

III.2.3. Analyse microstructurale

L'évolution de la taille moyenne des cristallites des solutions solides Ni(P) en fonction du potentiel appliqué, est représentée sur la *figure III.14*. On constate que la taille moyenne des cristallites de la solution solide Ni(P)-1 dans les couches déposées à -1,3 et -1,15 V pendant 10 min est constante (~ 10 nm). Toutefois, elle atteint une valeur de l'ordre de 98 nm pour un potentiel de dépôt de -1 V. L'augmentation de la taille des cristallites est accompagnée de la disparition de la phase amorphe. En revanche, la taille moyenne des cristallites de la phase Ni(P)-1 obtenue pendant 20 min reste presque constante ~10 nm. L'affinement de la taille des cristallites peut être lié à l'addition de la saccharine qui contribue à l'inhibition du mécanisme de la croissance. La taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2 varie de 93 à 100 nm dans les couches déposées pendant 10 min et de 51 à 89 nm dans les couches déposées pendant 20 min. La différence entre les tailles des cristallites des phases Ni(P)-1 et Ni(P)-2 peut être attribuée à la compétition entre les processus de nucléation et de croissance cristalline et/ou à la différence de concentration du phosphore dans les deux solutions solides. Généralement, la cinétique d'affinement de la taille des grains est plus rapide à une concentration critique du phosphore où l'amorphisation peut se produire (Watanaba 2004). Il a été rapporté que la taille des grains des dépôts électrolytiques dépend fortement de la composition chimique et des paramètres de dépôt (Abdel-Karim, et al 2011).

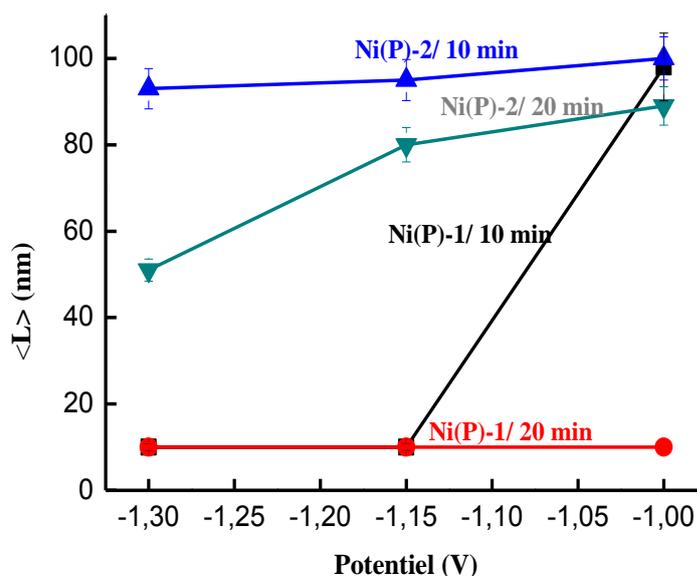


Figure III. 14 : Variation de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, des structures Ni(P)-1 et Ni(P)-2 en fonction du potentiel pour $t=10$ min et $t=20$ min.

Sachant que le phosphore préfère les positions substitutionnelles dans les joints de grains et la jonction triple, une grande quantité du phosphore peut être trouvée au niveau de l'interface. Il a été rapporté que la concentration maximale du phosphore dans le joint du grain, C_{gb} , atteint une valeur de 15 at. % (Färber, et al 2000). La taille des grains peut être estimée en fonction de la concentration du phosphore, en utilisant l'expression suivante :

$$L(c_0) = \frac{\Delta}{1 - \left(\frac{c_0 - c_{gb}}{c_g - c_{gb}}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (III.3)$$

Où c_0 représente la concentration moyenne du phosphore, Δ l'épaisseur du joint de grain qui est de l'ordre de 0,8 à 1 nm dans les couches Ni-P et C_g représente la concentration du P dans les grains qui est de l'ordre de 1 at.% (Kreye, et al 1995). La taille des grains diminue de 11,4 jusqu'à 2 nm avec l'augmentation du pourcentage de phosphore de 4,10 à 12,21 at.%, respectivement. Dans le cas où la concentration du P atteint 12 at.%, une structure type amorphe peut être formée. La dissolution partielle du phosphore dans le réseau cristallin du Ni conduit à sa perturbation et augmente la possibilité d'amorphisation. Ce résultat est comparable à ceux obtenus par d'autres chercheurs (Kreye, et al 1995, Lewis, et al 1996, Rittner, et al 1997, Färber, et al 2000, Jiaqiang, et al 2005, Chang, et al 2007, Hou, et al 2007, Chang, et al 2008, Huang, et al 2010 et Kasazaki, et al 2014, Czagany et al 2017). Kasazaki et al. ont trouvé que la taille des grains diminue de 13,7 nm à 9,5 nm lorsque la teneur en P augmente de 0,7 à 1,23 wt.%, respectivement (Kasazaki, et al 2014).

III.2.1. Proportion relative des phases

L'évolution des proportions relatives de la solution solide Ni(P), en fonction du potentiel appliqué, est montrée sur la *figure III.15*. On constate que les proportions relatives des solutions solides Ni(P)-1 et Ni(P)-2 restent presque constantes dans les couches déposées pendant 10 min. En revanche, pour les couches déposées pendant 20 min, il est observé une diminution progressive de la proportion relative de la phase Ni(P)-1 qui passe de 81 à 47 % avec l'évolution du potentiel. Simultanément, la proportion relative de la solution solide Ni(P)-2 augmente avec l'évolution du potentiel où elle atteint une valeur de l'ordre de 27 % dans la couche déposée à un potentiel de -1 V.

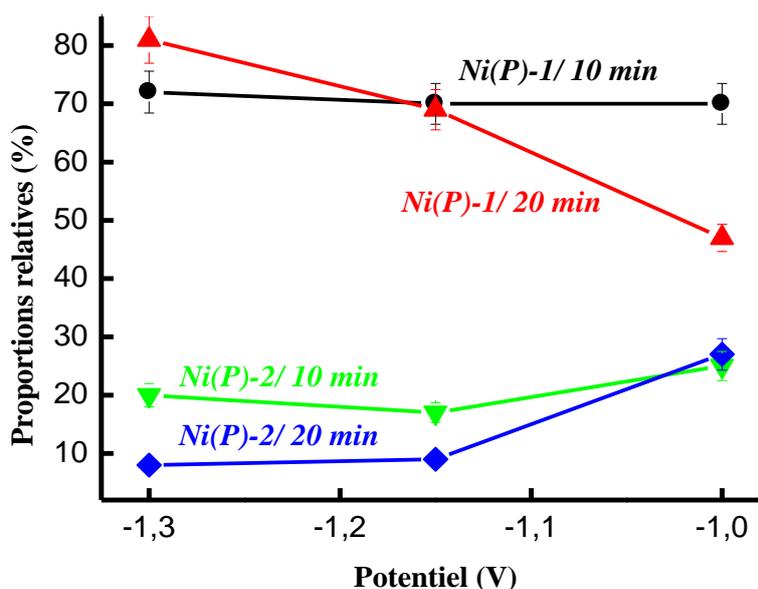


Figure III.15 : Evolution de la proportion relative de la solution solide Ni(P)-1 et Ni(P)-2 en fonction du potentiel.

