

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat Troisième Cycle

Présentée par :  
**Chahira BENYEKKEN**

Thème :

---

**Elaboration et caractérisation structurale et électrique des  
couches minces de  $Ni_{100-x}P_x$  électrodéposées**

---

*Domaine* : Sciences de la Matière  
*Filière* : Physique  
*Spécialité* : Physique des matériaux métalliques et semi-conducteurs

Soutenue le 06 /07/ 2022

**Devant le jury :**

Président :	Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Pr.	U. BAT NA 1
Rapporteur :	Abdelhamid BENHAYA	Pr.	U. BATNA 2
Examineurs :	Boubekeur BOUDINE	Pr.	U. CONSTANTINE 1
	Yassine DJABALAH	Pr.	U. BATNA 1

## **Remerciements**

*Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.*

*Cette thèse a été réalisée au laboratoire de recherche Laboratoire d'études physico-chimiques des matériaux (LEPCM) de l'Université Hadj Lakhdar Batna 1 et le Laboratoire d'Electronique Avancée (LEA) Batna 2.*

*Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Abdelhamid BENHAYA, mon directeur de thèse, d'avoir supervisé ce travail de thèse. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.*

*Je remercie Monsieur Aissa BELGACEM-BOUZIDA, Professeur à l'université Batna 1, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie aussi Monsieur BOUDINE Boubekour, Professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1 et Monsieur Yassine DJABALAH, Professeur à l'université Batna 1, qui m'ont fait l'honneur de faire partie du jury pour examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur, Saci MESSAADI, Professeur à l'université Batna 1 de m'avoir accueilli au sein de l'équipe de recherche « Couches minces métalliques » du laboratoire d'Etudes physicochimiques des Matériaux « LEPCM ».*

*Je remercie aussi à Madame Hadria MEDOUER, Professeur à l'université Batna 1.*

*Je remercie Monsieur, Mosbah DAAMOUCHE, docteur à l'Université Sétif, Dr, Kafia OULMI, docteur à l'Université Batna 1 et Madame Nassira BENMESSAOUDE, Ingénieur du laboratoire d'Etudes physicochimiques des Matériaux (LEPCM) Batna 1 pour leur soutien et leur encouragement.*

*J'exprime mes sincères remerciements à M. Lounis CHEKOUR à l'université de Constantine1, pour les mesures structurale (DRX), à M. Brahim GASMI Ingénieur de laboratoire à l'université Biskra, pour les analyses par microscope électronique à balayage (MEB) et à M. Yazid MESSAOUDI docteur à l'université Sétif pour les analyses par microscope à force atomique.*

*Enfin, une attention toute particulière à mes parents et à toute ma famille pour leur soutien et leur encouragement.*

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
Introduction.....	4
I.1- Etat cristallin et état amorphe .....	4
I.1.1- État cristallin.....	4
I.1.2- État amorphe.....	5
- Propriétés des matériaux amorphes.....	5
I.2- Propriétés des alliages à base de Ni-P.....	6
I.3- Diagramme de phase de système Ni-P.....	9
I.3- Notion de couche mince.....	10
I.4- Techniques d'élaboration des couches minces .....	11
I.4.1- Pulvérisation cathodique.....	11
I.4.2- Evaporation thermique.....	12
I.4.3- Dépôt par CVD.....	12
I.4.4- Dépôt par voies électrochimiques.....	12
I.4.4.1- Autocatalytique .....	13
I.4.4.2- Electrodéposition .....	13
I.5- Principes fondamentaux de l'électrodéposition.....	14
I.5.1- Réaction électrochimique.....	14
I.5.2- Surtension.....	14
I.5.3- Processus faradique et non faradique.....	15
I.5.4- Double couche.....	15
I.5.5- Phénomènes de transport de la matière .....	15
I.5.6- Mécanismes de l'électrodéposition.....	16
I.5.7- Electrocrystallisation.....	16
A- Processus de nucléation .....	17
B- Modes de croissance.....	17
I.6- Application des couches minces de Ni-P.....	19
Conclusion .....	20
Références.....	21

## **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces à base de l'alliage Ni-P**

Introduction .....	26
II.1- Techniques électrochimiques .....	26
II.1.1- Voltampérométrie cyclique .....	27
II.1.2- Chronoampérométrie .....	28
II.1.3- Chronocoulourimétrie .....	28
II.2- Elaboration des couches minces électrolytiques de Ni-P.....	29
II.2.1- Dispositif expérimental .....	29
II.2.2- Différentes étapes d'élaboration des couches minces à base de Ni-P .....	31
II.2.2.1- Préparation des électrodes .....	32
II.2.2.2- Préparation de la solution électrolytique .....	33
II.2.2.3- Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces Ni-P.....	34
II.2.3- Traitements thermiques .....	37
II.3- Techniques de caractérisations des couches minces Ni-P .....	37
II.3.1- Caractérisation structurale par diffraction des rayons X .....	37
II.3.2- Microscopie électronique à balayage.....	39
II. 3.3- Microscopie à force atomique .....	40
- Rugosité de la surface.....	41
Conclusion .....	41
Références .....	42

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

Introduction.....	45
III.1- Mécanisme régissant l'électrodéposition de l'alliage Ni-P.....	45
III.2- Effet de potentiel cathodique sur les propriétés du dépôt Ni-P .....	52
III.2.1- Effet de potentiel cathodique sur la composition chimique du dépôt Ni-P .....	52
III.2.2- Effet de potentiel cathodique sur l'épaisseur de la couche mince de Ni-P .....	54
III.2.3- Effet de potentiel cathodique sur la nucléation et la croissance de Ni-P .....	55
III.2.4- Effet de potentiel cathodique sur la structure de la couche mince de Ni-P.....	57
III.2.5- Effet de potentiel cathodique sur la morphologie de la couche de Ni-P .....	59
III.2.6- Effet de potentiel cathodique sur la rugosité de la couche mince de Ni-P .....	64

III.2.7- Effet de potentiel cathodique sur la résistivité électrique de couche mince de Ni-P .....	65
III.3- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur les caractéristiques des couches minces de Ni-P.....	65
III.3.1- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la composition chimique des couches minces de Ni-P.....	65
III.3.2- Effets de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la nucléation et la croissance des couches minces de Ni-P.....	66
III.2.3- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur l'épaisseur de la couche mince de Ni-P.....	68
III.3.4- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la structure de la couche mince de Ni-P.....	69
III.3.5- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la morphologie de la couche mince de Ni-P.....	70
III.3.6- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la rugosité de la couche mince de Ni-P .....	73
III.4- Effet du temps de dépôt sur les propriétés de dépôts Ni-P.....	74
III.4.1- Effet du temps de dépôt sur la composition chimique de l'alliage Ni-P .....	74
III.4.2- Chronocoulométrie de Ni-P.....	75
III.4.3- Effet du temps de dépôt sur l'épaisseur de l'alliage électrolytique Ni-P.....	75
III.4.4- Effet du temps de dépôt sur la structure de l'alliage électrolytique Ni-P.....	76
III.4.5- Effet du temps de dépôt sur la morphologie de l'alliage Ni-P .....	77
III.5- Effet de la saccharine sur l'électrodéposition de Ni-P.....	78
III.5.1- Effet de la saccharine sur la composition chimique de l'alliage Ni-P .....	78
III.5.2- Effet de la saccharine sur la structure de la couche mince de Ni-P.....	79
III.5.3- Effet de la saccharine sur la porosité de la couche mince de Ni-P.....	81
III.5.4- Effet de la saccharine sur la nucléation et la croissance .....	82
III.5.5- Effet de la saccharine sur l'épaisseur de dépôt de Ni-P .....	84
III.6- Effet du traitement thermique (recuits) sur la morphologie de la couche Ni-P .....	84
Conclusion .....	88
Références .....	90
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>98</b>

