
Etude morphologique

L'amélioration des propriétés structurales, mécaniques, magnétiques et anticorrosion des dépôts électrolytiques peut être contrôlée par l'état de surface. En effet, le comportement extrinsèque des dépôts est fortement lié à la morphologie de surface. Cette dernière peut être influencée par plusieurs facteurs, tels que les conditions d'élaboration (température, agitation, temps de déposition, solution électrolyte, ...), les défauts structuraux (joints de grains, macles, lacunes,...), l'adsorption des impuretés (additifs et hydrogène), les orientations cristallographiques, le nombre des sites de nucléation sur le substrat, la compétition entre la nucléation et la croissance des grains et la rugosité de surface.

Les morphologies de surface des couches nanostructurées Ni-P électrodéposées pendant 10 et 20 min sont représentées sur les *figures III.1* et *III.2*, respectivement. Les surfaces sont relativement denses, lisses et uniformes. Les particules présentent une forme plus ou moins sphérique. La morphologie des particules se présente sous forme de chou-fleur et est composée par des agglomérats nodulaires. Ce type de morphologie est fréquemment observé dans les revêtements nanocristallins obtenus par électrodéposition (Bastos et al 2006, Cruz et al. 2007, Balaraju et al 2007, Wu et al. 2017). Généralement, les jonctions entre les agglomérats nodulaires sont associées à des variations de composition, notamment en éléments légers (Paunovic et al 1998).

Durant l'électrocristallisation, la compétition entre la croissance et la nucléation des grains peut déterminer la granulométrie du métal déposé. Dans les couches déposées à $-1,15$ V et -1 V pendant 10 et 20 min, il est observé la présence de quelques gros nodules résultants de l'agglomération des nodules fins. Ce comportement peut être lié au mode de croissance rapide et à la vitesse de nucléation lente, car dans le cas d'une nucléation progressive les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps et les grains métalliques prennent des positions aléatoires. Dans le dépôt obtenu à un potentiel de -1 V pendant 20 min, on constate une distribution non homogène des grosses particules. Celle-ci peut être expliquée par le fait que les ions métalliques préfèrent se déposer sur les saillies avec l'augmentation du temps et du potentiel. Ce mécanisme résulte en une croissance de la taille des saillies et donc, la possibilité de former les gros nodules augmente. La présence des fissures sur la surface des dépôts peut être attribuée à la forte contrainte interne. Ces fissures peuvent être observées particulièrement dans la zone interagglomérat.

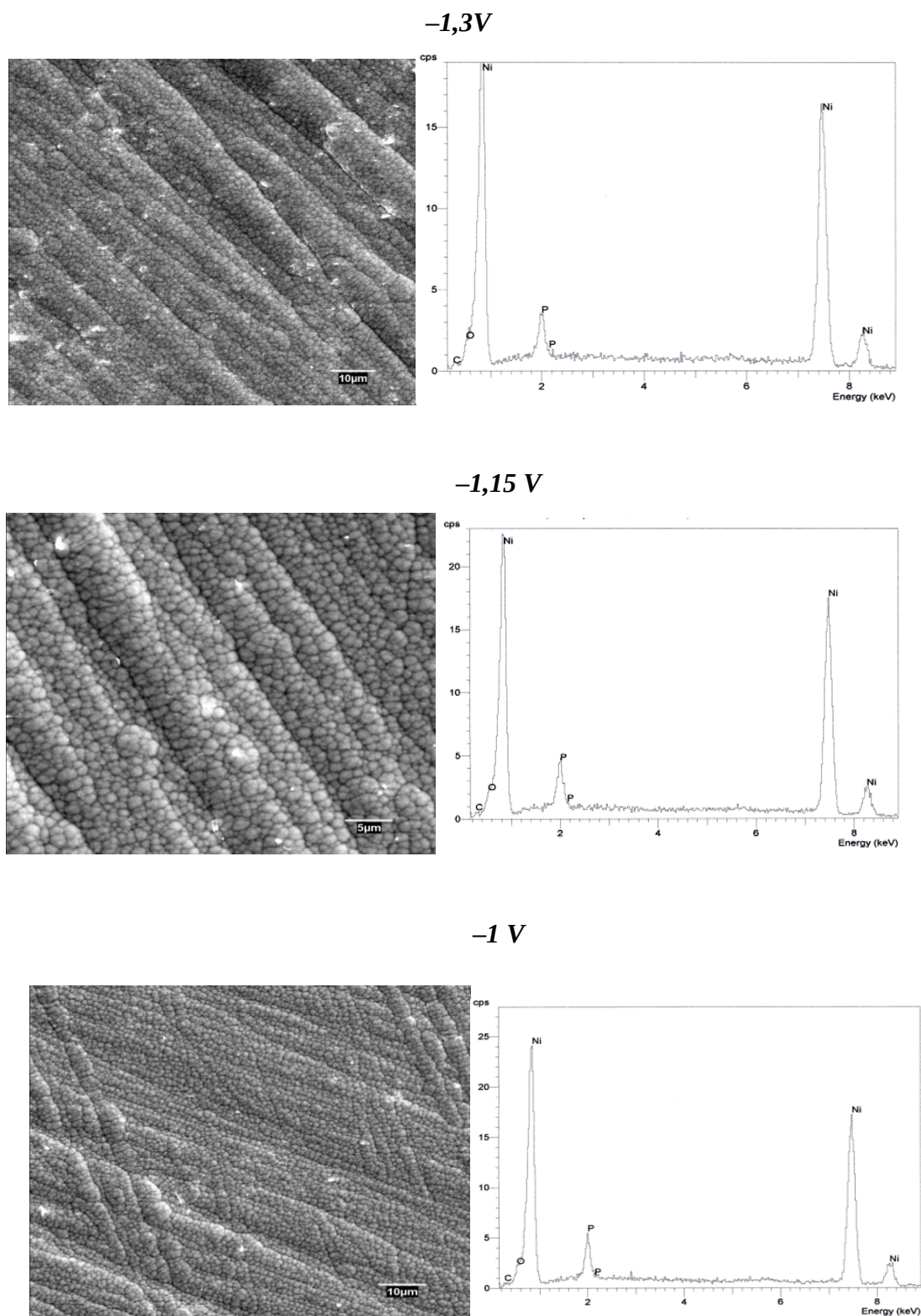
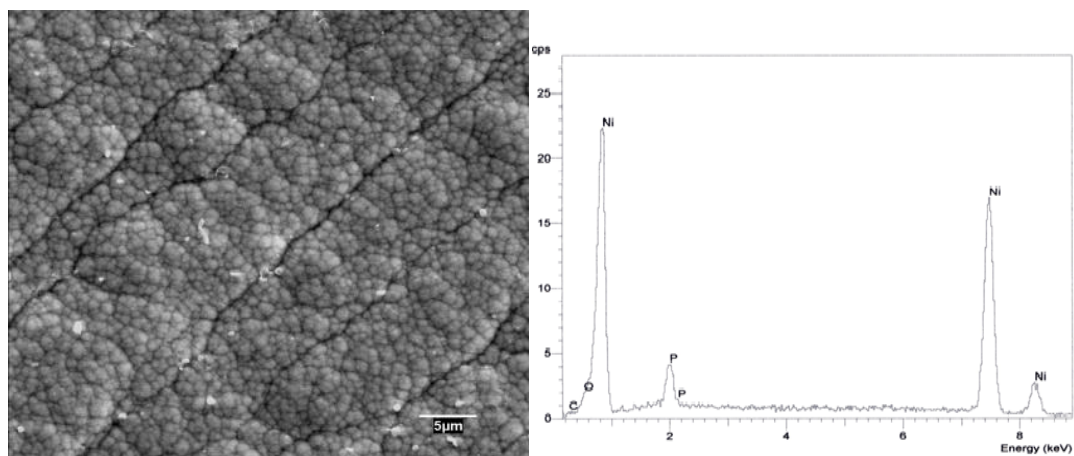
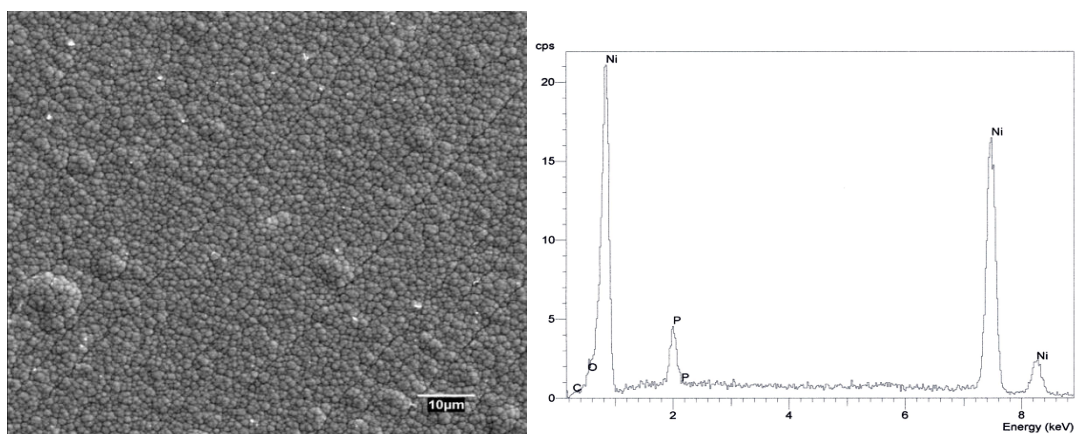


Figure III.1 : Micrographies MEB et spectres EDX des surfaces des couches nanostructurées Ni-P déposées pendant 10 min à différents potentiels.