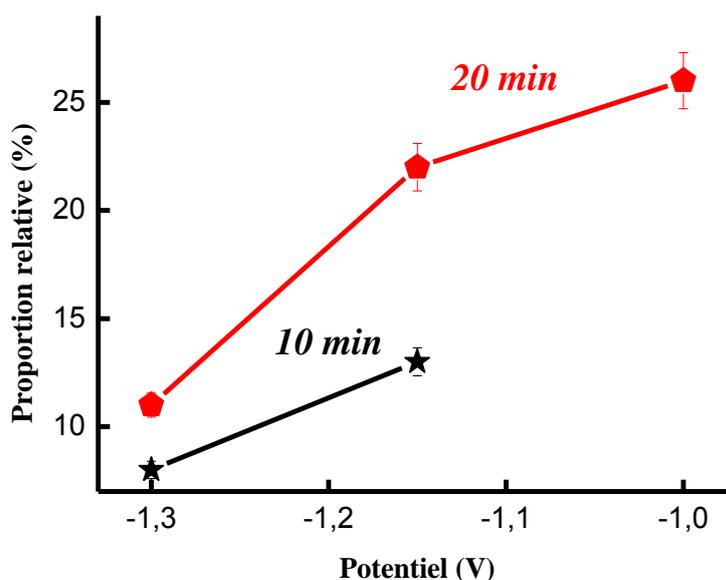


Figure III. 16 : Evolution de la proportion relative de la phase amorphe en fonction du potentiel.

L'augmentation de la proportion relative de la phase amorphe (figure III.16) est probablement liée à la variation de la concentration en phosphore. Néanmoins, dans les couches déposées pendant 10 min, le pourcentage de la phase amorphe augmente légèrement de 8 % à 13 % pour des potentiels de -1,3 à -1,15 V, respectivement. Ceci peut être corrélé à l'augmentation de la concentration du P de 8,64 at.% à ~11 at.%. On peut noter que les couches Ni-P peuvent être produites dans un état nanocristallin pour une concentration en phosphore

inférieure à 8 at. % et dans un état type amorphe pour une concentration de l'ordre de 12 at. %. La proportion relative de la phase amorphe augmente avec l'évolution du potentiel pour atteindre une valeur maximale d'environ 26 % dans la couche déposée pendant 20 min. Celle-ci peut être corrélée à la diminution de la proportion relative de la solution solide Ni(P)-1 jusqu'à 47 %.

Supposant que les grains nanocristallins ont une structure de type tétrakaïdèdre (structure des polygones à quatorze faces), la fraction volumique d'interface, F_{ic} , peut être estimée à partir de la taille des grains (Palumbo, et al 1990), en utilisant l'expression suivante :

$$F_{ic} = 1 - \left(\frac{L - \Delta}{L} \right)^3 \quad (III.4)$$

où Δ est l'épaisseur des joints de grains qui est de l'ordre de 1 nm dans les couches nanocristallines Ni-P (Kreye, et al 1995). Par conséquent, la fraction de l'interface totale peut être estimée à 27% environ pour la solution solide Ni(P)-1, pour une taille moyenne des grains de l'ordre de 10 nm et d'environ 3 à 5,7% pour Ni(P)-2 avec des tailles des grains de 100 nm et 51 nm, respectivement. Il a été montré que la contribution importante de l'interface qui est de l'ordre de 42,1% dans l'alliage Ni-14,7 %.P a été attribuée à l'affinement de la taille des grains (~ 6 nm) (Szpunar, et al. 1998).

L'électrodéposition est une méthode qui induit généralement des contraintes internes. L'origine de ces contraintes dépend de la réduction de la taille des grains et/ou du mécanisme de déposition (Thiele, et al 2005). Ainsi, différents types de microstructure peuvent être obtenus dans les revêtements électrolytiques (Merchant 1995). En effet, des solutions solides sursaturées, des phases métastables ou amorphes et des composés intermétalliques peuvent être observés dans les alliages électrodéposés. Le mécanisme de formation des phases peut être contrôlé par les paramètres électriques (densité du courant ou potentiel appliqué) et électrolytes (température du bain, pH, concentration,...). D'après Watanabe, la formation des phases métastables ou amorphes dans les revêtements électrodéposés peut être expliquée par les interactions entre les adatoms du métal déposé. De ce fait, la décharge des ions métalliques lors de l'application d'un champ électrique intense peut générer une élévation de la température des adatoms. Ces derniers migrent vers la cathode par le mécanisme de diffusion. Ensuite, les

adatoms déposés subissent un refroidissement rapide et forment finalement des phases métastables (Watanabe et al 2004).

III.3. Microdureté

La dureté est définie comme étant la résistance mécanique d'un matériau. Les méthodes de mesure de la dureté sont basées sur la pénétration d'un indenteur à la surface d'un matériau. La valeur de la dureté est déterminée par la mesure de la dimension ou de la profondeur de l'empreinte faite par l'indenteur soumis à des charges et des vitesses d'application contrôlées. La dureté dépend du mode de pénétration, de la nature et la forme du matériau. Dans une couche mince, la taille des grains, la porosité et la densité atomique influencent la valeur de la dureté.

Les valeurs moyennes de la microdureté des couches Ni-P varient entre 128,4 et 665,4 $H_{V0,3}$ (Tableau III.4). On constate que la microdureté augmente d'un facteur de deux à quatre fois avec l'augmentation du temps de déposition pour le même potentiel. Cette augmentation peut être attribuée aux modifications microstructurales. La valeur élevée de la microdureté est obtenue dans la couche déposée pendant 20 min à un potentiel de $-1,15$ V.

Tableau III. 4 : Variation de la microdureté en fonction des conditions de déposition.

Temps (min)	10			20		
E (V)	-1,3	-1,15	-1	-1,3	-1,15	-1
Microdureté (± 1) ($H_{V0,3}$)	331	384	128,4	663,2	665,4	498

La figure III.17 présente l'évolution de la microdureté en fonction de la taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2. Il est observé une augmentation importante de la microdureté lorsque la taille des cristallites diminue, et particulièrement entre 50 et 80 nm. L'augmentation de la dureté avec la diminution de la taille de grains pour des couches électrodéposées de nickel en bain sulfamate a été observée lorsque la taille de grains diminue de 750 nm à 30 nm avec un changement de la texture cristallographique de (200) à non texturé (Godon 2010).

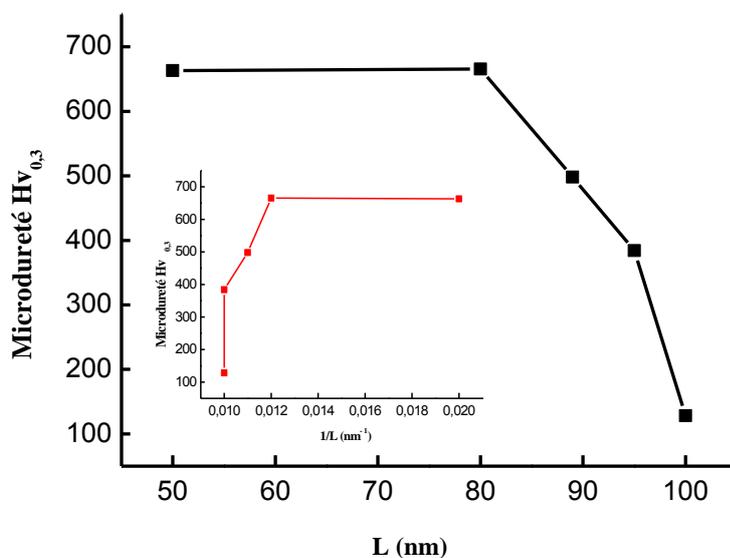


Figure III.17 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2.

Différentes valeurs de la microdureté ont été obtenues pour les alliages Ni-P électrodéposés à différentes concentrations de phosphore. Les valeurs de 680 Hv (Jeong, et al. 2003), 385 Hv (Sadreddini et al 2017) et 520 Hv_{0.1} (Sudagar, et al 2013) ont été obtenues pour 1,2 wt.% P, 8,58 wt. % P et 10 wt.% P, respectivement. De plus, un traitement thermique des revêtements Ni-P à 400°C résulte en une augmentation de leur microdureté jusqu'à 1200 Hv_{0.1} (Sudagar, et al 2013). L'augmentation de la microdureté a été attribuée à la formation du phosphure Ni₃P (Jeong, et al. 2003, Balaraju, et al 2007) et/ou au phénomène de relaxation structurale au niveau des joints de grains.