# **Introduction générale**

Les revêtements à base de nickel et les alliages amorphes ont reçu un grand intérêt dans différents domaines scientifiques et industriels, notamment leur utilisation pour lutter contre la corrosion. Parmi ces alliages, on trouve les alliages amorphes de type Ni-P [1, 2]. En effet, les alliages à base de Ni-P de teneur 20 at.% en phosphore présentent une résistance à la corrosion nettement meilleure que celle de Ni pur [3]. D'autres travaux ont montré également que la structure amorphe de ce type d'alliage résiste beaucoup mieux à la corrosion que sa structure cristalline [3]. Ces alliages qui jouent un rôle important sur le plan industriel, existent bien depuis longtemps. En effet, au début de 1946, Brenner et al ont utilisé une technique électrochimique (l'électrodéposition et autocatalytique) pour élaborer des alliages amorphes de Ni-P [4]. L'importance de ce type d'alliages est due aussi à leurs propriétés magnétiques, leur dureté et résistivité mécaniques ainsi que leur bonne résistance contre l'usure [5, 6] et une activité catalytique élevée pour la réaction de dégagement d'hydrogène [7].

Il est bien admis que les propriétés des dépôts électrolytiques de l'alliage Ni-P sont liées à la teneur en phosphore et à la microstructure du dépôt [8] qui sont à leur tour intimement liées aux différents paramètres d'électrodéposition à savoir : le type d'électrolyte, la concentration des espèces électroactives, le pH de la solution électrolytique, le potentiel ou le courant imposé, l'ajout d'additif, l'agitation mécanique, le temps de déposition, la température, etc....

L'électrodéposition de Nickel s'accompagne du dégagement simultané de l'hydrogène [9]. Cette réaction de dépôt du Nickel est l'une des réactions les plus étudiées dans l'électrochimie [10] car elle a une grande importance scientifique et technologique [9]. Cette réaction peut également avoir des conséquences néfastes, puisqu'elle est responsable de la formation des pores lors des dépôts et conduit ainsi à l'affectation de sa résistance à la corrosion.

Il est à noter que la codéposition de l'alliage Ni-P, dite induit selon les critères de Brenner [11], ne peut pas se déposer seul, mais il nécessite la présence d'un métal du groupe du fer tel que le nickel, cependant, le mécanisme de l'incorporation du phosphore n'est pas toujours bien compris. En effet, deux mécanismes différents ont été proposés pour décrire ce processus [12] à savoir : le mécanisme direct proposé par Brenner [13] et le mécanisme indirect proposé par Ratzker et al. [14]

Notre travail s'inscrit dans ce cadre et a pour objectif principal l'élaboration de couches minces à base de l'alliage Ni-P par la technique d'électrodéposition à température ambiante sur des substrats en cuivre dans le but de cerner les conditions expérimentales à travers lesquelles nous obtenons des couches minces de structure amorphe et moins poreuses pour des applications en tant que revêtement anticorrosion. Il est aussi question, d'étudier l'influence des différents paramètres d'élaboration sur certaines caractéristiques des dépôts.

Le choix de cette technique d'élaboration de couches minces est lié principalement à la simplicité du montage expérimentale et au fait qu'elle est moins coûteuse par rapport aux autres techniques et elle s'apprête aussi bien aux applications anticorrosion.

Ce travail est composé de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous avons présenté, dans un premier temps, quelques rappels sur l'état cristallin et l'état amorphe de l'alliage Ni-P ainsi que ses principales propriétés. Nous avons présenté, par la suite, les principales techniques utilisées dans l'élaboration des couches minces, ainsi que les notions de base sur l'électrodéposition, la nucléation-croissance et finalement, quelques applications des couches minces de l'alliage de Ni-P ont été passées en revue.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté, dans la première partie, les techniques électrochimiques (voltamètre cyclique et la chronoampérométrie), le protocole et les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des couches minces de l'alliage Ni-P. Dans la seconde partie, nous avons présenté les techniques mises en œuvre pour la caractérisation morphologique et structurale des couches minces réalisées.
- Le troisième et dernier chapitre de ce travail a été consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus. Dans la première partie de ce travail, nous avons abordé l'étude des mécanismes de l'électrodéposition de l'alliage Ni-P par la technique de voltamètre cyclique, puis nous nous sommes intéressés à la discussion de l'influence des conditions opératoires tels que le potentiel cathodique, le temps de déposition, la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution et l'effet de présence et d'absence de la saccharine (ajouté comme additif) sur le mécanisme de nucléation et de croissance des alliages Ni-P, la composition chimique, l'épaisseur, la structure, la morphologie, la rugosité de surface et la porosité des dépôts.

## Références

- [1] A.P. Ordine, S.L. Díaz, I.C.P. Margarit, O.E. Barcia, O.R. Mattos, Electrochemical study on Ni-P electrodeposition, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1480-1486.
- [2] H.C. Huang, S.T. Chung, S.J. Pan, W.T. Tsai, C.S. Lin, Microstructure evolution and hardening mechanisms of Ni-P electrodeposits, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2097-2103.
- [3] B. Elsener, M. Crobu, M.A. Scorciapino, A. Rossi, Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism, *Appl Electrochem* 38 (2008) 1053-1060.
- [4] G. Li, Y.P. Gao, R.P. Liu, Binary Ni-P bulk amorphous glass prepared by electrodeposition method, *Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4199-4202.
- [5] J. Crousier, Z. Hanane, J.P. Crousier, Electrodeposition of NiP amorphous alloys. A Multilayer, *Struct. Thin Solid Films* 248 (1994) 51-56.
- [6] Z. Ping, Y. He, C. Gu, T-Y Zhang, Mechanically assisted electroplating of Ni-P coatings on carbon steel, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 6023-6028.
- [7] T. Burchardt, V. Hansen, T. Valand, Microstructure and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction of electrodeposited NiP<sub>x</sub> alloys, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2761-2766.
- [8] C.S. Lin, C.Y. Lee, F.J. Chen, C.T. Chien, P.L. Lin, W.C. Chung, Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloy from Sulfamate Baths with Improved Current Efficiency, *The Electrochemical Society* 153 6 (2006) C387-C392.
- [9] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Fundamentals of electrochemical deposition*, J. Wiley & Sons, Inc second edition (2006).
- [10] Z.D. Wei, A.Z. Yan, Y.C. Feng, L. Li, C.X. Sun, Z.G. Shao, P.K. Shen, Study of hydrogen evolution reaction on Ni-P amorphous alloy in the light of experimental and quantum chemistry, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2709-2715.
- [11] É. Chassaing, Alliages électrodéposés, *Techniques de l'ingénieur M 1 620*, (2006).
- [12] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, H. Moon, Y.D. Kim, Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films, *Materials Characterization* 58 (2007) 800-804.
- [13] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys vol. I*, New York : Academic Press, (1963).
- [14] M. Ratzker, D.S. Lashmore, K.W. Pratt, Electrodeposition and corrosion performance of nickel-phosphorus amorphous alloys. *Plating Surf Finish* 74 (1986) 74-82.

# **Chapitre I**

## **Étude bibliographique**

## Introduction:

Dans ce chapitre, consacré à l'apport bibliographique, nous présentons des notions générales sur l'état amorphe et l'état cristallin ainsi que les propriétés des alliages Ni-P. Nous faisons aussi le tour d'horizon des méthodes d'élaboration des couches minces, notamment la technique d'électrodéposition, et nous terminons par donner quelques applications des couches minces à base des alliages Ni-P.