– 1,3 V



– 1,15 V



– 1 V

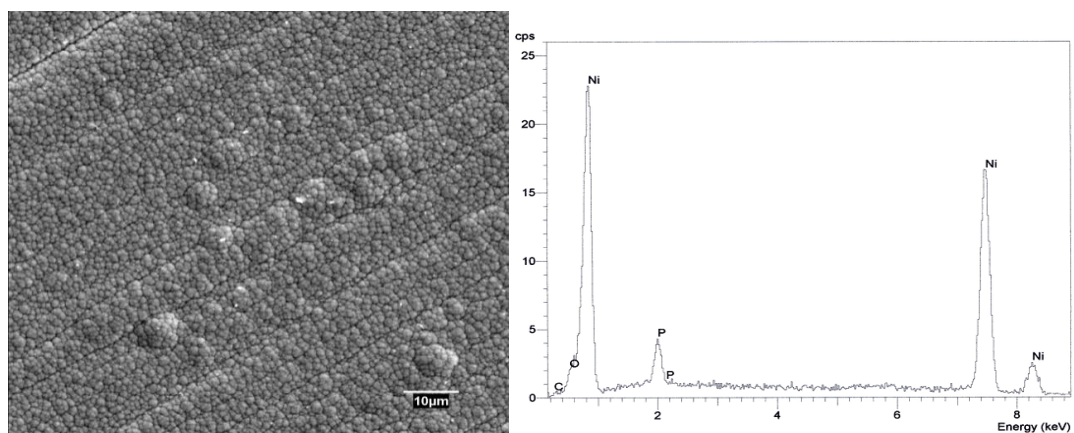
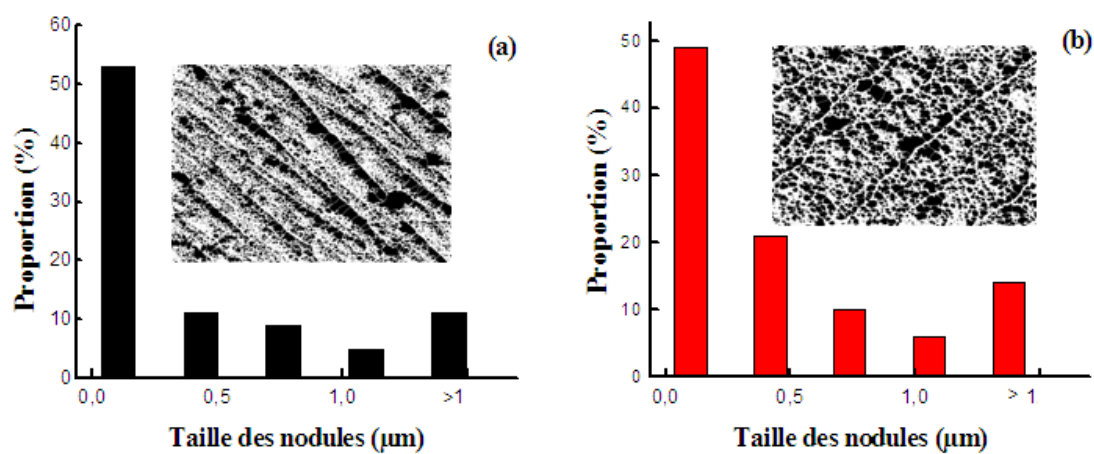
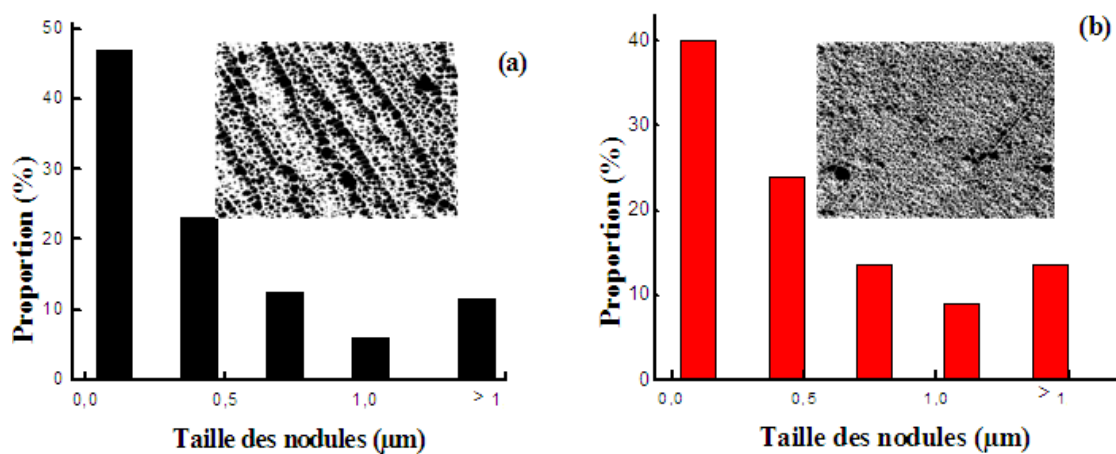


Figure III.2 : Micrographies MEB et spectres EDX des surfaces des couches nanostructurées Ni–P déposées pendant 20 min à différents potentiels.

$$E = -1,3 \text{ V}$$



$$E = -1,15 \text{ V}$$



$$E = -1 \text{ V}$$

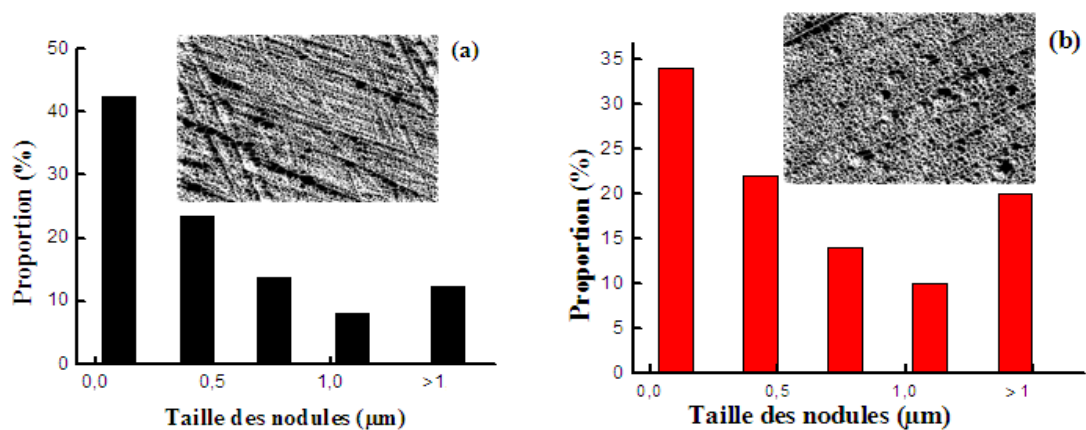


Figure III.3 : Distribution des nodules dans la surface après binarisation des couches nanostructurées Ni-P électrodéposées pendant (a) 10 min et (b) 20 min.