L'évolution de la dureté avec la concentration du phosphore dans les dépôts Ni-P a été étudiée par Huang et al (Huang et al 2010). La dissolution partielle du phosphore dans l'alliage résulte en une augmentation de la dureté qui atteint une valeur de l'ordre de 662 Hv pour une teneur en phosphore de 4 wt.%. L'augmentation de la concentration du phosphore jusqu'à 8 wt.% P et 14 wt.% P entraîne une diminution progressive de la microdureté. Les valeurs élevées de la dureté observée à faibles teneurs en phosphore ont été liées à la formation d'une solide solution Ni(P) (Jeong, et al. 2003). En revanche, Chang et al. ont attribué la faible dureté dans les alliages amorphes Ni-P à la fragilité de la structure amorphe (Chang, et al 2007). Les couches Ni-P sont plus dures que le Ni pur. Ceci peut être attribué à la présence du phosphore dans le réseau du nickel qui a pour effet de diminuer la taille des grains et donc la formation de couches plus denses. Cai et al. ont montré que l'obtention des tailles de grains plus faibles peut

entraîner une augmentation de la fraction volumique des joints de grains qui réduisent le mouvement de dislocations, et permettent ainsi d'obtenir une dureté plus élevée (Cai, et al 2009).

III.4. Mesures magnétiques

III.4.1. Courbe de première aimantation

Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques atomiques sont alignés sur de grandes distances et forment des domaines de même orientation, ou domaines de *Weiss*, séparés par des interfaces appelées parois de *Bloch*. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique peut entraîner une orientation de tous les dipôles magnétiques élémentaires dans la même direction. Cette aimantation s'effectue en général sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Si l'ensemble des dipôles magnétiques du matériau sont orientés dans une même direction, le matériau est aimanté à saturation. L'effet du champ magnétique extérieur, H , sur un échantillon ferromagnétique non aimanté se traduit par une courbe non linéaire $M = f(H)$, connue par la courbe de première aimantation ou courbe de magnétisation. C'est à partir de cette courbe qu'on peut définir le mécanisme d'aimantation et déterminer certaines grandeurs magnétiques telles que l'aimantation à saturation M_s , l'énergie d'anisotropie E_A et la susceptibilité initiale χ_m .

Les courbes de première aimantation des dépôts Ni-P mesurées à température ambiante pour des temps de déposition de 10 et 20 min sont représentées, respectivement, sur les *figures III.18* et *III.19*. L'aimantation augmente linéairement pour $H < 500$ Oe (région I), suivie d'une augmentation progressive (région II) puis un état stationnaire (région III).

- (i) L'augmentation linéaire du moment magnétique sous l'action du faible champ magnétique (région I) peut être liée au mouvement réversible des parois de Bloch. Cette région est caractérisée par le développement préférentiel et progressif des domaines magnétiques dans une direction voisine de H appliqué.
- (ii) L'augmentation progressive de l'aimantation avec le champ appliqué (région II) peut être expliquée par la croissance des domaines magnétiques. Ce mécanisme se fait par l'orientation progressive de ces domaines et par l'élimination des parois de Bloch, donc le mouvement des parois de Bloch se produit de façon irréversible.

- (iii) La stabilité de l'aimantation pour des champs plus forts peut être expliquée par la formation d'un seul domaine magnétique. Dans ce cas, l'orientation du champ magnétique interne devient parallèle au champ appliqué et l'aimantation est à saturation car il n'y a plus des domaines à orienter.

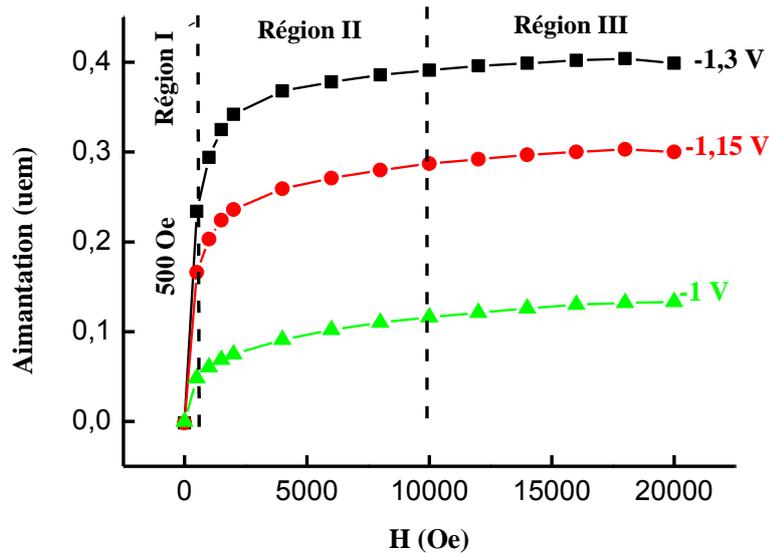


Figure III. 18 : Courbes de première aimantation en champs parallèle des dépôts obtenus pendant 10 min.

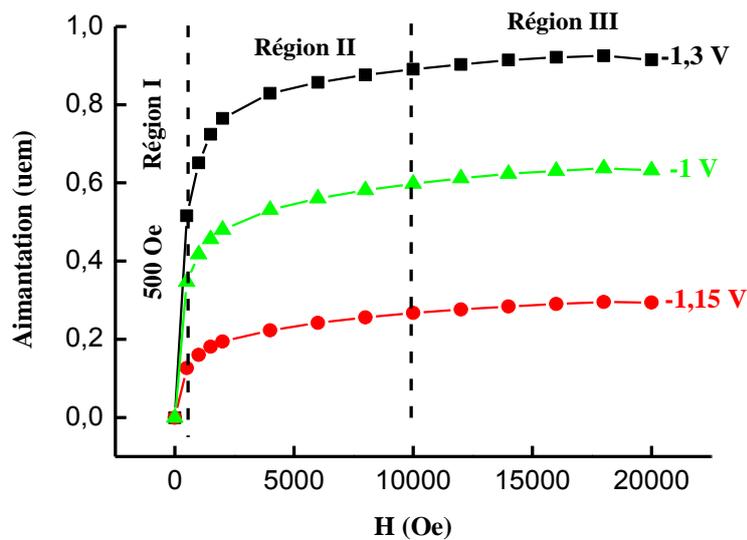


Figure III. 19 : Courbes de première aimantation en champs parallèle des dépôts obtenus pendant 20 min.

III.4.2. Les cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. En général, le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques peut être utilisé pour déterminer certains paramètres magnétiques tels que le champ coercitif (H_C), l'aimantation rémanente (M_r) et l'aimantation à saturation (M_s). Selon la forme du cycle d'hystérésis et les valeurs des grandeurs magnétiques, on peut distinguer deux types de matériaux ferromagnétiques, les matériaux doux caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit donc un faible champ coercitif, et les matériaux durs dont le cycle d'hystérésis est étendu et le champ coercitif est grand.