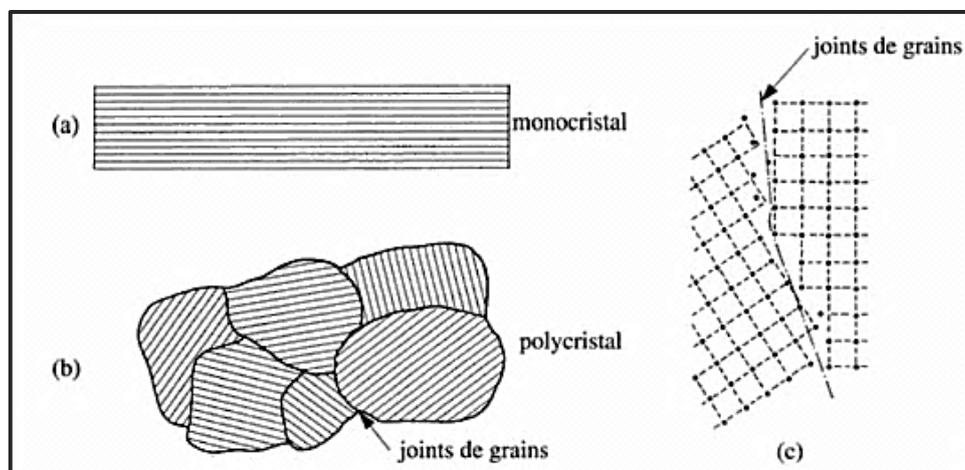
## I.1. Etat cristallin et état amorphe

### I.1.1. État cristallin

L'état cristallin représente une distribution périodique dans les trois directions de l'espace d'un motif d'atomes (présence d'un ordre à longue distance) [1].

On distingue deux types de l'état cristallin : monocristallin et polycristallin. Un monocristal représente une série de plans cristallographiques parallèles les uns aux autres dans tout le matériau [1].

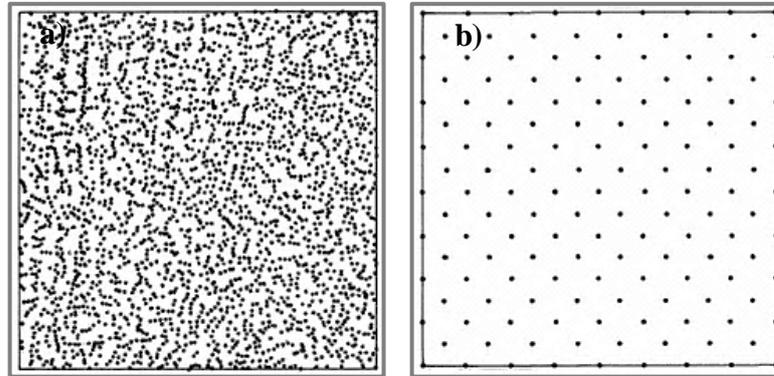
Par contre, un matériau polycristallin est constitué d'un ensemble de cristaux de différentes orientations, plus ou moins grandes, et séparés par les joints de grains. Ces derniers représentent la région d'interface entre les petits cristaux et ont des propriétés différentes du cœur, ce qui peut entraîner une densité du polycristal légèrement inférieure à celle du monocristal correspondant. Le joint de grain est une région où les atomes sont plus ou moins désordonnés [1]. Généralement, dans un matériau polycristallin, l'épaisseur du joint de grain est faible par rapport à la dimension du grain [2].



*Fig.I.1 : (a) Un monocristal à deux dimensions, (b) Une coupe d'un polycristal suivant un plan, (c) Cristaux d'un polycristal séparés par les joints de grains [1].*

### I.1.2. État amorphe

L'état amorphe représente le désordre des atomes (absence de l'ordre à longue distance). En plus du verre, les matériaux amorphes comprennent de nombreux polymères de poids moléculaire élevé, quelques composés inorganiques et un petit nombre d'éléments chimiques [3]. Les cristaux représentent des systèmes ordonnés, tandis que les matériaux amorphes représentent des systèmes désordonnés.



*Fig.I.2 : Représentation schématique de la projection sur un plan de l'arrangement atomique d'un matériau  
a) amorphe, b) cristallin [1].*

- **Propriétés des matériaux amorphes**

#### A- Densité

Il est difficile à évaluer la différence de densité entre un alliage amorphe et le même alliage sous forme de cristal. Certains auteurs montrent que les densités sont identiques mais pour d'autres montrent que les matériaux cristallisés étant plus denses et la différence peut être de l'ordre de 2 % [4].

#### B- Propriétés électriques

Pour les matériaux amorphes, le libre parcours moyen des électrons est plus faible à cause du désordre atomique, ce qui leur confère une résistivité électrique plus élevée par rapport à celle des métaux et alliages cristallins [4].

#### C- Propriétés acoustiques

Les pertes acoustiques sont importantes pour les verres métalliques même à température ambiante. En effet, les ondes longitudinales ont une atténuation de l'ordre de  $0.06 \text{ dB} \cdot \text{ms}^{-1}$  à  $100 \text{ Mhz}$  [4].

## **D- Propriétés thermiques**

Les matériaux amorphes représentent une diffusivité et une conductivité thermiques plus faibles (environ deux fois) par rapport aux alliages cristallins, en raison du désordre atomique dans les amorphes qui produit la diffusion des électrons et des phonons [4].

## **E- Propriétés magnétiques**

L'origine des propriétés magnétiques des alliages amorphes est la présence de l'ordre des atomes à courte distance. Du fait que le magnétisme est lié aux interactions entre proches voisins, et d'autre part, que l'état amorphe représente un ordre des atomes à courte distance comparable à l'état cristallin, rendent les propriétés magnétiques des alliages amorphes similaires aux alliages cristallisés [4].

D'un point de vue pratique, les propriétés magnétiques des alliages amorphes bruts de trempe ne sont pas particulièrement intéressantes. Par contre, ces propriétés prennent un intérêt exceptionnel après le traitement thermique. Des alliages amorphes présentent des cycles d'hystérésis ayant des champs coercitifs très faibles et des perméabilités élevées à cause de l'absence de joint de grain, de précipités et une anisotropie magnétocristalline faible [4].

## **F- Résistance à la corrosion**

Les alliages métalliques amorphes présentent une résistance à la corrosion plus importante que celles des matériaux cristallins, en raison de leurs propriétés structurales, de l'homogénéité chimique, de l'absence de joints de grains et de précipités. Les études réalisées par les techniques potentiostatiques et potentiocinétiques montrent que la résistance à la corrosion de ces alliages est liée à leur composition chimique. A titre d'exemple, les alliages Ni-P amorphes résistent beaucoup mieux à la corrosion que les alliages Fe-P, Zr-Cu et Ti-Cu [4].

## **I.2- Propriétés des alliages à base de Ni-P**

### **I.2.1- Structure**

Les caractéristiques structurales des alliages Ni-P sont étroitement liées à leur teneur en phosphore, car la présence de phosphore modifie le mécanisme de cristallisation, puisque il inhibe la croissance des cristallites de nickel dont la taille diminue jusqu'à l'amorphisation complète. On distingue trois domaines de composition correspondant à trois états structuraux différents [5, 6, 7] :

- la teneur de phosphore 1 - 3 wt % : la structure montre la présence de nickel cristallisé dans le système cubique à faces centrées.