La distribution de la taille des particules a été estimée par analyse des micrographies MEB à l'aide du programme *ImageJ* (Rasband 1997). La *figure III.3* présente l'évolution de la distribution des nodules dans les surfaces des dépôts en fonction du potentiel appliqué pour différents temps de déposition. Les résultats montrent que les petits nodules dont la taille est de l'ordre de $0,1\mu\text{m}$ sont majoritaires et représentent 53% et 49% dans les dépôts obtenus à $-1,3$ V pendant 10 min et 20 min, respectivement. En revanche, la distribution des grosses particules dont la taille est comprise entre $1\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ ne dépasse pas 20 %. Celle-ci peut être attribuée à la faible vitesse de déposition qui diminue suite à la collision entre les grosses particules. Pour cela, l'énergie cinétique des grosses particules doit être faible par rapport à celle des petites particules. De plus, les résultats montrent que l'évolution du temps de déposition peut influencer la taille moyenne des nodules (*figure III.4*). En effet, la taille des nodules varie de $0,70$ à $0,94\mu\text{m}$ dans les couches électrodéposées pendant 10 min et de $0,74$ à $1,06\mu\text{m}$ dans les couches électrodéposées pendant 20 min.

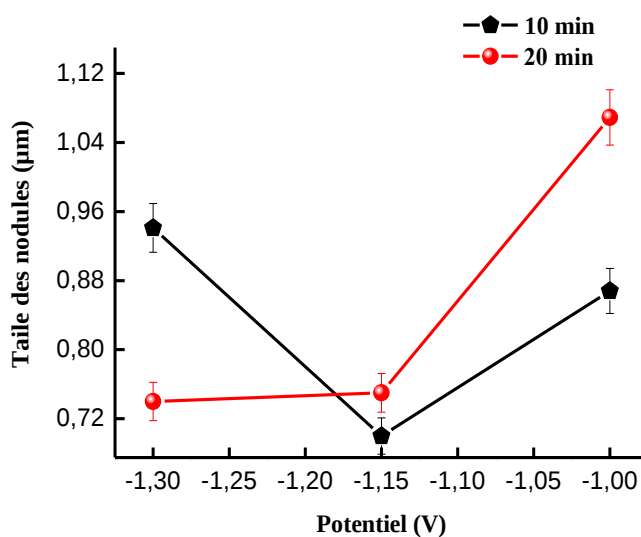


Figure III.4 : Taille moyenne des nodules des surfaces en fonction du potentiel de dépôt.

Les spectres EDX des dépôts Ni-P obtenus à différents potentiels pour des temps de 10 min et 20 min (*figures III.1* et *III.2*) montrent la présence des pics du nickel et du phosphore. Les pics de carbone et de l'oxygène sont très petits à cause de leurs faibles concentrations dans le bain.

Les *figures III.5* et *III.6* présentent les micrographies MEB de la coupe transversale des couches électrodéposées pendant 10 et 20 min, respectivement. On constate que la morphologie

évolue différemment par rapport à celle de la surface. Elle est irrégulière, non uniforme et poreuse. L'irrégularité observée dans les dépôts obtenus pendant 20 min peut être attribuée à la compétition entre la croissance des différents grains adjacents. Ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des particules avec l'épaisseur et le temps de dépôt.

La morphologie des couches électrodéposées à des potentiels de $-1,15$ V et -1 V pendant 10 et 20 min montre une structure lamellaire. Ce type de structure peut être attribué à l'hétérogénéité chimique des dépôts. L'irrégularité de la distance interlamellaire observée dans les couches déposées à $-1,15$ V pendant 10 et 20 min peut être due à l'existence de défauts structuraux comme les dislocations et les pores. L'apparition de zones sombres dans les dépôts peut être liée à la faible teneur en P et/ou à la déposition rapide des adatoms. Une structure lamellaire associée à des zones sombres a été observée dans les couches Ni-P électrodéposées à forte densité de courant (Nee et al 1985). La morphologie lamellaire a été observée dans les alliages électrodéposés dans un bain alcalin (Sha et al 1999). Balaraju et al. ont rapporté que la formation des lamelles dans les dépôts peut être attribuée aux fluctuations du pH de la solution électrolytique adjacente à la surface des dépôts (Balaraju et al 2007). Ce comportement peut produire une variation de la concentration chimique du phosphore dans la couche déposée. De plus, Lin et al. ont trouvé que l'ajout de 1 g dm^{-3} de H_3PO_3 au bain de sulfamate de nickel conduit à la formation des lamelles dans les dépôts (Lin et al. 2005).

L'observation à plus fort grossissement de la coupe transversale révèle que la taille des particules diminue avec l'augmentation du potentiel de $-1,3$ V à -1 V. Celle-ci peut être due à l'augmentation de la vitesse de déposition. L'apparition des fissures et des cavités dans les dépôts obtenus à $-1,3$ V pendant 10 et 20 min, peut être liée aux phénomènes de diffusion et de migration ionique pendant la déposition. L'agitation de la solution électrolytique et la propagation successive des ions métalliques vers la surface de la cathode peuvent produire des défauts comme les lacunes et les dislocations. Généralement, la formation des défauts est propre au procédé de l'électrodéposition et en particulier, les dépôts des éléments à haut point de fusion (Cu, Fe, Ni, Cr) présentent une forte concentration en lacunes (Merchant 1995). Ces lacunes engendrent des contraintes résiduelles de tension significatives qui s'accumulent pour former des amas ou des micropores au niveau des défauts. D'après Schlesinger et al, des macrocontraintes peuvent se développer lorsque l'hydrogène diffuse vers les micropores (Schlesinger et al 2011).

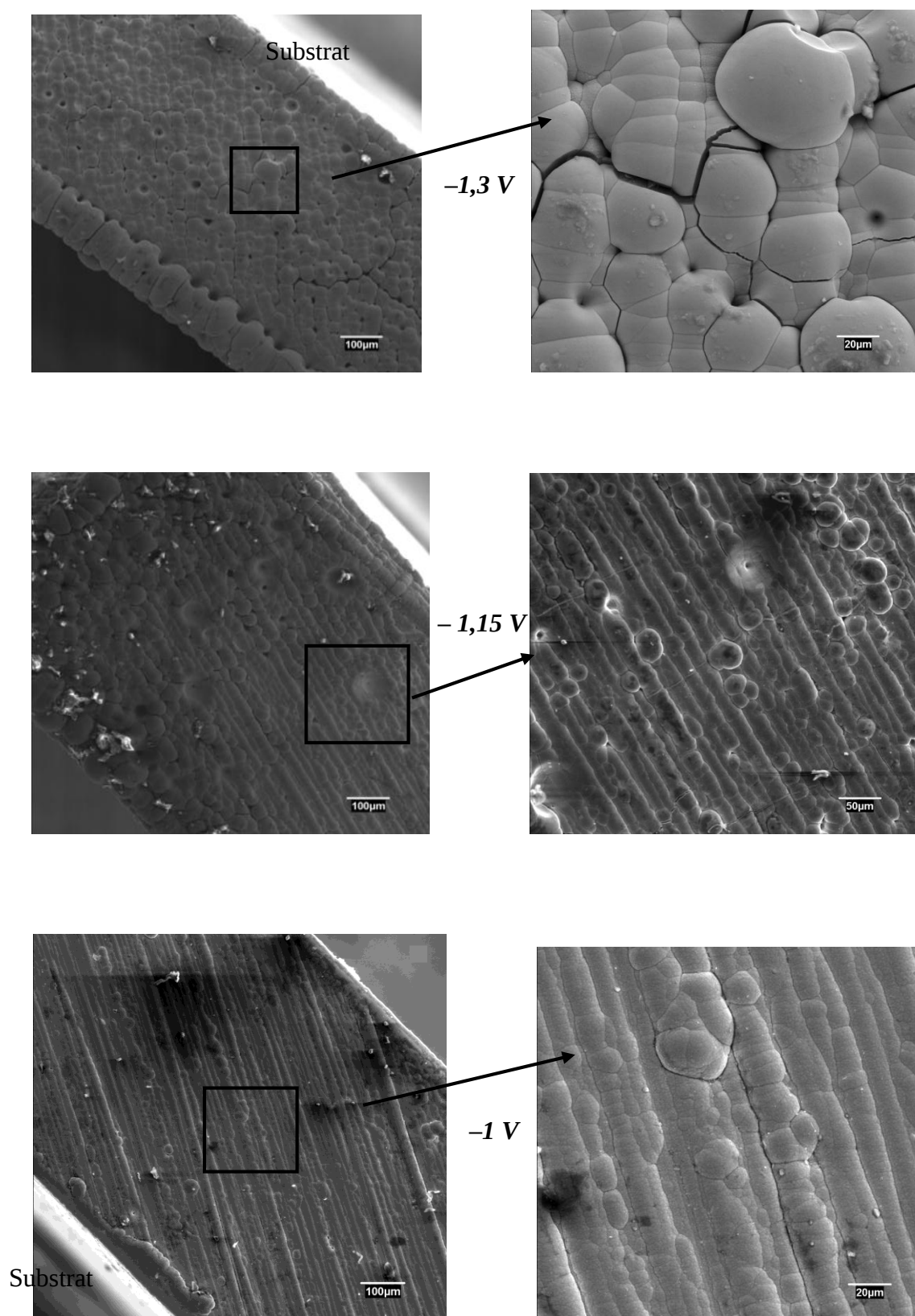


Figure III.5 : Micrographies MEB de la coupe transversale des couches Ni-P électrodéposées à $-1,3$, $-1,15$ et -1 V pendant 10 min.

