [MEA85] P. Meakin, H.E. Stanley, A. Coniglio, and T.A.Witten Phys. Rev. A **32**, 2364 (1985).
- [MEA85] P. Meakin, Phys. Rev. A **36**, 453 (1985).
- [ME90] J. R. Melrose, D.B. Hibbert and R. C. Ball, Phys. Rev. Lett. **65**, 24, 3009, (1990).
- [NIT86] J. Nittmann, Physica **140A** (1986), 124-133, North-Holland, Amsterdam.
- [NIE84] L. Niemeyer, L. Pietronero and H. J. Wiesmann, Phys. Rev. Lett. **52**, 1033, (1984).
- [OSS92] Peter Ossadnik, Phys. Rev. A **45** N°2, 1058-1059 (1992).
- [PD91] *Les Formes Fractales*, Elsevier/North Holland/Palais de la Découverte, E. Guyon et H. E. Stanley, on y trouve des photographies couleurs des structures arborescentes semblables aux amas de DLA les plus fameuses:  
 Dissolution du Plâtre:  
 G. Daccord, Phys. Rev. Lett. **58**, 479 (1987).  
 Claquage Diélectrique:  
 L. Niemeyer, L. Pietronero et H. W. Wiesmann, Phys. Rev. Lett. **52**, 1033 (1984).  
  
 Colonies de bactéries:  
 M. Matsushita et H. Fujikawa, Physica A **168**, 498 (1990).  
 Neurone Rétineux:

- F. Caserta, H. E. Stanley, G. Daccord, R. E. Hausman, W. Eldred et J. Nittmann, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 95 (1990).
- [PAT84] L. Paterson, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1621-1624, (1984).
- [PE88] *Dynamics of Curved Fronts*, edited by P. Pelcé, ©1988 Academic Press Inc., San Diego.
- [PO90] M.K. Pon and L. Lam, Proceedings of Workshop on "Non Linear and Chaotic Phenomena", Edmonton, Canada, July 16-27, 1990.
- [PT86] *Fractals in Physics*, Proc. of the Sixth Trieste International Symposium on Fractals in Physics, Luciano Pietronero and Erio Tosatti, Editors, North Holland, 1986.
- [RA88] M. Rabaud, Y. Couder and N. Gérard, *Phys. Rev. A* **37**, (3), 935 (1988).
- [SAN85] L. M. Sander, P. Ramanlal and E. Ben-Jacob, *Phys. Rev. Lett.* **32** (5), 3160-3163, (1985);
- [SAW86,1] Y. Sawada, A. Dougherty, and J. P. Gollub, *Phys. Rev. Lett.* **56** (12), 1260 (1986).
- [SAW86,2] Yasuji Sawada, *Physica* **140A** (1986), 134-141, NorthHolland, Amsterdam.
- [SAW89] Yasuji Sawada and Haruhiko Hyosu, *Physica D* **38** (1989) 299-303, (Proceedings of the International Conference Honouring Benoit B. MANDELBROT on his 65th birthday), North-Holland, Amsterdam.
- [SO86] *On Growth and Form*, edited by E. Stanley and N. Ostrowsky, 1986 Martinus Nijhoff Publishers.
- [SZ85] J. Szepl, J. Cserti, J. Kértesz, 1985, *J. Phys.* **A18**, L413.
- [TA85] Chao Tang, *Phys. Rev. A* **31** (3), 1977-1979, (1985).

- [TH89] H. Thomé, M. Rabaud, V. Hakim and Y. Couder, *Phys. Fluids A* **1** (2), February 1989.
- [VA88] *Universalities in Condensed Matter*, R. Jullien, L. Peliti, R. Rammal, N. Boccara Editors, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 88 pp188-124.
- [VA90] *Correlations and Connectivity*, Cargèse Nato Conference 1990.
- [VAN89] H. Van Damme, *Flow and Interfacial Instabilities in Newtonian and Colloidal Fluids, The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Edited by D. Avnir, John Wiley & Sons Ltd, 1989.
- [VIC89] Tamas Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, Singapore 1989.
- [WI81] T.A. Witten and L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400, (1981).
- [WI83] T.A. Witten and L.M. Sander, *Phys. Rev. B* **27**, 5686, (1983).

## LISTE DE PUBLICATIONS

V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, B. Sapoval, *J. of Electroanal. Chem.*, **290**, 249 (1990).

V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, B. Sapoval, *Correlations and Connectivity*, H.E. Stanley and N. Ostrowsky (eds) Proceedings of the NATO Cargèse conference, pp304-305, 1990 Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, B. Sapoval, *Ann. Chim. Fr.* 1991, **16**, pp. 143-148.

V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. A*, **43** (12), 6908-6916 (1991).

V. Fleury, *J. Mater. Res. Soc.* Vol. 6, N° 6 (1991), 1169- 1174.

V. Fleury, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, B. Sapoval, *Phys. Rev. A*, **44**, (10), 6693-6705 (1991).

M. Rosso, V. Fleury, J.-N. Chazalviel, B. Sapoval, *Revue du Palais de la Découverte*, Numéro Spécial Cinquantenaire du CNRS, 1990.

V. Fleury, J.-N. Chazalviel et M. Rosso, *Phys. Rev. Lett.* **68**, (16) 2492-2495, (1992).

J.-N. Chazalviel, V. Fleury and M. Rosso, *Electrodeposition of Fractal Aggregates*, in *Trends in Electrochemistry*, Research Trends publisher (India).

V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso and B. Sapoval, comment in *Phys. Rev. Lett.* (sous presse).

V. Fleury, Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique.

## CONFERENCES.

V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, B. Sapoval, Aspects de la croissance d'agrégats de cuivre obtenus par électrodéposition, "Physique en Herbe", Strasbourg, Juin 1989.

J.-N. Chazalviel, V. Fleury, M. Rosso, B. Sapoval, Electrodeposition without supporting electrolyte : ion depletion, space charge, and ramified growth, 179<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Washington DC, 4-10 mai 1991.

M. Rosso, V. Fleury, J.-N. Chazalviel, B. Sapoval, and E. Chassaing, *Mat. Res. Soc. Extended Abstract (EA-25)*. 1990 Materials Research Society, Pittsburgh.

V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, B. Sapoval, Migrations d'ions au cours de la croissance de dépôts électrolytiques. XXII<sup>èmes</sup> Journées de la Cinétique Hétérogène CEN-Fontenay aux Roses 27-28 mars 1991.

V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, B. Sapoval, Extended Abstracts Electro. Chem. Soc. meeting, Saint-Louis May 1992.

M. Rosso, V. Fleury, J.-N. Chazalviel, B. Sapoval, NATO ASI Series *Growth Pattern in Physical Sciences and Biology*, Granada 7-11 octobre 1991, E. Louis, L.M. Sander, P. Meakin, and J.M. Garcia-Ruiz Editors.