- la teneur de phosphore 4 - 7 wt % : la matrice Ni-P est microcristalline
- la teneur de phosphore > 7 wt % : la structure est amorphe

### **I.2.2- Propriétés mécaniques**

La dureté des alliages Ni-P est liée à leur teneur en phosphore et sa microstructure. Dans les travaux rapportés dans la référence [8], on montre que la microdureté des revêtements augmente dans une première étape avec l'augmentation de phosphore pour atteindre le pic à 8,3 % at., puis diminue brusquement. En effet, pour les couches minces à base de Ni-P à faible teneur en phosphore, la microdureté augmente généralement avec l'augmentation de la teneur en phosphore en raison du renforcement des joints de grains [9], car l'augmentation du nombre de joints de grains conduit à une augmentation du nombre d'obstacles au déplacement des dislocations, ce qui se traduit par l'amélioration des propriétés mécaniques [6]. Cependant, une réduction de la taille des grains peut se produire lorsque la teneur en phosphore atteint un niveau critique, ce qui conduit à une diminution de la microdureté (obéissant à la relation inverse de Hall-Petch) [9]. La réduction de la dureté des revêtements Ni-P a été observée pour des grains fins (de l'ordre du nanomètre) résultant à haute teneur en phosphore [9]. On montre aussi que l'augmentation de la teneur en phosphore dans le dépôt entraîne une diminution progressive de la microdureté [10]. Kreye et al. [11], ont montré que les couches nanostructurées Ni-P possèdent une résistance à l'usure très supérieure à celle des couches amorphes.

### **I.2.3- Propriétés électrochimiques**

Les alliages Ni-P amorphe présentent une résistance exceptionnelle à la corrosion. Cette résistance élevée peut être expliquée comme suit [12, 13]: la dissolution préférentielle du nickel conduit à une richesse de surface de la couche en phosphore (formation d'une couche riche en phosphore à l'interface alliage/solution suite à une dissolution rapide et sélective du nickel). Ce phosphore réagit avec l'eau pour former une couche d'anions hypophosphites adsorbés  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . Cette couche empêche la dissolution des atomes de nickel à la surface de l'alliage (passivité chimique). D'autres auteurs, ont montré qu'aucun oxyde de nickel n'a été détecté sur l'alliage Ni-P polarisé, donc une passivité de « type oxyde » comme celle observée sur le nickel pur peut être exclue [12].

Petukhov, et al. [14] ont montré que la résistance à la corrosion des dépôts augmente lorsque la teneur en phosphore augmente. Le travail publié dans la référence [15] a montré que la phase nanocristalline en dépôt détériore la résistance à la corrosion. Balaraju et al. [13]

ont montré également que la résistance à la corrosion des dépôts autocatalytique Ni-P dépend de la teneur en phosphore et du taux de porosité. Takacs et al. [16] ont montré que la diminution de la vitesse de corrosion est principalement attribuable à la fois à la microporosité plus faible et à la morphologie plus lisse des revêtements nickel-phosphore.

#### I.2.4- Propriété magnétiques

Le nickel est considéré comme un matériau ferromagnétique, tandis que les propriétés magnétiques de Ni-P sont fonction de leur teneur en phosphore [17]. Pour les couches minces de l'alliage Ni-P à faible teneur en phosphore, considéré comme un matériau ferromagnétique, il y a une force magnétique élevée, une magnétisation résiduelle et une magnétisation saturée. À des teneurs élevées en phosphore, les propriétés magnétiques disparaissent [18]. Dans les travaux publiés dans la référence [19] on montre que lorsque la teneur en phosphore dans le dépôt est  $\geq 12$  at.%, la propriété ferromagnétique de Ni disparaît et devient plutôt paramagnétique. Selon la théorie de Weiss, l'introduction du phosphore dans la matrice de nickel devrait élargir la distance interatomique des atomes de Ni, entraînant ainsi une diminution de la force d'échange. Cette faible force d'échange est responsable du basculement du comportement ferromagnétique vers le comportement paramagnétique de Ni-P [19]. L'augmentation du moment paramagnétique de l'alliage Ni-P par rapport à Ni pur a été attribuée à la présence des atomes non magnétiques du phosphore dans le réseau cristallin du nickel [20].

#### I.2.5- Traitement thermique

L'augmentation de la température de recuit entraîne une croissance rapide de la taille des grains et améliore les propriétés mécaniques des alliages. Certaines propriétés des alliages peuvent s'améliorer par la variation de la température et la durée de recuit [21]. En effet, au-dessus de 400 °C, les pics de diffraction Ni et Ni<sub>3</sub>P deviennent évidents [22]. Certains travaux [22] ont montré que la microdureté du dépôt Ni-P augmente avec l'augmentation de la température de recuit pour atteindre un maximum à 400 °C due à la cristallisation du Ni<sub>3</sub>P. Pour des températures de recuit  $\geq 500$  °C, la diffusion du cuivre dans le dépôt Ni-P réduit la dureté. La teneur en phosphore dans le dépôt de Ni-P diminue avec l'augmentation de la température de recuit en raison du remplacement du phosphore par l'oxygène de l'air. Également, à la température de recuit de 400 °C, les dépôts Ni-P acquièrent la propriété ferromagnétique en raison de la séparation de phase de Ni et Ni<sub>3</sub>P [22]. On note aussi qu'à des températures de recuit  $\geq 700$  C, les pics de diffraction CuO et NiO sont visibles, indiquant la

diffusion du cuivre du substrat et l'oxydation de Ni et Cu par l'oxygène à des températures de recuit élevées [22].

### - Diagramme de phase de système Ni-P

Le système Ni-P est très complexe et n'est pas bien établi. La première étude sur les équilibres de phase du système Ni-P a été faite par Konstantinow [23]. La Fig.1.3 illustre le diagramme de phase du système Ni-P. Des études ont montrés que la solubilité solide maximale de P dans Ni est de 0-32 at.% P à la température eutectique 870 °C [24, 25]. Au-dessus de 40 at.% P, le diagramme n'est pas isobare, car la pression de vapeur de P dans les alliages varie pour différentes compositions et températures. La phase  $Ni_3P$  est la plus stable du système Ni-P et ne peut être obtenue qu'après traitement de recuit [26]. La phase  $NiP_2$  a été synthétisée par Donohue [25] à des pressions élevées de l'ordre de 65 kbar par trempe à des températures allant de 1100 à 1400 °C. Notons aussi que la phase  $Ni_5P_2$ , rapportée dans la référence [25], est métastable alors que la phase  $Ni_8P_3$  se forme rarement dans les alliages Ni-P [21, 27]. La phase  $NiP_3$  peut également exister dans la gamme 220 - 400 °C. Notons, enfin, que pour des concentrations allant de 0 à 75 at.% P, des phases intermédiaires peuvent exister [25]. Le tableau.I.1 résume les caractéristiques structurales des différentes phases formées dans le système Ni-P [21].

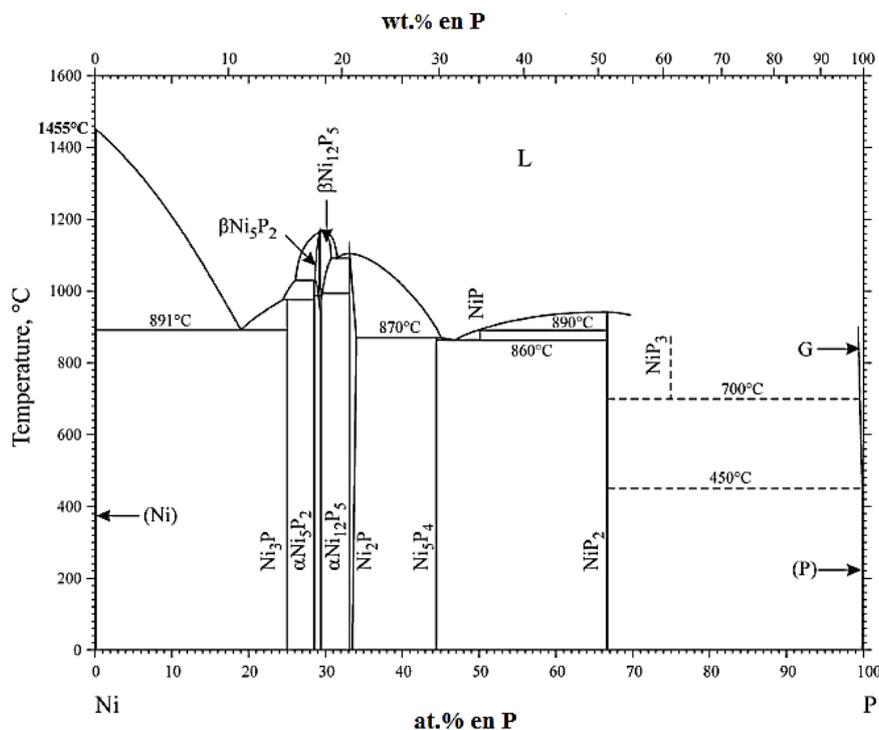


Fig.I.3: Diagramme d'équilibre du système binaire Ni-P [24]