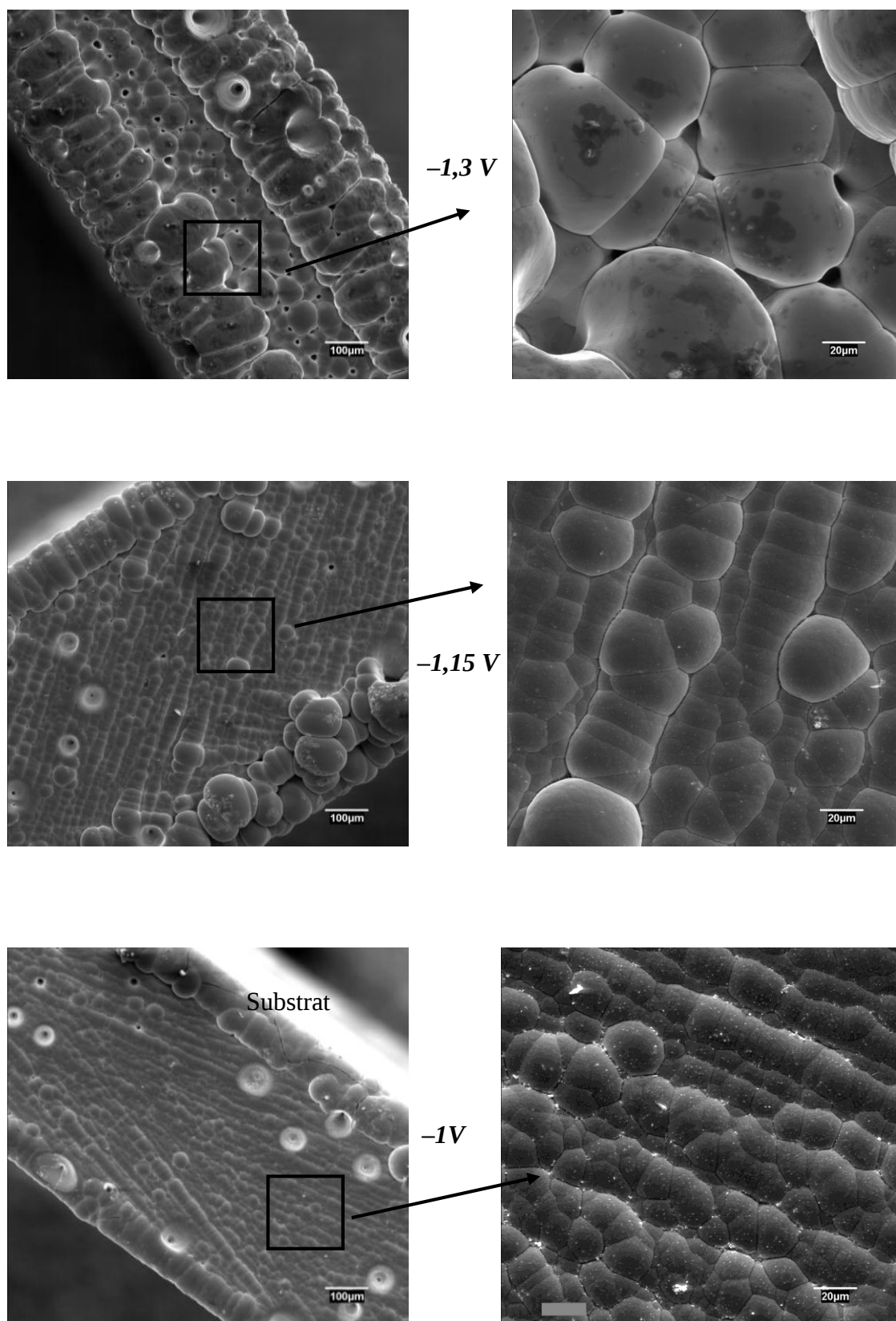


Figure III.6 : Micrographies MEB de la coupe transversale des couches Ni-P électrodéposées à -1,3, -1,15 et -1 V pendant 20 min.

III.1.1. Épaisseur des couches

L'épaisseur des couches nanostructurées Ni-P a été estimée à partir de la coupe transversale des micrographies MEB. Le *tableau III.1* montre que l'épaisseur des dépôts varie entre 734 et 971 μm . Ainsi, on constate que les couches déposées à un potentiel de $-1,15$ sont plus épaisses. L'augmentation de l'épaisseur peut être liée au développement des irrégularités dans les dépôts. Généralement, l'épaisseur des revêtements préparés par électrodéposition peut être affectée par le temps de dépôt, la vitesse d'agitation du bain, le pH et les additifs. Les résultats obtenus par microscopie optique sur les dépôts Ni-P ont montré que l'épaisseur des dépôts augmente de 2, 24 et 48 μm lorsque le temps de déposition augmente de 10, 100 et 300 min, respectivement (Zangeneh al 2004). Il a été montré que l'épaisseur des couches diminue linéairement avec l'augmentation de la teneur en phosphore (Czagany et al 2017). Martineau a constaté que l'augmentation de la rugosité dans les couches de Si électrodéposées résulte en une augmentation de l'épaisseur (Martineau 2011).

Tableau III. 1 : Épaisseur moyenne des couches Ni-P en fonction des conditions de dépositions.

Temps (min)	10			20		
Potentiel (V)	-1,3	-1,15	-1	-1,3	-1,15	-1
Épaisseur (μm)	754	911	867	734	971	735

III.1.2. Analyse élémentaire par EDX

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) est une analyse couplée à la microscopie électronique à balayage dans le but de déterminer la nature et la concentration des éléments existants dans la couche électrodéposée. Le *tableau III.2* résume les compositions chimiques des couches Ni-P électrodéposées à différents temps et potentiels. Les résultats révèlent que les couches sont composées principalement de nickel et de phosphore. On constate que la teneur en phosphore varie entre 8,64 at.% et 12,21 at.% en surface et entre 4,10 at.% et 6,7 at.% en volume. L'hétérogénéité chimique des dépôts peut être attribuée à la différence entre le potentiel de déposition du Ni et du P. Les potentiels de réduction standards du Ni et du P sont de l'ordre de $-0,25$ V et $-0,28$ V, respectivement. Sachant que le nickel est

thermodynamiquement plus noble que le phosphore, la vitesse de sa déposition est plus importante par comparaison avec celle du phosphore. Pour cela, le Ni se dépose en premier et la présence de zones riches en phosphore peut être obtenue avec l'augmentation de l'épaisseur. La variation de la concentration du phosphore résulte en un changement de la structure cristalline. Il a été montré que les alliages Ni-P électrodéposés à différentes concentrations en phosphore peuvent être produits dans un état nanocristallin pour les faibles concentrations (1–15 at.% en P) et dans un état type amorphe pour les fortes concentrations (>15 at.% en P) (Dietz et al 1988).

Tableau III. 2 : Analyse élémentaire par EDX des couches Ni-P électrodéposées à différents temps et potentiels.

Temps (min)	Potentiel (V)	Composition élémentaire de la surface (at.%)		Composition élémentaire de la coupe (at.%)	
		Ni	P	Ni	P
10	–1,3	91,36	8,64	93,41	6,59
	–1,15	88,93	11,07	93,3	6,7
	–1	88,09	11,91	94,18	5,82
20	–1,3	89,09	10,91	94,93	5,07
	–1,15	87,78	12,21	94,67	5,33
	–1	89,44	10,56	95,9	4,10

III.2. Analyse structurale

La figure III.7 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches nanostructurées Ni-P déposées pendant 10 min et 20 min pour trois potentiels différents : –1,3, –1,15 et –1 V. L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leurs intensités peuvent être dus à la réduction de la taille des grains et l'introduction des défauts cristallins.