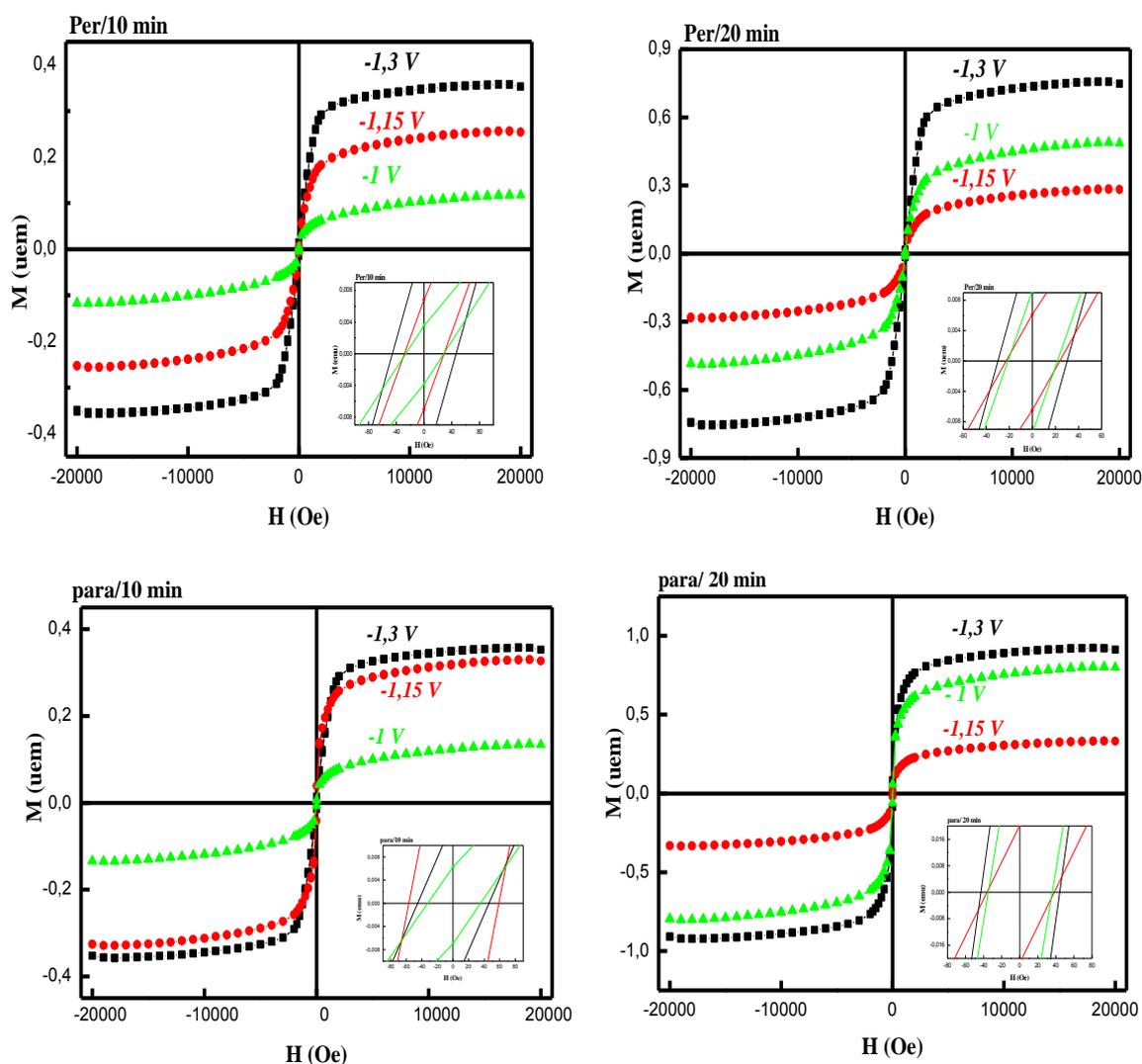


Figure III.20 : Cycles d'hystérésis en champs perpendiculaire et parallèle des couches nanostructurées Ni-P, en fonction du potentiel appliqué.

La *figure III.20* montre l'évolution des cycles d'hystérésis des couches nanostructurées Ni-P obtenues, à différents potentiels pour des temps de déposition de 10 min et 20 min, pour des champs magnétiques appliqués perpendiculairement et parallèlement au plan des couches. On constate que les cycles sont fermés, saturés et ont une forme sigmoïdale. La faible perte par hystérésis, qui représente l'énergie consommée en cyclant un matériau entre $-H$ et $+H$, est liée au caractère magnétique doux des dépôts. Néanmoins, la forme des cycles indique que les dépôts sont ferromagnétiques. Le caractère magnétique doux des dépôts peut être lié à la formation de la solution solide Ni(P) et/ou une phase amorphe riche en phosphore.

III.4.2.1. Le champ coercitif

Le champ coercitif (ou coercivité) est le champ qui doit être appliqué dans le sens opposé au champ à saturation, pour réduire à zéro la densité du flux magnétique d'un matériau aimanté ferromagnétique. La coercivité est une propriété de nature extrinsèque qui dépend de la microstructure du matériau comme la taille des grains et les défauts structuraux (joints de grains, lacunes, dislocations,...). De plus, la coercivité est généralement liée à l'anisotropie magnétique.

L'évolution du champ coercitif, H_c , en fonction du potentiel appliqué est montrée sur la *figure III.21*. Il est observé une diminution progressive de la coercivité dans tous les dépôts, sauf pour la couche électrodéposée à $-1,15$ pendant 10 min où le champ est parallèle au plan de la couche. La coercivité atteint une valeur maximale de l'ordre de 57,85 Oe. L'augmentation de la coercivité peut être attribuée à l'augmentation de la densité d'énergie des parois suite à l'introduction des défauts structuraux tels que les intersites et les joints de grains qui altèrent le mouvement des parois des domaines magnétiques.

L'augmentation de la coercivité peut être aussi attribuée à la diminution du couplage ferromagnétique lors de la substitution du nickel par le phosphore qui est non-magnétique. Ainsi, on peut noter que la valeur élevée de H_c peut être expliquée par la présence de deux phases où des grains ferromagnétiques sont couplés à une phase riche en phosphore. Dans l'alliage Co-Ni-P préparé par électrodéposition, Park et al. ont montré que l'augmentation du pH et la quantité de NaH_2PO_2 contribuent à l'augmentation de la coercivité (Park et al 2002).

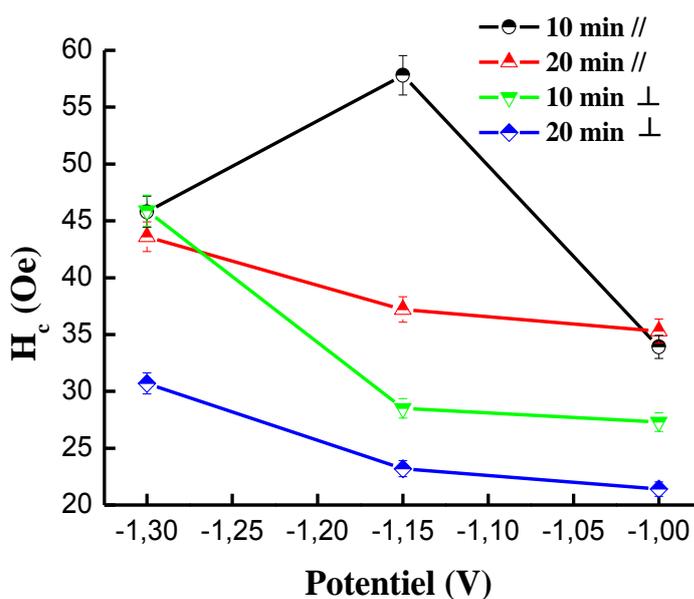


Figure III.21 : Variation du champ coercitif en fonction du potentiel appliqué.

Berrada et al. ont montré que la coercivité de l'alliage amorphe Ni-P augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en phosphore jusqu'à une concentration critique de 23 at.%. En dessous de cette composition la coercivité diminue. De plus, l'affinement structural et l'augmentation du désordre atomique suite à la sursaturation du réseau du Ni en P ont été responsables de la coercivité élevée ~ 12 kOe (Berrada et al 1978).

Dans les couches minces de nickel électrodéposées à différentes vitesses de balayage en potentiel et différents substrats (Or, Cu et ITO), l'augmentation de la coercivité avec l'épaisseur des dépôts a été liée à la présence d'une morphologie granulaire qui a pour effet de diminuer le couplage d'échange inter granulaire et donne naissance à de plus grands champs coercitifs (Mendome 2007).