**Tableau I.1** : Les différentes phases formées dans le système Ni-P [21].

at. % P	Phase	Structure	Paramètres cristallins (nm)		
			a	b	c
0	Ni	Cubique à face centrées	0.352	0.352	0.352
25	Ni <sub>3</sub> P	Tétraгонаle	0.895	0.895	0.438
28.3	αNi <sub>5</sub> P <sub>2</sub>	Trigonale	1.231	1.231	0.466
29.4 - 30.7	βNi <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	Tétraгонаle	0.846	0.846	0.507
29.4	αNi <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	Tétraгонаle	0.846	0.846	0.507
33.3 – 34.0	Ni <sub>2</sub> P	Hexagonal	0.585	0.585	0.338
27.3	Ni <sub>8</sub> P <sub>3</sub>	Trigonale	0.661	0.661	3.791
28.7 – 29.2	βNi <sub>5</sub> P <sub>2</sub>	Trigonale	1.231	1.231	0.466
44.4	Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub>	Hexagonal	0.678	0.678	1.089
50	NiP	Orthorhombique	0.605	0.488	0.605
66.7	NiP <sub>2</sub>	Monoclinique	0.636	0.561	0.607
75	NiP <sub>3</sub>	Cubique simple	0.781	0.781	0.781
100	P (rouge)	Cubique simple	0.225	0.225	0.225

### I.3 - Notion de couche mince

Une couche mince est un matériau [28] dont l'épaisseur a été réduite, de manière significative, de telle sorte qu'elle s'exprimera généralement en nanomètres. Pour cette raison, elle peut être considérée comme étant bidimensionnel, ce qui conduit à une perturbation de la plupart des propriétés physiques. La différence fondamentale entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est très clair que l'effet de la bidimensionnalité augmente lorsque l'épaisseur diminue et au

contraire, l'effet d'épaisseur devient négligeable lorsqu'il dépasse une certaine limite, et le matériau retrouvera les propriétés du matériau massif.

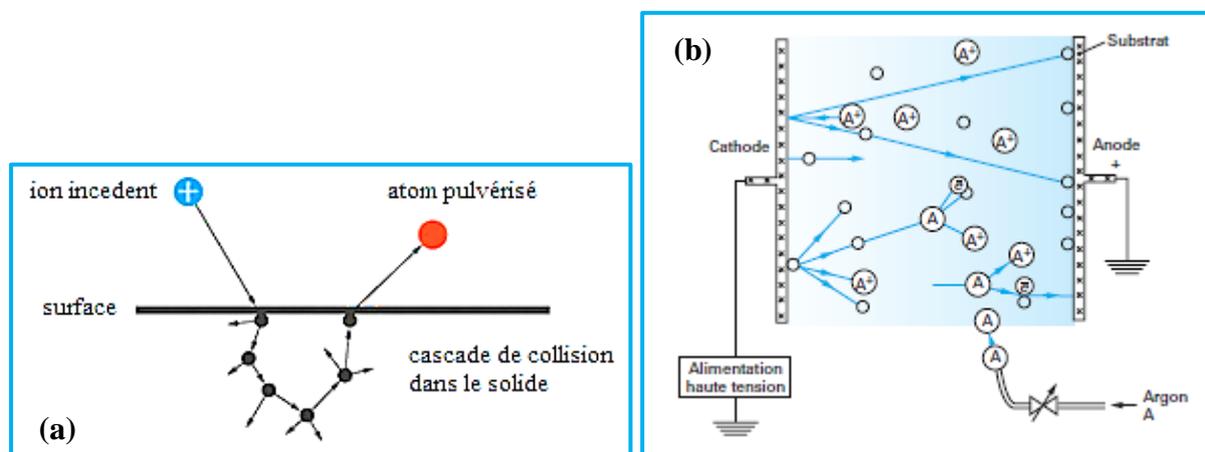
La deuxième caractéristique fondamentale d'une couche mince est que, quelle que soit la technique utilisée pour son élaboration, la couche mince doit être toujours déposée sur un support. Par conséquent, il sera nécessaire de prendre en compte l'effet de substrat sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

L'importance des couches minces provient principalement de l'utilisation économique des matériaux et de la simplicité des techniques appliquées pour les atteindre. Une large gamme de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Ceux-ci comprennent : les métaux, les alliages, les composés (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères [29].

## I.4- Techniques d'élaboration des couches minces

### I.4.1- Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique [30] développée pour déposer les couches minces. Le principe de base de cette technique consiste à appliquer un potentiel fortement négatif entre deux électrodes, l'anode et la cathode, qui sont placées dans une enceinte sous vide afin de créer un plasma d'un gaz neutre tel que l'Argon. Les ions positifs du plasma bombardent la cathode qu'on appelle aussi la cible (constituée du matériau à déposer) et lui arrachent (pulvérisent) des ions. Ces ions pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode pour former une couche mince.

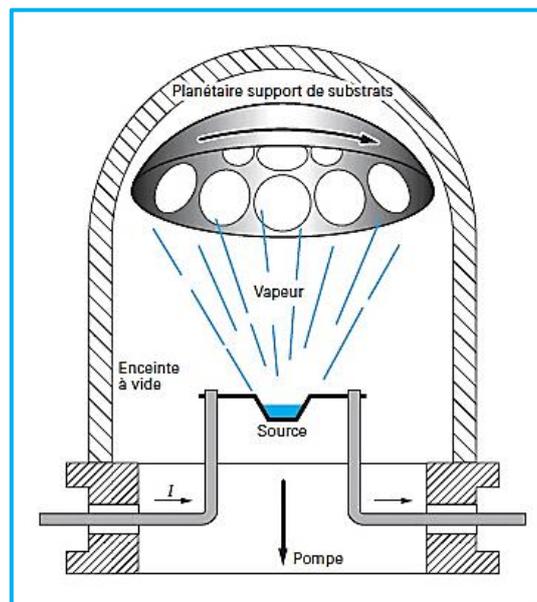


**Fig.I.4:** a- Expulsion d'un atome de la surface: pulvérisation [31]. b-Principe de la pulvérisation cathodique [4]

### I.4.2- Evaporation thermique

Le principe de cette technique est basé [32] tout d'abord sur l'évaporation du matériau à déposer par chauffage sous vide. Les atomes de la phase vapeur vont ensuite subir une condensation sur le substrat mis en face de la source d'évaporation. La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être effectuée de plusieurs manières qui seront choisies généralement suivant le type de matériau à déposer [33]. On distingue :

- Chauffage résistif : évaporation par effet Joule.
- Chauffage par faisceau d'électron : bombardement électronique.
- Chauffage par faisceau laser : ce qu'on appelle évaporation par ablation laser.



*Fig.1.5 : Principe d'évaporation thermique sous vide [34]*

### I.4.3- Dépôt par CVD

La formation de dépôt sur le substrat se fait à partir des réactions chimiques entre les précurseurs gazeux. Ces réactions (qui peuvent être une simple réaction de décomposition ou une réaction de combinaison) sont déclenchées par l'énergie d'activation fournie par le chauffage du substrat. Le chauffage du substrat permet également aux adatoms d'acquérir une mobilité suffisante pour obtenir la structure souhaitée [35].