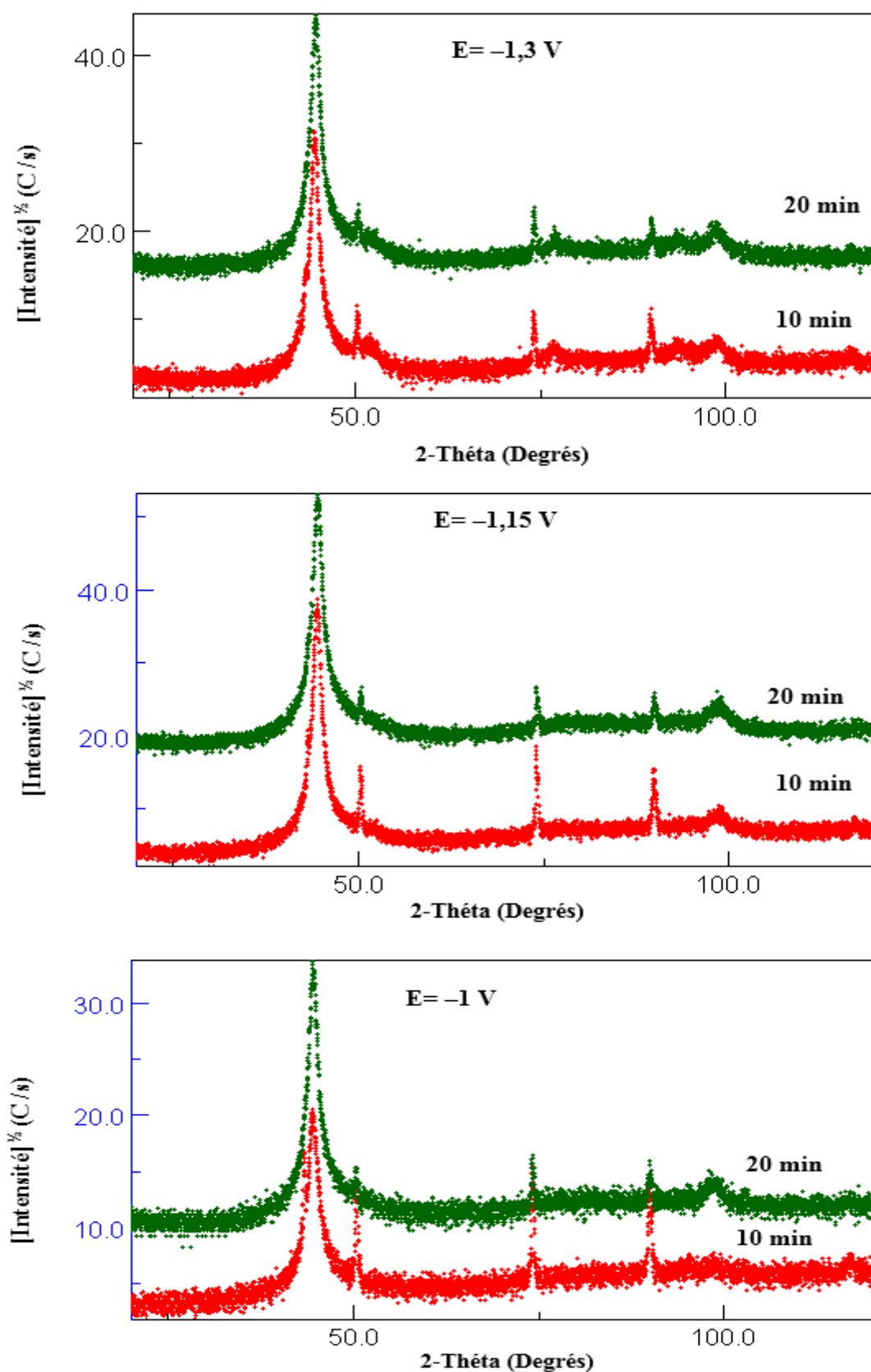


Figure III. 7 : Diffractogrammes X des couches nanostructurées Ni-P en fonction de temps de déposition pour les trois potentiels ($-1,3$, $-1,15$ et -1 V).

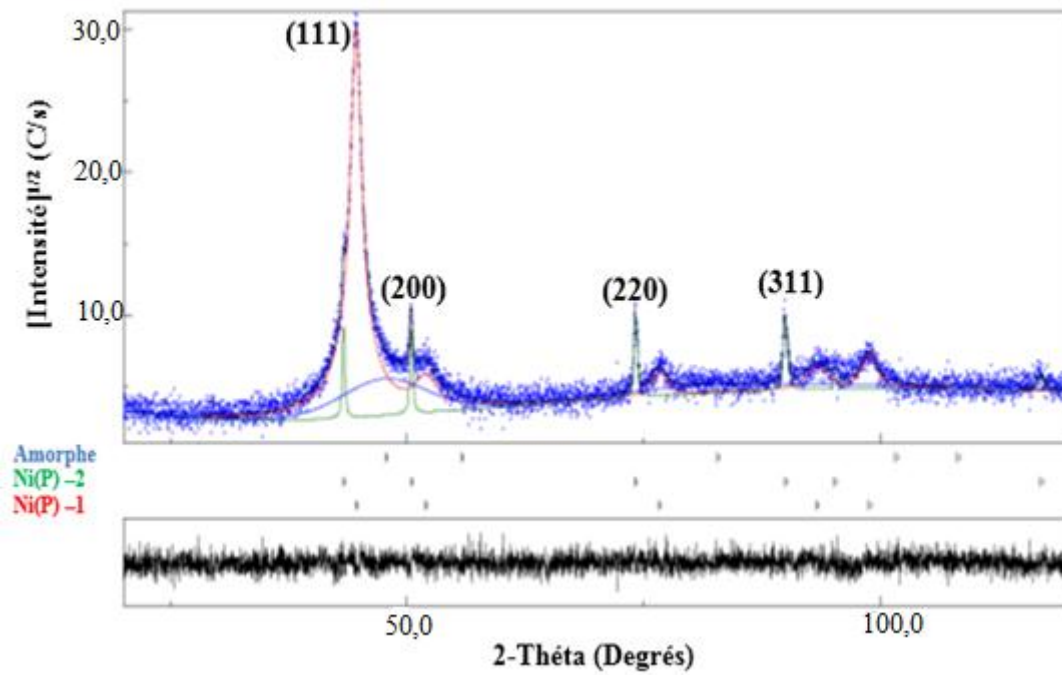


Figure III.8 : Affinement Rietveld du diffractogramme X de la couche nanostructurée Ni-P déposée à un potentiel de -1.3V pendant 10 min ($\chi^2 = 1,07$; $R_{wp}(\%) = 13,7$; $R_B(\%) = 10,7$; $R_{exp}(\%) = 13,9$).

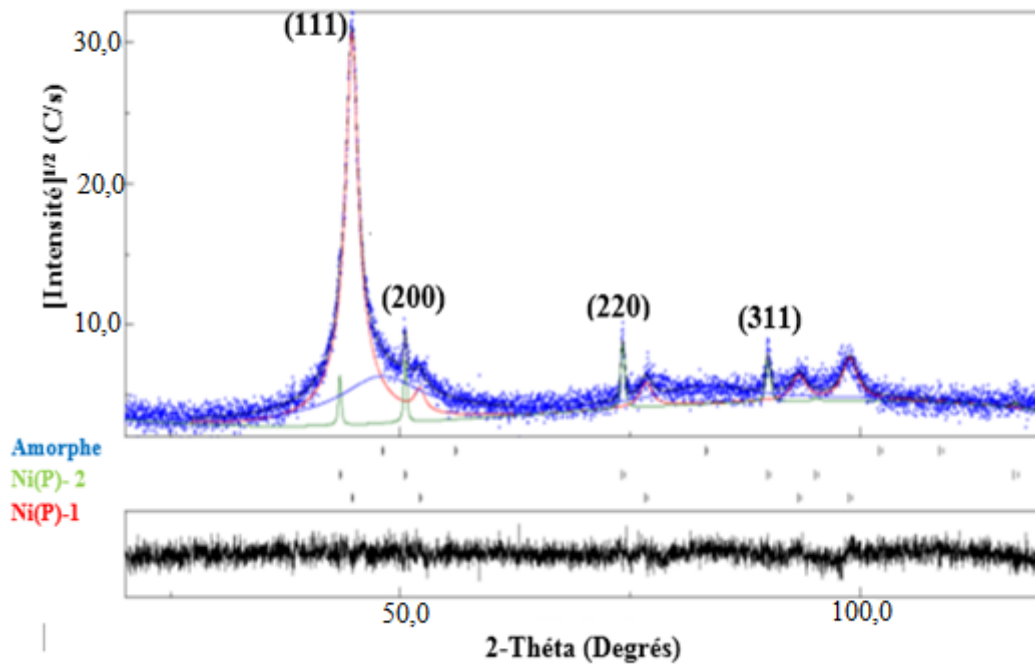


Figure III.9 : Affinement Rietveld du diffractogramme X de la couche nanostructurée Ni-P déposée à un potentiel de -1.3V pendant 20 min ($\chi^2 = 1,09$; $R_{wp}(\%) = 12$; $R_B(\%) = 9,7$; $R_{exp}(\%) = 13,5$).