La diminution de la coercivité peut être principalement due à la réduction de l'anisotropie magnétique lors de la formation de la solution solide Ni(P). Ceci est caractérisé par une augmentation de la proportion relative de la phase Ni(P)-2 avec l'évolution du potentiel. On peut en déduire, ainsi, que la diminution de la coercivité peut être attribuée à l'augmentation de la taille moyenne des nodules en surface (*figure III.23*). En effet, la présence de quelques grosses particules favorise la formation de plusieurs domaines magnétiques et l'aimantation se fait par le déplacement des parois de Bloch et par conséquent, une diminution de H_c .

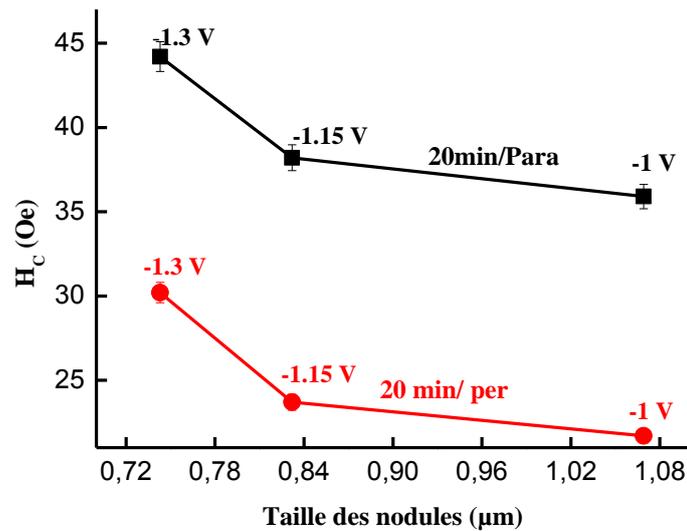


Figure III.22 : Variation du champ coercitif des dépôts obtenus pendant 20 min, en fonction de la taille des nodules.

D'après la *figure III.21*, on peut constater que les valeurs du champ coercitif mesurées en champ parallèle sont plus élevées que celles obtenues lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la couche. Par exemple, dans le dépôt obtenu à $-1,15$ V pendant 10 min, H_c augmente de 28,5 Oe pour un champ perpendiculaire jusqu'à 57,85 Oe pour un le champ parallèle. Ceci peut être expliqué par le fait que la direction de facile aimantation se trouve dans le plan des dépôts. Des valeurs de la coercivité de l'ordre de 40,6–55,3 Oe ont été obtenues à 5 K dans les matériaux denses nanostructurés à base de Ni–P préparés par la consolidation des nanopoudres par le procédé frittage flash ou Spark Plasma Sintering (Bousnina, et al. 2016).

III.4.2.2. Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation, M_s , est une grandeur intrinsèque essentielle, caractéristique du matériau magnétique. Elle est définie comme étant l'aimantation maximale lorsque tous les moments sont alignés dans le sens du champ appliqué. Le processus de l'aimantation est créé par le mouvement des parois des domaines et la rotation des spins. La *figure III.23* montre la variation de l'aimantation à saturation des couches déposées pendant 10 min, en fonction du potentiel. On peut constater que le comportement de l'aimantation à saturation dépend de la direction du champ magnétique appliqué et du potentiel. Deux comportements de M_s ont été observés: (i) une diminution linéaire lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan

des couches, et (ii) une augmentation suivie par une diminution lorsque le champ magnétique est parallèle au plan des couches. La diminution de M_s peut être attribuée à la réduction du moment magnétique suite aux modifications structurales. La dissolution partielle des atomes non magnétiques de phosphore dans le réseau cristallin du Ni conduit à une modification de la configuration électronique des plus proches voisins du nickel. La présence des atomes de P dans le voisinage immédiat des atomes de Ni peut entraîner la diminution de l'interaction magnétique d'échange et par conséquent, la diminution du moment magnétique. Aussi, la diminution de M_s dans la couche déposée à un potentiel de -1 V peut être liée à la formation de la phase Ni_2P , d'où la sursaturation du réseau cristallin du nickel en phosphore peut entraîner une réduction du couplage entre les grains ferromagnétiques. La valeur élevée de l'aimantation à saturation observée dans le dépôt obtenu à un potentiel de $-1,15$ V peut être liée à l'hétérogénéité chimique du dépôt et/ou à l'existence des défauts structuraux tels que les pores et les dislocations. Cette valeur de M_s est très proche de la valeur du nickel pur ($0,484$ uem).

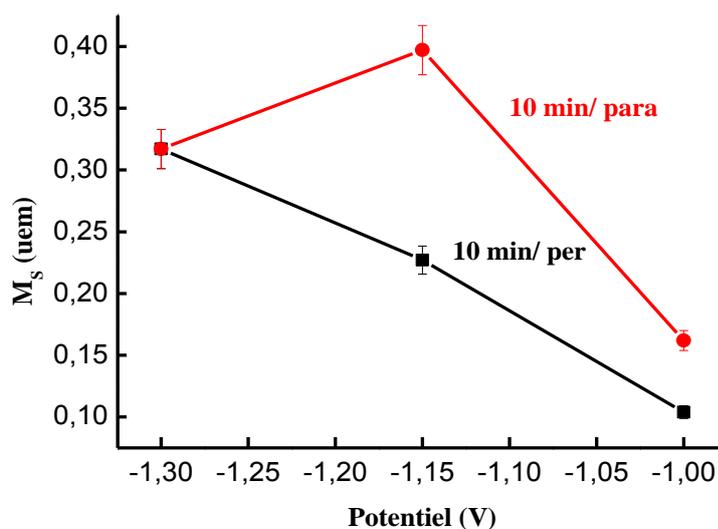


Figure III.23 : Evolution de l'aimantation à saturation des couches Ni-P électrodéposées pendant 10 min, en fonction du potentiel appliqué.

L'aimantation à saturation des alliages Ni-P dépend fortement de la composition chimique (Szpunar et al. 1998). Il a été montré que l'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation de la teneur en phosphore (Albert et al 1967, Berrada et al 1978, Huller et al 1985, Sonnberger et al 1986, Bakonyi et al 1993, Szpunar et al 1998 et Dhanapal et al 2017). Szpunar et al. ont trouvé que l'addition de 1,1 at. % de phosphore au nickel nanocristallin peut entraîner une diminution de 10 % de l'aimantation à saturation. De plus, la diminution de M_s

de 449,1 kA/m jusqu'à 63,6 kA/m peut être attribuée à l'augmentation de la fraction volumique d'interfaces de 27,1% à 42,1 %, respectivement (Szpunar et al 1998). La fraction volumique importante des joints de grains dans les matériaux nanostructurés peut influencer les moments magnétiques. L'aimantation à saturation peut être affectée par la nature du bain (alcalin ou basique), la température de traitement thermique et la concentration du phosphore (Osaka et al. 1988).

L'évolution de l'aimantation à saturation des couches électrodéposées pendant 20 min, en fonction du potentiel, présente le même comportement lorsque le champ magnétique appliqué est parallèle ou perpendiculaire au plan des couches. M_s décroît entre -1,3 V et -1,15 V puis augmente pour -1 V (figure III.24). Le comportement de M_s peut être corrélé à celui du paramètre cristallin de la solution solide Ni(P)-2. De ce fait, l'augmentation de l'aimantation à saturation peut être attribuée à l'expansion du réseau cristallin, et par conséquent au désordre structural.