### I.4.4- Dépôts par voies électrochimiques

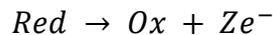
Le dépôt électrochimique des métaux et des alliages consiste en la réduction d'ions métalliques présents dans un électrolyte (aqueux, organiques ou de sel fondu). On peut distinguer deux processus différents : autocatalytique et électrodéposition [36].

#### I.4.4.1- Autocatalytique

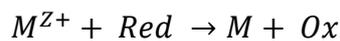
La technique de dépôt autocatalytique ou la réduction chimique, plus couramment appelée electroless, est un procédé dans lequel un agent réducteur dans la solution est la source d'électrons (aucune source électrique externe n'est impliquée pour réaliser le dépôt) [36]. Cette technique consiste à déposer par voie chimique un métal sur une surface catalytique immergée dans un électrolyte contenant des cations du métal à déposer et un agent réducteur. Les cations métalliques sont adsorbés sur la surface catalytique et réduits suivant la réaction cathodique partielle ci-dessous [37] :



La réaction partielle anodique source d'électrons est l'oxydation de l'agent réducteur *Red*, lui aussi adsorbé à la surface et s'écrit :



La réaction globale est la somme de deux demi-réactions d'oxydoréduction ayant lieu simultanément.



#### I.4.4.2- Electrodeposition

L'électrodeposition est une technique qui consiste à déposer une couche superficielle sur un substrat (électrode de travail) grâce à un courant électrique appliqué entre deux électrodes plongées dans une solution électrolytique contenant des ions métallique du métal à déposer (la formation du dépôt est obtenue grâce à la réduction des ions métalliques provoquée par le courant électrique) [2].

L'électrodeposition présente plusieurs avantages, à savoir [38] :

- C'est une technique simple, économique et permet de réaliser des dépôts sur une grande surface;
- Facilité de contrôler avec précision le processus de dépôt;
- En présence d'additifs, la taille des grains peut atteindre 10 nm;
- Dans la majorité des cas, les dépôts peuvent être réalisés à température ambiante;
- Possibilité d'obtenir un dépôt sur des formes complexes;
- Pas des précurseurs gazeux toxiques (par comparaison aux méthodes en phase gazeuse).

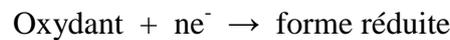
L'inconvénient lié à cette technique est l'incorporation dans le dépôt des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt.

Dans le présent travail, l'électrodéposition est la méthode retenue pour élaborer les dépôts de l'alliage Ni-P.

## I.5- Principes fondamentaux de l'électrodéposition

### I.5.1- Réaction électrochimique

Un processus électrochimique est un phénomène lié à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface électrode-électrolyte suite au passage d'un courant électrique qui s'accompagne d'une transformation chimique nommée réaction électrochimique [39]. En effet, les électrons sont transférés de l'électrode à l'électrolyte au moyen de la substance située près de l'interface en captant les électrons cédés par l'électrode. Ce processus correspond à une réduction où la substance accepteur d'électrons est appelée oxydant et la substance donneur d'électrons est appelée réducteur :



Lorsque le transfert d'électrons se fait dans le sens opposé, les électrons sont transférés de l'électrolyte à l'électrode au moyen de la substance située également proche de l'interface en captant les électrons cédés par l'électrode et ce processus correspond à une oxydation :



Dans ce cas, les espèces oxydantes ou réductrices sont dites électroactives.

### I.5.2- Surtension

La surtension  $\eta$  est définie comme la différence entre le potentiel appliqué à l'électrode parcourue par un courant externe et le potentiel d'équilibre (potentiel en l'absence de courant externe) [36] :

$$E = \eta + E_{eq} \Leftrightarrow \eta = E - E_{eq}$$

On distingue deux domaines de potentiel :

- La surtension est dite cathodique lorsque le potentiel appliqué  $E$  à une électrode est inférieur à  $E_{eq}$ .
- La sous-tension est dite anodique lorsque le potentiel appliqué  $E$  à une électrode est supérieur à  $E_{eq}$ .

### **I.5.3- Processus faradique et non faradique**

Les électrodes sont le siège de deux types de processus [40]. Le premier concerne les transferts de charges à travers l'interface électrode-électrolyte donnant lieu à des réactions d'oxydation ou de réduction. Si ces réactions sont soumises à la loi de Faraday, il s'agit d'un processus faradique. Dans certaine gamme de potentiel où il n'y a pas de transfert de charge, la structure de l'interface électrode-électrolyte est modifiée et on dit qu'il s'agit d'un processus non faradique.

### **I.5.4- Double couche**

Dans certain domaine de potentiel, il n'y a pas de transfert de charge entre la surface de l'électrode et l'électrolyte, ce qui conduit à une accumulation des charges de part et d'autre de l'interface électrode-l'électrolyte.

On définit la double couche [40, 41] comme une zone interfaciale où se produit une séparation des charges. La formation de charges en excès dans la solution est causée par l'effet électrostatique. Le comportement de la double couche est similaire à un condensateur plan.

### **I.5.5- Phénomènes de transport de la matière**

Le transfert de masse représente le mouvement de matière dans une solution d'un endroit à un autre [42]. Le transfert de masse joue un rôle essentiel en cinétique électrochimique et il est décrit par trois processus :

#### **1. Migration**

Mouvement d'un corps chargé sous l'influence d'un champ électrique (un gradient de potentiel électrique).

#### **2. Diffusion**

Mouvement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique (c'est-à-dire un gradient de concentration). La diffusion est un phénomène naturel qui s'arrête lorsque le système est à l'équilibre.

#### **3. Convection**

Agitation ou transport hydrodynamique. Généralement, l'écoulement de fluides se produit à cause de la convection naturelle (convection causée par des gradients de densité, des gradients de température) et/ou de la convection forcée qui est un mouvement créé par une force extérieure [42].

### I.5.6- Mécanismes de l'électrodéposition

Lors de l'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt. Le mécanisme qui intervient lors de l'électrodéposition est illustré dans la Fig.I.6. Dans l'électrolyte, les ions métalliques sont généralement hydratés ou complexés. Ces derniers sont diffusés du centre de la solution vers la cathode (substrat) grâce à un gradient de potentiel, où les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent, puis se déchargent en se combinant avec les électrons de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms ou adions). Par la suite, les adatoms diffusent sur la surface du substrat jusqu'à ce qu'ils soient adsorbés sur des sites actifs (marches, coin, émergence de dislocations, ...) formant finalement une forte liaison chimique avec le substrat [43].