Par exemple, l'intensité du pic (111) diminue légèrement de 39 à 37 (C/s) dans les dépôts électrodéposés à un potentiel de $-1,15\text{V}$ pendant 10 min et 20 min, respectivement. La présence de larges pics entre 44 et 55° en 2θ indique qu'une phase désordonnée type amorphe peut être formée.

L'affinement Rietveld des couches Ni-P déposées pendant 10 min (*figure III.8*) et 20 min (*figure III.9*) pour un potentiel égal à -1.3 V présentent les mêmes phases. Le meilleur ajustement est obtenu avec trois phases : deux solutions solides de structure cubique à faces centrées du nickel notées Ni(P)-1 et Ni(P)-2 pour les différencier et une phase désordonnée type amorphe. La coexistence des deux solutions solides Ni(P)-1 et Ni(P)-2 avec différentes compositions chimiques peut être attribuée à la compétition entre les atomes du phosphore pour former la solution solide substitutionnelle. La comparaison des positions des pics de Bragg de la phase Ni(P)-2 avec ceux du nickel pur montre un décalage du pic principal (111) vers les petits angles et une orientation préférentielle vers (200). Ces comportements peuvent être liés à la distorsion du réseau cristallin suite à la diffusion des atomes du phosphore dans le réseau du nickel. Il a été montré que les dépôts électrolytiques texturés associent un mélange de grains fins et gros. Cela signifie que les petits grains sont orientés aléatoirement et présentent souvent une forte concentration de défauts (Merchant 1995).

D'après le diagramme d'équilibre, la limite de solubilité solide du phosphore dans le nickel est de l'ordre de 0,32 at. % P à 870°C (Baker 1992). Elle augmente lorsque la taille des grains atteint une échelle nanométrique (Lu, et al 1993). Pour cela, la solubilité du phosphore dans le nickel est très faible à 70°C . La formation d'une solution solide d'équilibre Ni(P) n'est pas favorable thermodynamiquement à cette température. Par conséquent, la structure des dépôts Ni-P est thermodynamiquement hors équilibre.

L'élaboration des matériaux peut également générer des défauts ponctuels. La déformation d'un réseau cristallin par expansion ou contraction de la maille cristalline peut être liée à la substitution ou l'insertion des atomes étrangers. Sachant que les atomes du phosphore préfèrent les positions substitutionnelles dans le réseau du nickel, la formation d'une solution solide Ni(P)-2 de paramètre cristallin de l'ordre de 0,3617 nm dans la couche déposée pendant 10 min et de 0,3631 nm pour la couche déposée pendant 20 min, peut être liée aux distorsions du réseau cristallin. La sursaturation des atomes de P dans le réseau cristallin du Ni peut

engendrer une expansion du paramètre cristallin du nickel. Cette dernière peut être donnée par la valeur de la déviation relative qui est estimée par la relation suivante :

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (\text{III. 1})$$

où a est le paramètre cristallin obtenu après un temps de déposition et a_0 le paramètre cristallin du cristal parfait obtenu à partir des fiches ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Ainsi, la déviation relative atteint des valeurs de l'ordre de 2,5 et 2,9 % pour les couches électrodéposées pendant 10 et 20 min, respectivement.

Les études réalisées par diffraction des rayons X sur les couches Ni-P électrodéposées à différentes conditions ont montré la présence d'une phase prédominante en l'occurrence une solution solide cubique à faces centrées de phosphore dans nickel, Ni(P), dont la taille des grains diminue avec l'augmentation de la teneur en phosphore. De plus, les résultats obtenus par microscopie électronique à transmission (MET) sur les dépôts Ni-1,2 wt.%P ont révélé la formation d'une seule phase de nickel (*cfc*) avec une taille des grains de l'ordre de 5 à 10 nm (Boylan, et al 1991). Cette phase a été observée aussi dans les alliages traités thermiquement avec une légère augmentation de la taille des grains.

Mahalingam et al. ont montré que l'augmentation de la quantité des ions NaH_2PO_2 dans le bain d'électrodéposition conduit à une phase métastable (Mahalingam, et al 2007). La formation de la phase amorphe dans les alliages à base de Ni-P élaborés par électrodéposition a été observée par d'autres chercheurs (Lin, et al 2005, Bernardi, et al 2008, Chang, et al 2016). Les résultats de la diffraction des rayons X sur les alliages binaire Ni-P, ternaires Ni-Sn-P et Ni-W-P et quaternaire Ni-Sn-W-P ont montré la formation d'une phase métastable de nickel avec des tailles de grains similaires de l'ordre de 1,2 nm, 1,8 nm, 2,5 nm et 1,9 nm pour Ni-P, Ni-Sn-P, Ni-W-P et Ni-W-Sn-P, respectivement (Balaraju, et al 2007). L'augmentation de la teneur en phosphore conduit à la formation de grains plus fins en augmentant le taux de nucléation par rapport à celui de la croissance. Par conséquent, la croissance des germes jusqu'à une concentration critique en phosphore permet la formation d'une phase métastable.

La diffusion rapide du phosphore dans le nickel peut être attribuée à l'enthalpie de mélange des deux éléments qui est fortement négative ($\Delta H_{[\text{Ni-P}]} = -26 \text{ kJ/mol}$). Les résultats de la diffraction des rayons X sur l'alliage ternaire $\text{Ni}_{78}\text{Ag}_2\text{P}_{20}$ révèlent la présence des phosphures du nickel seuls. Ces résultats ont été attribués à l'enthalpie du système Ag-P qui

est très positive où la réaction entre le phosphore et l'argent se fait graduellement par rapport à celle entre le nickel et le phosphore (Ziewiec, et al 2007). Kim et al. ont montré que la nature de la réaction entre le nickel et le phosphore est très rapide et se faisait directement par rapport à d'autres éléments de transition avec le phosphore (Kim, et al 2005).

D'après les conditions d'électrodéposition, plusieurs phénomènes se produisent au niveau de l'électrode. Par exemple, la réduction des protons selon la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ peut gêner le mécanisme de déposition. Les conséquences de dégagement du dihydrogène sont la diminution du rendement cathodique, la formation des piqûres dans les dépôts et une augmentation du pH qui engendre la précipitation d'hydroxydes métalliques (Watanabe 2004). En général, il est préférable de choisir des potentiels suffisamment faibles afin de limiter l'influence de ce dégagement. De plus, la minimisation du dégagement des dihydrogènes peut créer une surface de cathode presque nette. Par conséquent, les espèces ioniques diffusent facilement sur le substrat. Elle permet aussi de limiter la densité des pores sur la surface couche/substrat et améliorer les propriétés mécaniques des dépôts.

La *figure III.10* représente l'affinement Rietveld des profils des pics de diffraction de la couche Ni-P déposée pendant 10 min à un potentiel de -1V. Le meilleur ajustement est obtenu à l'aide de deux solutions solides de structure cubique à faces centrées du nickel Ni(P)-1 et Ni(P)-2 et le phosphore Ni₂P de structure trigonale. La formation de la phase métastable Ni₂P peut être attribuée à la forte distorsion du réseau cristallin du nickel provoquée par la sursaturation en phosphore.

Les paramètres cristallins de la phase Ni₂P sont proches de ceux du réseau parfait. Une légère augmentation des paramètres cristallins a été induite par l'introduction des défauts ponctuels. La distorsion du réseau cristallin peut être traduite par la valeur de la déviation relative positive des paramètres cristallins qui est de l'ordre de $\Delta a = 0,37 \%$ et $\Delta c = 0,29 \%$. La faible perturbation du réseau cristallin peut être attribuée à l'augmentation de la taille des grains (~98 nm). D'après Abu et al, le surplus du cobalt dans l'alliage Co_xNi₂P ($x > 0,34$) peut entraîner une réduction des paramètres cristallins de la phase Ni₂P (Abu et al 2006).