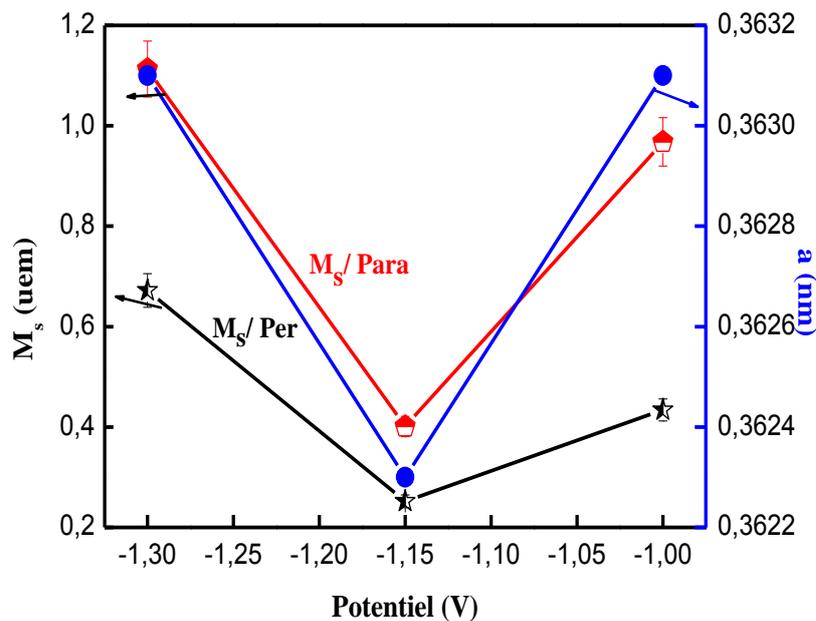


Figure III.24 : Evolution de l'aimantation à saturation et du paramètre cristallin de la phase Ni(P)-2 des couches électrodéposées pendant 20 min, en fonction du potentiel appliqué.

La substitution du nickel par un atome non magnétique comme le phosphore réduit l'aimantation de l'alliage. L'aimantation est liée à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins. Si l'atome de nickel est entouré d'autres atomes de nickel, il y a une augmentation de l'aimantation. Si, au contraire, il y a une diminution du couplage

ferromagnétique, l'aimantation diminue. Dhanapal et al. ont expliqué l'augmentation de l'aimantation à saturation avec la densité de courant dans les dépôts Ni-P par la formation de clusters riches en nickel (Dhanapal et al 2015). De plus, ces auteurs ont trouvé que la substitution des atomes du Ni par des atomes de P conduit à la réduction des interactions d'échange Ni-Ni. Ceci signifie que, pour une concentration critique en P, la diminution du moment magnétique est liée à la réduction du couplage entre les grains du nickel.

III.5.2.3. Aimantation rémanente réduite

Le rapport entre l'aimantation rémanente et l'aimantation à saturation, M_r/M_s , est un paramètre magnétique important pour déterminer l'énergie magnétique. Ce rapport dépend fortement de la taille des grains et constitue un moyen pour visualiser les variations de la taille de la fraction magnétique (Hartstra, 1982). Les rapports M_r/M_s et H_{cr}/H_s peuvent être utilisés pour évaluer la taille et la structure des domaines magnétiques (Day et al 1977). En effet, la valeur de M_r/M_s qui est inférieure à 0,1 correspond aux multidomaines, et celle comprise entre 0,1 et 0,5 aux pseudo-monodomaines (Parry 1965).

La figure III.25 représente la variation du rapport M_r/M_s en fonction du potentiel appliqué. Le rapport reste presque inchangé lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan des couches. En revanche, lors de l'application d'un champ magnétique parallèle au plan des couches, il est observé une augmentation rapide entre -1,3 V et -1,15 V, suivie d'une diminution pour -1 V dans les couches électrodéposées pendant 10 min. Simultanément, le rapport M_r/M_s diminue puis augmente dans les couches électrodéposées pendant 20 min. La diminution du rapport M_r/M_s peut être liée au processus d'amorphisation qui résulte en une réduction de l'anisotropie magnétique. Les valeurs obtenues du rapport M_r/M_s , qui sont dans l'intervalle 0,019 – 0,123 sont faibles par rapport à la valeur théorique pour une particule isotrope (0,5) (Stoner et al 1948). La valeur de M_r/M_s obtenue dans la couche déposée à un potentiel de -1,15 pendant 10 min est de l'ordre de 0,123. Ce dépôt appartient aux pseudo-monodomaines (pseudo-single domain, PMD). Le pseudo-monodomaine présente un nombre faible de parois et conserve une aimantation macroscopique élevée comme les monodomaines (single domain, SD), exigeant ainsi des champs magnétiques beaucoup plus grands. Par contre, une configuration des particules multidomaines (MD) se produit essentiellement dans les autres dépôts où le rapport M_r/M_s est inférieur à 0,1.

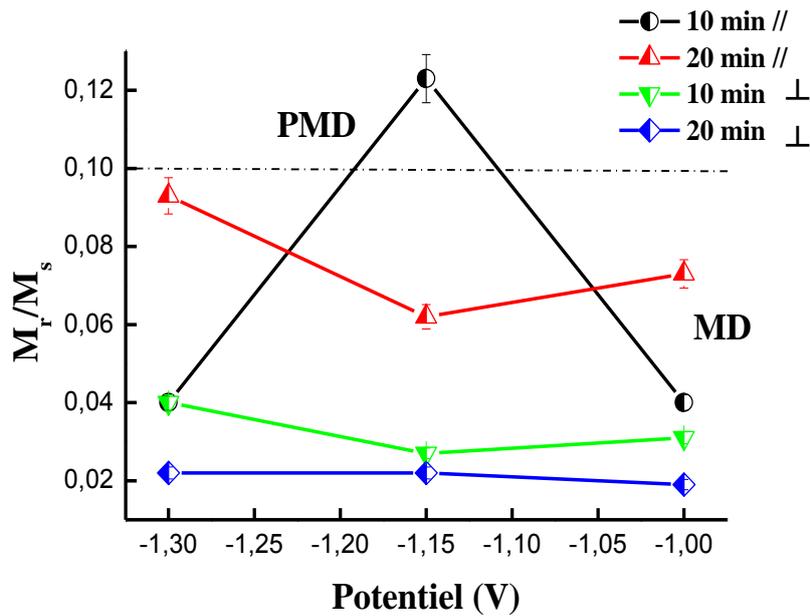


Figure III. 25 : Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s , en fonction du potentiel.

III.4.2.4. Constante d'anisotropie magnétique

Les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique dépendent de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes du cristal et/ou de la forme de l'échantillon étudié. L'anisotropie magnétique résulte de deux types d'interaction (i) l'interaction dipolaire entre moments magnétiques, dont la portée est nettement plus grande, à l'origine de l'anisotropie dipolaire (anisotropie de forme) et (ii) l'interaction spin-orbite qui favorise l'alignement des spins suivant des directions cristallographiques privilégiées dites axes de facile aimantation. L'orientation des moments magnétiques vers une direction différente de la direction privilégiée nécessite une énergie, appelée énergie d'anisotropie. La constante d'anisotropie magnétique, K , peut être estimée d'après le modèle de Stoner-Wohlfarth (Stoner et al 1948) à partir de la relation suivante :

$$H_A = 2K/M_S \quad (III.4)$$

avec H_A le champ d'anisotropie. Si les cycles d'hystérésis possèdent une forme sigmoïdale, le champ d'anisotropie est égal au champ à saturation H_s . Les variations de la constante d'anisotropie magnétique en fonction du potentiel dans les couches nanostructurées Ni-P selon la direction du champ appliqué sont montrées dans la *figure III.26*. Il est observé une dépendance entre la valeur d'anisotropie et la direction du champ magnétique. En effet, les

valeurs élevées de la constante d'anisotropie lors de l'application d'un champ magnétique parallèle au plan des couches peut entraîner une direction de facile aimantation dans le plan des dépôts. La compétition entre l'anisotropie magnéto-cristalline et de forme peut faciliter une aimantation dans le plan des dépôts (Fert et al 1999). Ceci peut contribuer à la formation des domaines magnétiques dans la direction parallèle des dépôts.