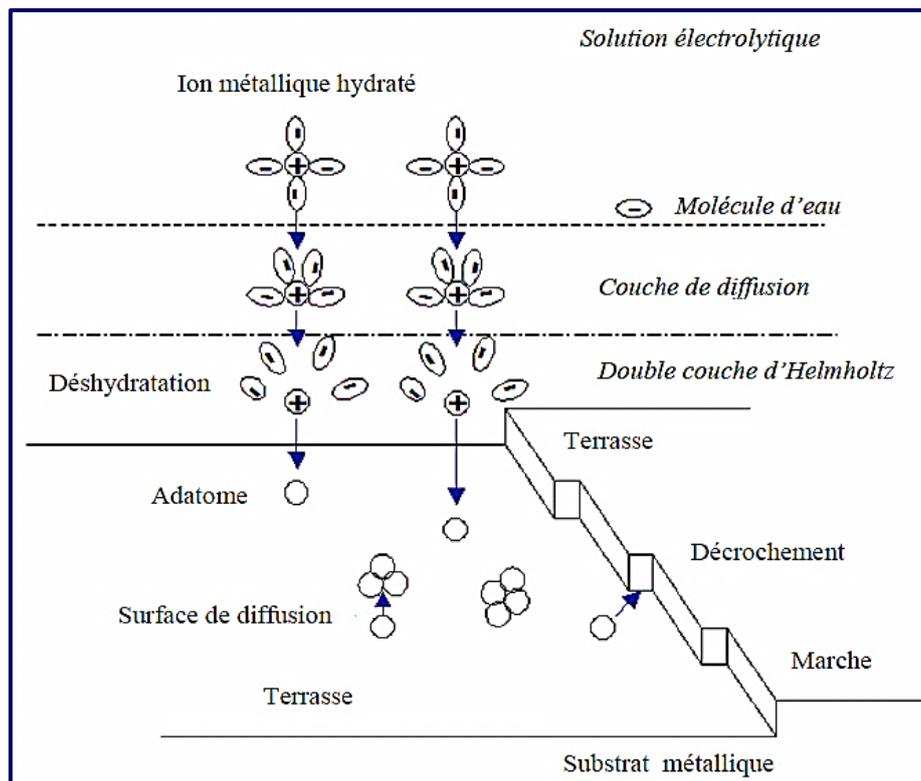


Fig. I.6 : Stades initiaux intervenant lors de l'électrocrystallisation [43]

### I.5.7- Electrocrystallisation

L'électrocrystallisation désigne la nucléation et la croissance cristalline dans les systèmes électrochimiques sous l'influence d'un champ électrique. L'électrocrystallisation s'effectue au niveau de l'interface substrat conducteur électronique et électrolyte conducteur ionique comprenant [44].

### A- Processus de nucléation

La nucléation représente l'étape initiale de formation des dépôts qui débute lors du transfert de charge. À la surface du substrat, les espèces électroactives s'y adsorbent, diffusent vers les sites actifs sous forme d'adatoms puis se regroupent en petits groupes nommé les germes. Ces derniers atteignent une taille critique pour former ce qu'on appelle les clusters [45].

Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types :

- Nucléation instantanée : tous les sites d'électrodes sont remplis instantanément par les germes (Fig.I.7.a).
- Nucléation progressive : dans ce cas, le nombre de germes est fonction du temps (Fig.I.7.b) [36].

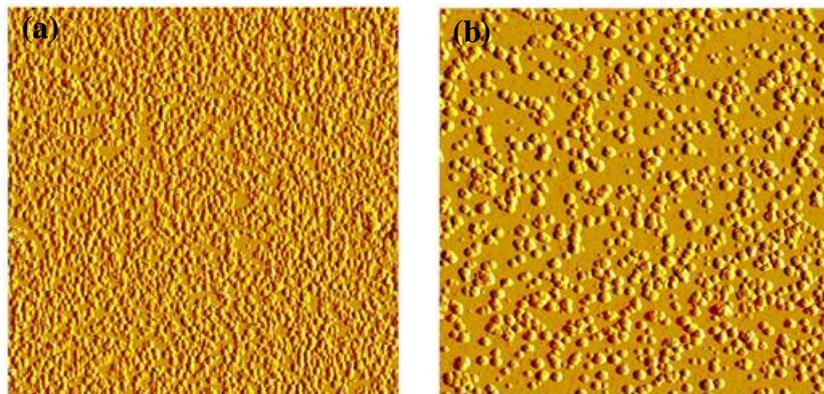


Fig.I.7 : Image topographique AFM : (a) nucléation instantanée, (b) nucléation progressive [46].

### B- Mode de croissance

La croissance est l'addition de nouveaux atomes de métal aux clusters déjà existents sur la surface. Le mécanisme de croissance du métal  $Me$  sur un substrat métallique étranger  $S$  est déterminé par deux paramètres importants :

- \* L'énergie d'adsorption du métal sur le substrat  $\Psi_{Me-S}$  et l'énergie de cohésion du métal  $\Psi_{Me-Me}$ .
- \* Le désaccord paramétrique  $f$  (ou désaccord de maille ou misfit) entre la couche déposée et le substrat.

Trois mécanismes sont possibles dans ce cas, et sont liés à ces deux paramètres [36] :

1- lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est inférieure à l'énergie de cohésion du métal ( $\Psi_{Me-S} \ll \Psi_{Me-Me}$ ), la nucléation et la croissance à trois dimensions prend place dans la gamme de surtension ( $\eta = E - E_{Me/Me+} < 0$ ), ce qui correspond au mécanisme de

Volmer-Weber [44]. Dans ce cas, la croissance ne dépend pas de facteur de désaccord paramétrique  $f$ .

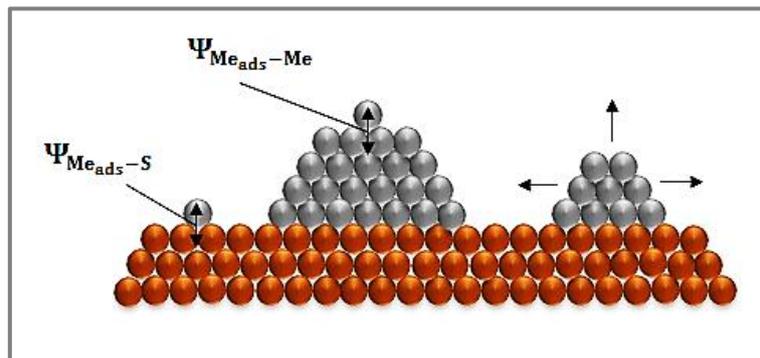


Fig.I.8 : Mode de croissance de Volmer-Weber (3D).

2- lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal ( $\Psi_{Me-S} \gg \Psi_{Me-Me}$ ). Dans ce cas, une ou plusieurs monocouches de  $Me$  peuvent être déposées dans la gamme sous-tension ( $\eta = E - E_{Me/Me^+} > 0$ ) avec deux modes de croissance possibles qui dépendent du facteur de désaccord paramétrique [44] :

- Si  $f$  est petit, la croissance se fait selon le mécanisme couche par couche ou de Frank-van Der Merwe (2D) [44].
- Si  $f$  est grand, la croissance se fait selon le mécanisme de Stranski-Krastanov (2D – 3D), qui est composé de deux étapes. Dans la première étape, une surcouche 2D d'adatoms est formée sur le substrat, et dans la deuxième étape, des cristallites 3D se développent au-dessus de cette surcouche prédéposée [36].

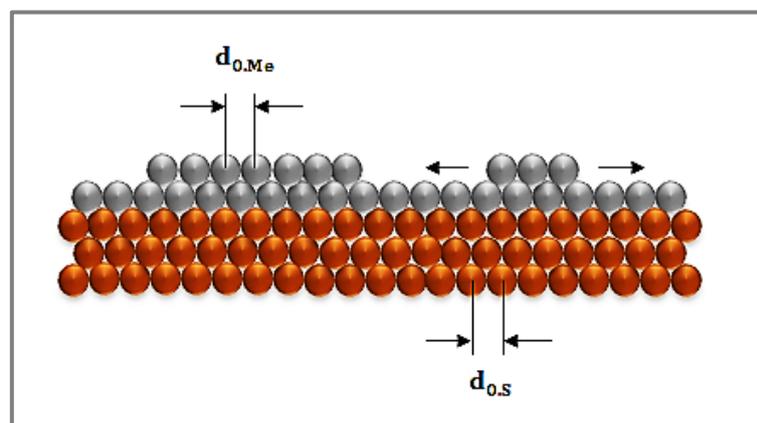
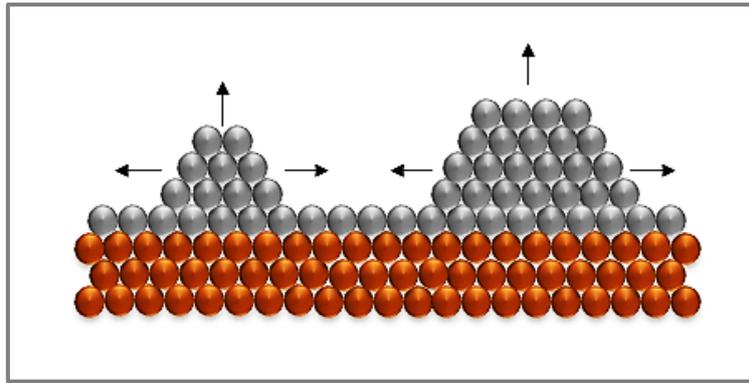


Fig.I.9 : Mode de croissance de Frank-van Der Merwe (2D).