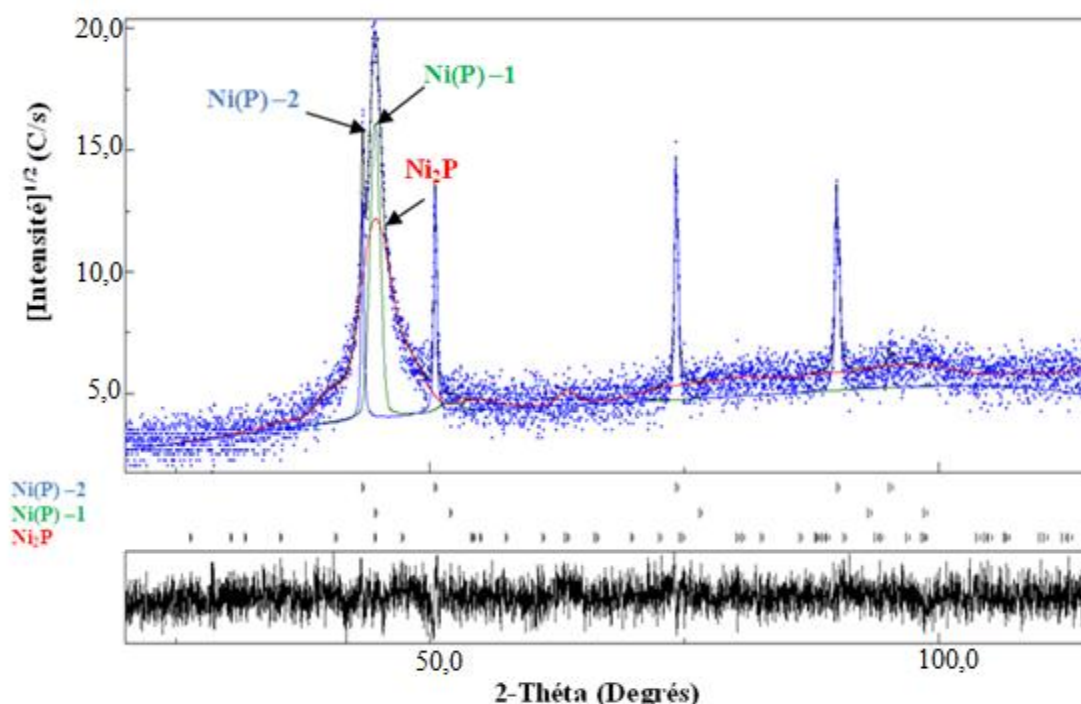


Figure III.10 : Affinement Rietveld du diffractogramme X de couche nanostructurée Ni-P déposée pendant 10 min à un potentiel de $-1V$ ($\chi^2 = 1,1$; $R_{wp}(\%) = 13,30$; $R_B(\%) = 10,07$; $R_{exp}(\%) = 14,5$).

Le phosphure Ni_2P adopte une structure de type trigonale de groupe d'espace $P321$ et de paramètres cristallins $a = b = 0,5862$ nm et $c = 0,3372$ nm (Nowotny, et al 1938, fiche ISCD 105306), et une structure hexagonale de groupe d'espace $P-62m$ et de paramètres cristallins $a = b = 0,5859$ nm et $c = 0,3382$ nm (Larsson, 1965, fiche ISCD 27162). Il existe deux types de sites du nickel notés $Ni(1)$ et $Ni(2)$, qui forment deux prismes trigonaux différents dans la phase (figure. III.11). Le site $Ni(1)$ est entouré par 4 atomes de phosphore : deux à $0,2209$ nm et deux autres à $0,2266$ nm, et 8 atomes de nickel : deux $Ni(1)$ à $0,2613$ nm, deux $Ni(2)$ à $0,2605$ nm, et quatre $Ni(2)$ à $2,678$ Å. Le site $Ni(2)$ est entouré par 5 atomes de phosphore : un à $0,2369$ nm et quatre à $0,2456$ nm, et 6 atomes de nickel : deux $Ni(1)$ à $0,2605$ nm et quatre $Ni(1)$ à $0,2678$ nm.

La phase Ni_2P est dure, paramagnétique et possède de bonnes propriétés chimiques et catalytiques. Cette phase métastable se forme généralement dans les alliages à base de Ni-P traités thermiquement après un recuit jusqu'à $800^\circ C$ avec une composition chimique de $Ni_{69}P_{31}$ (Oryshchyn, et al 2004). Balaraju et al. ont observé cette phase dans l'alliage Ni-Sn-P traité thermiquement jusqu'à $360^\circ C$ et $420^\circ C$ (Balaraju, et al 2007).

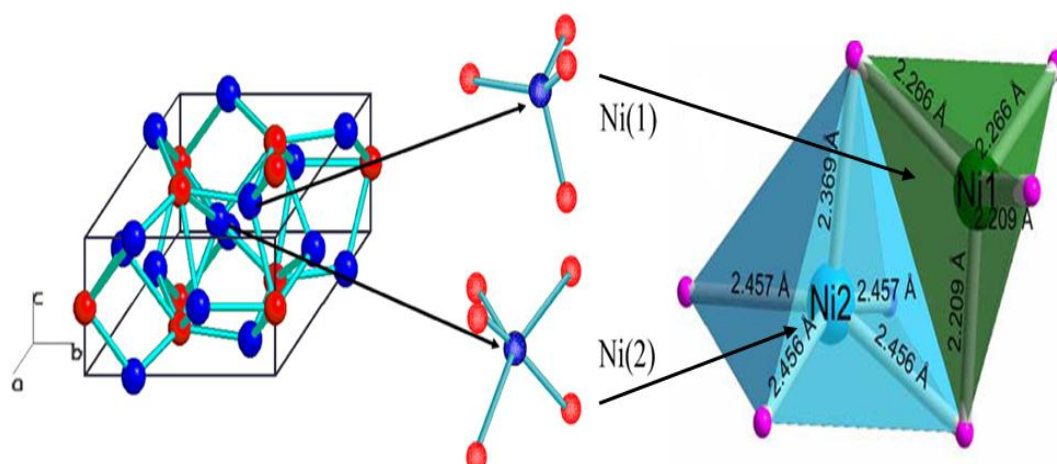


Figure III.11 : Environnements atomiques du Ni et P par site dans le phosphure Ni_2P de structure hexagonale (Oyama et al 2012).

En général, les phosphures formés dans le système Ni–P sont des phases métastables ; elles sont stables à des pressions importantes de l'ordre de 30 GPa (Li, et al 2007). Souvent les phosphures de nickel sont formés avec l'addition d'une grande quantité de phosphore et/ou après analyse thermique à haute température ($> 300^\circ\text{C}$). Une transformation complète de ces phases métastables vers des phases cristallines stables peut être observée lorsque les dépôts sont traités thermiquement à des températures plus élevées (Balaraju, et al 2012).

La différence entre le présent résultat et ceux de la littérature (Mahalingam, et al 2007, Bernardi, et al 2008, Kasazaki, et al 2014) peut être liée à l'analyse des diffractogrammes X par le programme MAUD d'une part, et aux mécanismes et conditions de déposition, en particulier, la composition du bain et la variation du potentiel qui influencent les caractéristiques structurales et microstructurales des dépôts, d'autre part. De plus, la formation de la phase Ni_2P peut être liée au processus d'électrodéposition qui rend possible l'obtention de phases ou composés hors équilibre.

III. 2.2. Paramètres cristallins de la solution solide

La variation des paramètres cristallins de la solution solide $\text{Ni(P)}-1$ montre une légère augmentation avec l'évolution du potentiel (figure III.12). Ceci est probablement dû à la faible distorsion du réseau cristallin pendant la déposition. On constate une contraction de la maille

par rapport à celle du Ni pur sauf pour le dépôt à -1 V pendant 20 min où le paramètre cristallin de la solution solide est supérieur à celui du Ni pur.

La déviation relative des paramètres cristallins de la solution solide Ni(P)–1 donnée par la relation $\Delta a = (a - a_0)/a_0$ atteint des valeurs de l'ordre de $-0,05\%$ et $-0,02\%$ pour les couches électrodéposées pendant 20 min à des potentiel de $-1,3$ V et $-1,15$ V, respectivement. Sachant que le rayon atomique du phosphore ($r_P = 0,128$ nm) est inférieur à celui du nickel ($r_{Ni} = 0,135$ nm), la substitution des atomes du nickel par ceux du phosphore peut entraîner une contraction du réseau cristallin. L'extension du réseau cristallin jusqu'à $0,11\%$ dans la couche déposée pendant 20 min à un potentiel de -1 V est probablement dû à l'introduction des défauts cristallins.