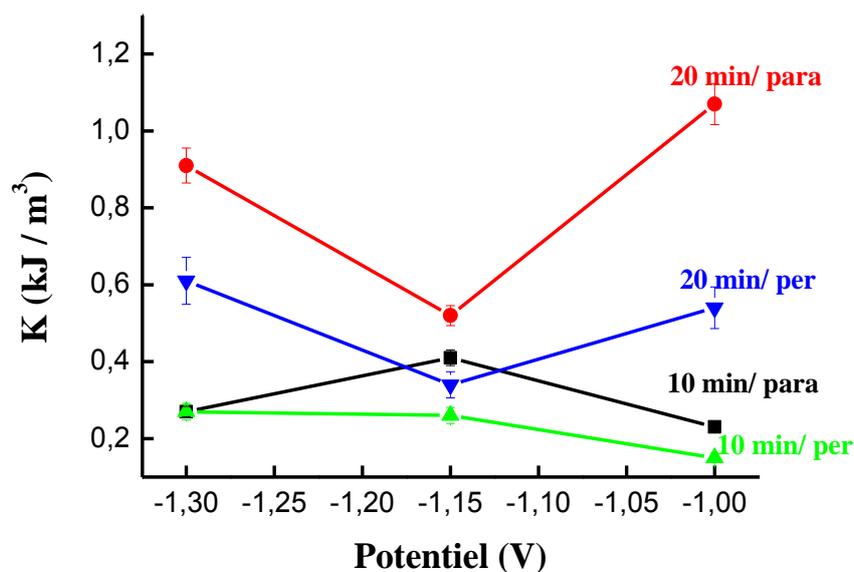


Figure III.26 : Variation de la constante d'anisotropie magnétique en fonction du potentiel appliqué.

La variation de la constante d'anisotropie en fonction du potentiel montre un comportement similaire à celui de l'aimantation à saturation. De ce fait, la diminution de la constante d'anisotropie peut être expliquée par la diminution de l'aimantation à saturation suite à la dissolution des atomes non magnétiques du P dans la matrice du Ni. Inoue et al. ont attribué la réduction de la constante d'anisotropie à la désorientation partielle des moments microscopiques par rapport à leur axe de facile aimantation (Inoue et al 2006). L'augmentation importante de la constante d'anisotropie pour le dépôt obtenu à -1V pendant 20 min peut être aussi attribuée à la grande valeur de l'aimantation à saturation.

III.5. Résistance à la corrosion

La corrosion est une réaction d'oxydo-réduction entre un métal et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. La corrosion électrochimique est généralement due à la dissolution des cations métalliques et/ou à la formation d'un composé

oxydé insoluble. La résistance à la corrosion d'un matériau dépend fortement de la composition chimique, la cristallisation, l'état de surface et le milieu d'étude (pH, température, présence de soluté, etc.).

Les superpositions des courbes de polarisation des couches nanostructurées Ni-P électrodéposées pendant 10 et 20 min à différents potentiels sont montrées dans les figures III.27 et III.28, respectivement. Ces courbes ont été obtenues dans un système électrochimique à trois électrodes avec un électrolyte à 3,5% de NaCl. Les courbes de polarisation ont été utilisées pour déterminer graphiquement les valeurs du potentiel de corrosion, E_{corr} , le courant de corrosion, i_{corr} , le courant cathodique, β_c et le courant anodique β_a . L'effet du potentiel appliqué et du temps de déposition sur les paramètres électrochimiques des dépôts Ni-P sont présentés dans le tableau III.5.

Les courbes de polarisation des couches Ni-P électrodéposées pendant 10 min (figures III.27) montre un décalage de la valeur du potentiel de corrosion dans la couche déposée à -1 V vers les valeurs électropositives par rapport à ceux des couches électrodéposées à -1,3 V et -1,15 V. Ceci confirme que le dépôt obtenu à -1 V présente une meilleure résistance à la corrosion attribuable aux modifications microstructurales. L'augmentation de la résistance à la corrosion peut être aussi liée à la sursaturation du réseau cristallin du nickel en phosphore. En effet, la résistance à la corrosion est fortement dépendante du pourcentage du phosphore. Ce résultat est comparable à celui obtenu dans les couches électrolytiques Ni-7,6 at.% P et Ni-22,5 at.% P où il a été observé une amélioration de la résistance à la corrosion avec l'augmentation de la teneur en P (Tsia, et al 2014). Les propriétés anticorrosives des couches Ni-P électrodéposées pendant 20 min présentent un comportement différent de celui des couches déposées pendant 10 min. Ainsi, les courbes de polarisation des dépôts montrent un déplacement de la valeur du potentiel de corrosion vers les valeurs plus nobles avec l'évolution du potentiel de déposition (figure III. 28). Ce comportement montre une amélioration de la résistance à la corrosion avec l'augmentation du potentiel de -1,3 V à -1 V. L'augmentation de la résistance à la corrosion peut être liée à l'augmentation de la proportion de la phase amorphe. En général, la résistivité électrique élevée, l'homogénéité chimique et l'absence des joints de grains dans les alliages amorphes conduisent à de bonnes résistances à la corrosion. La diminution de la résistance à la corrosion de la couche électrodéposée à -1,3 V peut être expliquée par l'existence de défauts structuraux tels que les pores et les dislocations.

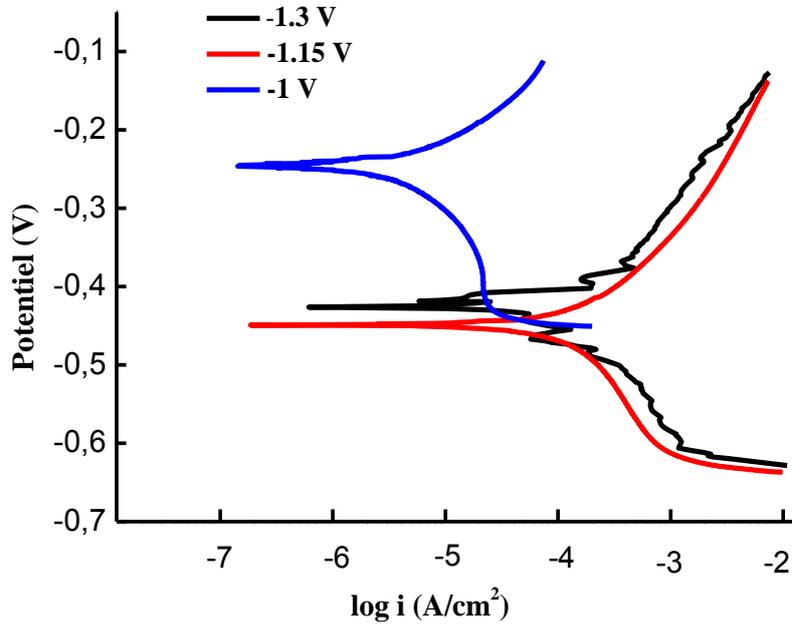


Figure III. 27 : Courbes potentiodynamiques de polarisation des couches Ni-P électrodéposées pendant 10 min.

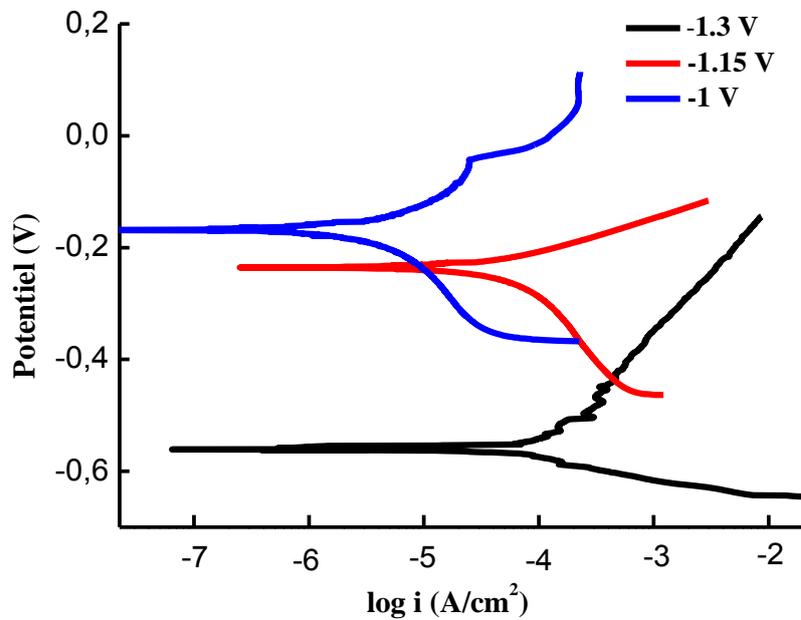


Figure III. 28 : Courbes potentiodynamiques de polarisation des couches Ni-P électrodéposées pendant 20 min.

Tableau III.5 : Paramètres électrochimiques des couches nanostructurées Ni-P.

Temps (min)	E (V)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	β _c (mV)	β _a (mV)	R _p (Ωcm ²)	Porosité (%)
10	-1,3	-435	1,28	190	118	909	0,56
	-1,15	-452	1,04	125	105	1234	0,58
	-1	-246	0,69	112	89	1772	0,001
20	-1,3	-548	1,80	217	-	1364	9,6
	-1,15	-235	0,54	152	66	1480	0,001
	-1	-168	0,49	57	35	1810	0,0002

D'après les valeurs présentées dans le *tableau III.5* on constate une diminution des courants de corrosion avec l'évolution du potentiel. Ceci est accompagné d'une augmentation de la résistance à la polarisation, R_p. Les dépôts obtenus à un potentiel de -1V pendant 10 min et 20 min présentent les valeurs de R_p les plus élevées en raison des faibles courants anodiques et cathodiques. Ce qui indique la présence d'une couche passive très couvrante sur ces dépôts.

Dans les dépôts chimiques de Ni (auto-catalytique), Walsh et al. ont montré que l'augmentation du temps de déposition de 0 à 120 min résulte en une diminution des courants de corrosion de 0,3 à 0,005 mA/cm² et une augmentation du potentiel de corrosion de -0,45 à -0,20 V, respectivement (Walsh, et al. 2008).

Le *tableau III.6* regroupe les valeurs du potentiel de corrosion du Ni électrodéposé et des dépôts Ni-P comparées à celles de la littérature. On constate que les valeurs de E_{corr} obtenus dans nos dépôts sont plus ou moins comparable avec celles de la littérature. Toutefois, la différence entre les valeurs du potentiel de corrosion peut être liée à la variation des conditions de déposition et/ou aux modifications microstructurales.

Tableau III.6 : Valeurs du potentiel de corrosion pour les dépôts Ni et Ni-P.

Dépôt	E _{corr} (mV)	Phases formées	Références
Ni (30 min)	-233	Ni (136 nm)	Diallo 2015
Ni- (3,5 à 6,9 wt.%P)	- 548 à -168	Ni(P)-1, Ni(P)-2, amorphe, Ni ₂ P	Présent travail
Ni-4,42 wt.% P (90 min, 20 µm)	-440	Ni	Sadreddini et al 2015
Ni-5 wt. %P (180 min, 4,5 µm)	-568	Ni, NiO	Domínguez et al 2017
Ni-8,58 wt. %P (90 min, 19 µm)	-580	Ni (amorphe)	Sadreddini et al 2017
Ni-12,5 wt. %P (20 µm)	-93	Ni (amorphe)	Wang et al 2017(b)

La résistance à la corrosion des dépôts Ni-P dépend de la teneur en P, de la qualité du substrat, de l'épaisseur du dépôt et du nombre de pores. Les pores observés dans les revêtements à base de nickel peuvent conduire à une corrosion localisée (Walsh, et al 2002). Plusieurs méthodes chimiques et électrochimiques ont été utilisées pour évaluer le pourcentage de la porosité au niveau de la surface des dépôts. Le taux de porosité, P_{or}, peut être estimé à partir de la formule suivante (Elsener, Rota et al. 1989) :

$$P_{or} = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} \times 10^{-\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_s}} \quad (III.5)$$

Avec ΔE la différence entre le potentiel de corrosion du dépôt Ni-P et celui du substrat, R_{pc} la résistance de polarisation du dépôt Ni-P, R_{ps} et β_s représentent la résistance de polarisation et la pente anodique de Tafel pour le substrat, respectivement. Dans le cas du cuivre pur, Ramezani-Varzaneh et al. ont considéré que les valeurs de R_{ps} et β_s sont de l'ordre de 322 Ωcm² et 80 mV, respectivement (Ramezani-Varzaneh, et al 2014). La valeur expérimentale du potentiel de corrosion du substrat qui est de l'ordre de -579 mV a été obtenue à partir de la

courbe de polarisation du cuivre pur pour un temps d'immersion de 5 jours (Raghupathy, et al 2017). Les taux de porosité des dépôts Ni-P sont très faibles sauf pour le dépôt à $-1,3$ V pendant 20 min où il atteint une valeur de l'ordre de 9,6 % (tableau III.5). La valeur élevée de la porosité peut être attribuée à la déposition sévère des ions métalliques pendant le processus d'électrocristallisation. Ce résultat est en bon accord avec les observations de la microscopie électronique à balayage. Ainsi, on peut noter que les faibles pourcentages de la porosité pour les autres dépôts peuvent être liés à l'uniformité de la surface.

Il a été montré que la porosité dans les revêtements à base de Ni est influencée principalement par l'épaisseur du dépôt (Kerr, et al 1997, Walsh, et al 2002, Taheri 2002, Walsh, et al 2008). Le nombre de pores reste faible pour une épaisseur supérieure à $25 \mu\text{m}$ (Deng, et al 1993). Le taux de porosité peut être aussi affecté par la méthode d'agitation, le pH de l'électrolyte, la température du traitement thermique et la rugosité de substrat. Parker a attribué l'augmentation du nombre de pores dans les revêtements traités thermiquement à l'augmentation du pourcentage de la phase cristalline (Parker 1992).

III.5. Conclusion

L'évolution morphologique des couches nanostructurées Ni-P étudiée par microscopie électronique à balayage a montré que les surfaces des dépôts sont denses, uniformes et lisses. La morphologie des surfaces est le résultat de la compétition entre le processus de nucléation et de croissance des grains. L'augmentation de la vitesse de croissance des grains par rapport à celle de la nucléation conduit à la formation de gros nodules dont la taille est égale à $1 \mu\text{m}$. Une structure irrégulière et poreuse apparaît sur la coupe transversale des couches.

L'affinement Rietveld des diffractogramme X montre que les dépôts présentent soit une solution solide Ni(P) avec deux structures cubiques à faces centrées Ni(P)-1 et Ni(P)-2 dispersées dans une matrice amorphe, soit un mélange de Ni_2P , Ni(P)-1 et Ni(P)-2. Les phases Ni(P)-1 et Ni(P)-2 ont la même structure cristalline, différentes tailles des grains et différents paramètres cristallins.

Les valeurs moyennes de la microdureté varient entre 128,4 et 666,7 $\text{HV}_{0,3}$. L'amélioration de la microdureté peut être liée à la diminution de la taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2.

Les valeurs du champ coercitif mesurées en champ parallèle sont plus élevées que celles obtenues lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la couche. Ceci montre que la direction de facile aimantation se trouve dans le plan des dépôts.

L'aimantation à saturation des couches électrodéposées pendant 10 min dépend de la direction du champ magnétique appliqué et du potentiel. L'aimantation à saturation des dépôts obtenus pendant 20 min présente un comportement similaire à celui du paramètre cristallin de la phase Ni(P)-2. Donc, l'augmentation de M_s peut être attribuée à l'expansion du réseau cristallin.

Les courbes de polarisation montrent une amélioration de la résistance à la corrosion avec l'évolution du potentiel appliqué. Le dépôt obtenu à un potentiel de $-1V$ pendant 20 min présente la valeur de R_p la plus élevée, le potentiel de corrosion le plus noble et le pourcentage de porosité le plus faible ($\sim 0,0002\%$).