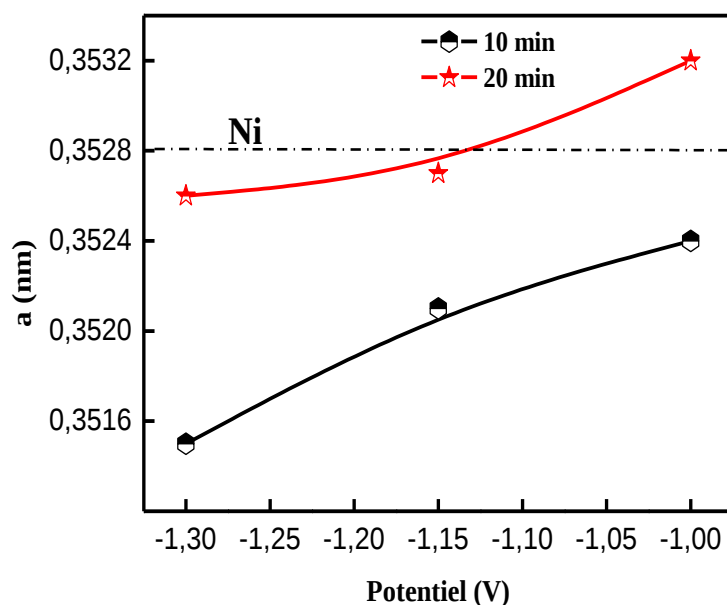


Figure III. 12 : Evolution du paramètre cristallin de la solution solide Ni(P)–1 en fonction du potentiel pour des temps de dépôt de 10 et 20 min.

Le paramètre cristallin de la solution solide Ni(P)–2 est indépendant du potentiel appliqué (tableau III.3). En revanche, le paramètre cristallin augmente avec le temps de déposition pour le même potentiel, où il passe de $0,3617$ à $0,3631$ nm dans les dépôts réalisés pendant 10 et 20 min, respectivement. Ce changement peut être lié à la dissolution importante des atomes de P dans la solution solide. De plus, l'augmentation du paramètre cristallin de la phase Ni(P)–2 par rapport à celui du Ni peut être liée à la sursaturation des atomes de phosphore dans le réseau cristallin. Un comportement similaire a été observé par Dhanapal et al. où l'augmentation du paramètre cristallin de la solution solide Ni(P) a été accompagnée par la

diminution de la taille des grains, et donc l'augmentation de la teneur en phosphore (Dhanapal, et al 2017). La valeur de la déviation relative des paramètres cristallins de la phase Ni(P)–2 augmente de 2,69 % à 2,9 % lorsque la taille des cristallites diminue de 98 nm à 51 nm, respectivement, dans les couches électrodéposées pendant 20 min. Ce comportement a été observé dans la majorité des alliages nanométriques élaborés par différentes méthodes (Koch 1993, Liu et al 1994, Lu et al 1994, Tebib 2009, Kartout 2013). Il a été montré que la réduction significative de la taille des grains jusqu'à 6 nm dans le Ni nanocristallin résulte en une augmentation du paramètre cristallin qui atteint une valeur de l'ordre de 0,7 % (Liu, et al 1994). Sui et al. ont attribué la distorsion importante du réseau cristallin à la solubilité importante des lacunes dans les cristallites nanométriques (Sui, et al 1994).

Tableau III.3 : Paramètre cristallin et déviation relative de la phase Ni(P)–2.

Potentiel (V)	Temps (min)	a ($\pm 10^{-4}$) (nm)	Δa (%)
–1,3	10	0,3617	2,52
	20	0,3631	2,9
–1,15	10	0,3617	2,52
	20	0,3623	2,69
–1	10	0,3618	2,5
	20	0,3631	2,9

Pour une solution solide substitutionnelle, la variation des paramètres cristallins peut être liée au pourcentage des atomes introduits dans le réseau cristallin. D'après la loi du Vegard, la concentration des atomes solutés peut être évaluée à partir de la variation des paramètres cristallins (Vegard 1921). Si on suppose que la loi de Vegard est valable dans le cas de la solution solide Ni(P), c'est-à-dire dans un domaine de concentration étroit, la concentration du phosphore introduit dans le réseau cristallin du nickel peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$a_{ss} = (1 - \%P).a_{Ni} + \%P. a_P \quad (III. 2)$$

avec a_{ss} le paramètre cristallin de la solution solide Ni(P), a_{Ni} et a_P sont les paramètres cristallins du nickel et du phosphore, respectivement. Ainsi, la concentration du phosphore soluté dans le

réseau cristallin du nickel varie entre 0,08 et 1,05 % pour la solution solide Ni(P)–1 et entre 7,18 et 8,32 % pour la solution solide Ni(P)–2. On peut considérer que la phase Ni(P)–1 est une solution solide d'équilibre où la solubilité limite du phosphore dans le nickel ne dépasse pas 1,05 % P. Tandis que, la phase Ni(P)–2 peut être identifiée comme étant une solution solide sursaturée car le pourcentage en phosphore augmente d'un facteur de 21,5 à 25 fois par rapport à la solubilité limite. Pour les dépôts amorphes $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$, Lu et al. ont rapporté que la solubilité du P dans les nanophases de Ni a augmenté de 10 à 15 fois que la solubilité à l'équilibre (Lu, et al 1994). Dans la structure nanométrique, l'augmentation de la solubilité peut être due à la densité élevée des atomes au niveau des joints de grains. De plus, l'amélioration de la solubilité est souvent attribuée à l'augmentation de l'énergie libre de Gibbs et par conséquent, à l'augmentation de l'énergie emmagasinée dans les joints de grains.

La figure III.13 montre une variation presque linéaire de la déviation relative en fonction du pourcentage du P pour les deux solutions solides Ni(P). Ainsi, il est observé que la déviation relative du paramètre cristallin est négative pour la phase Ni(P)–1 tandis qu'elle est positive pour la phase Ni(P)–2. Ce comportement peut être expliqué par la compétition entre les atomes du phosphore pour former la solution solide Ni(P).

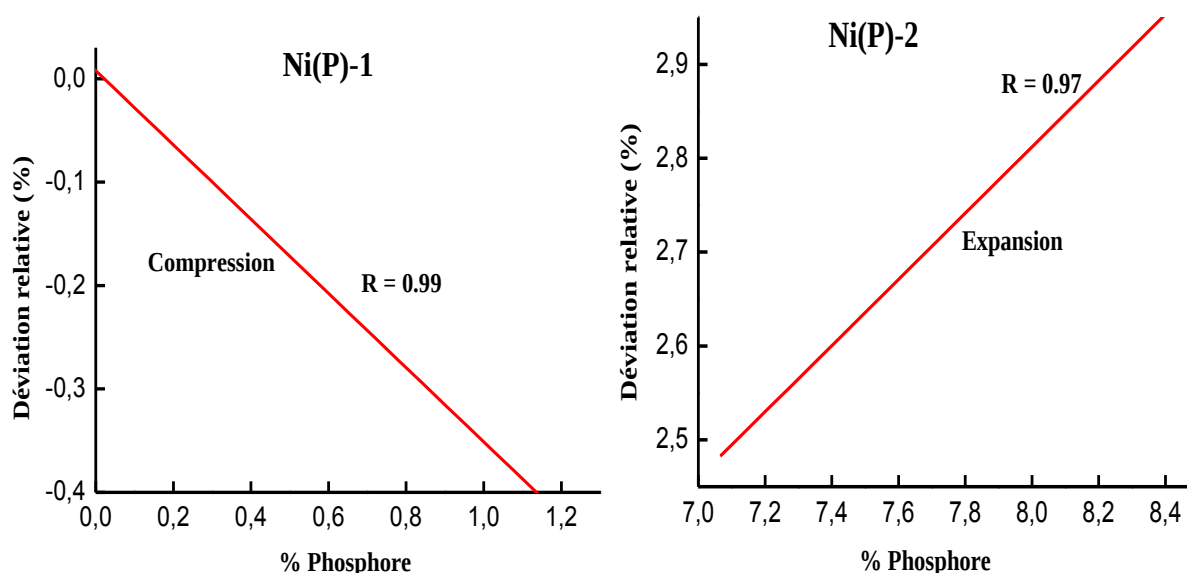


Figure III. 13 : Evolution de la déviation relative du paramètre cristallin en fonction du pourcentage du phosphore.