*Fig.I.10 : Mode de croissance de Stranski-Krastanov (2D – 3D)*

### 1.6- Application des couches minces à base de Ni-P

Les revêtements de Ni-P à haute teneur en phosphore et une microstructure amorphe présentent une résistance exceptionnelle à la corrosion dans les milieux acides, ce qui conduit à le considérer comme le meilleur revêtement dans les applications liées au pétrole [47]. On note également, que les différentes propriétés magnétiques et les bonnes activités catalytiques élargiraient les applications technologiques et industrielles des alliages Ni-P dans la réaction pétrochimique, les dispositifs magnétiques doux et les catalyseurs de vitesse de combustion [48]. D'autre part, ces alliages sont largement utilisés dans la construction mécanique, l'électronique et l'industrie chimique en raison de leur dureté et leur résistance à la corrosion et l'usure. Leurs coefficients de frottement stables dans le vide et l'air, ainsi que leur conductivité électrique élevée et l'absence d'aimantation, les rendent prometteurs pour des applications en génie aérospatial [49].

Les applications typiques des alliages Ni-P sont :

- ◆- Utilisés dans l'industrie électronique comme substrat pour les disques mémoires à couche mince. [50] ;
- ◆- Lutte contre la fragilisation des aciers à haute résistance due à la présence de quelques ppm d'hydrogène diffusible [51] ;
- ◆- Fabrication d'une résistance intégrée par dépôt de couches minces à l'aide de la technique autocatalytique [52] ;
- ◆- Applications décoratives dans l'industrie automobile [53] ;
- ◆- Utilisation comme couche intermédiaire sur l'acier inoxydable avant l'électrodéposition d'un revêtement de HA pur [54] ;
- ◆- Applications de tournage au diamant [53] en raison de leur dureté élevée.

**Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons fait le tour d'horizon des concepts de base relatifs aux matériaux amorphes, les alliages Ni-P, les techniques de dépôts et les mécanismes de croissance. Ces concepts seront exploités dans les deux chapitres suivants pour réaliser les échantillons et les caractériser avec succès. Ils nous servent aussi à interpréter les résultats obtenus.

**Références**

- [1] M. Gerl, J.P. Issi, 8. Physique des matériaux, traité des matériaux, presses polytechniques et universitaires romandes, (1997).
- [2] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtement électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, thèse de doctorat, université de la Rochelle, (2010).
- [3] E. Adam, P. Bouffandeau, A. Darraspen, R. Fix, S. Jouve, O. Welke, Méthodes d'analyse des composés amorphes, Génie des Procédés, Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [4] Y. Champion, Alliages métalliques amorphes, technique de l'ingénieur M4025, (2012).
- [5] S.T. Chung, Y.C. Chuang, S.Y. Chiu, W.T. Tsai, Effect of  $H_3PO_3$  concentration on the electrodeposition of nanocrystalline Ni<sub>3</sub>P deposited in an emulsified supercritical CO<sub>2</sub> bath, *Electrochimica Acta*, 58 (2011) 571-577.
- [6] B. Etcheverry, Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites Ni<sub>3</sub>P-Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite, thèse de doctorat, université de Toulouse, (2006).
- [7] I. Baskaran, T.S.N.S. Narayanan, A. Stephen, Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 117-126.
- [8] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng, Structure and mechanical properties of Ni-P electrodeposited coatings, *Applied Surface Science* 255 (2009) 3613-3617.
- [9] W.T. Tsai, S.T. Chung, Electrodeposition of high phosphorus Ni-P alloys in emulsified supercritical CO<sub>2</sub> baths, *J. of Supercritical Fluids* 95 (2014) 292-297.
- [10] M. Buchtík, M. Krystýnová, J. Másilko, J. Wasserbauer, The Effect of Heat Treatment on Properties of Ni-P Coatings Deposited on a AZ91 Magnesium Alloy, *Coatings* 9 461 (2019) 1-9.
- [11] H. Kreye, R. Gutmann, Microstructure and wear resistance of nickel-phosphorus layers with low phosphorus content, *Metalloberflache*, 47 (1993) 387.
- [12] B. Elsener, M. Crobu, M.A. Scorciapino, A. Rossi, Electroless deposited Ni-P alloys : corrosion resistance mechanism, *Appl Electrochem*, 38 (2008) 1053-1060.
- [13] J.N. Balaraju, V.E. Selvi, V.K.W. Grips, K.S. Rajam, Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1064-1074.

- [14] I.V. Petukhov, M.G. Shcherban, N.E. Skryabina, L.N. Malinina, Corrosion and Electrochemical Behavior of Ni-P Coatings in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Protection of Metals* 38 4 (2002) 370-376.
- [15] Y.H. Cheng, Y. Zou, L. Cheng, W. Liu, Effect of the microstructure on the properties of Ni-P deposits on heat transfer surface, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1559-1564.
- [16] D. Takács, L. Sziráki, T.I. Török, J. Sólyom, Z. Gácsi, K.G. Solymos, Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni-P layers deposited on AlMg2 alloy, *Surface Coatings Technology* 201 (2007) 4526-4535.
- [17] K. Dhanapal, V. Narayanan, A. Stephen, Effect of phosphorus on magnetic property of Ni-P alloy synthesized using pulsed electrodeposition, *Materials Chemistry and Physics* 166 (2015) 153-159.
- [18] J. Liu, F. Wang, J. Zhai, J. Ji, Controllable growth and magnetic characterization of electrodeposited nanocrystalline Ni-P alloy nanotube and nanowire arrays inside AAO template, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 642 (2010) 103-108.
- [19] C.C. Hu, A. Bai, Influences of the phosphorus content on physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 215-225
- [20] K. Dhanapal, T.A. Revathy, S. Dhanavel, V. Narayanan, A. Stephen, Phosphorus role on the enhancement in catalytic activity of magnetic Ni-P alloy, *Surfaces and Interfaces* 7 (2017) 58-68.
- [21] A. Boussaha, Etude des propriétés physiques des couches nanostructurées à base de Ni obtenues par électrodéposition, thèse de doctorat, université de Annaba, (2018).
- [22] A. Bai, C.C. Hu, Effects of annealing temperatures on the physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits, *Materials Chemistry and Physics* 79 (2003) 49-57.
- [23] Q.S. Huang, L. Liu, J.F. Li, F. Lin, Y.H. Zhou, Redetermination of the Eutectic Composition of the Ni-P Binary Alloy, *Journal of Phase Equilibria & Diffusion* 31 6 (2010) 532-535.
- [24] H. Okamoto, Ni-P (Nickel-Phosphorus), *JPEDAV* 31 2 (2010) 200-201
- [25] K.J. Lee, P. Nash, Ni-P (Nickel-Phosphorus), ASM International (1996).
- [26] K.C. Chang, H.W. Yang, Y.C. Hsiao, C.C. Chang, F.B. Wu, Microstructure evolution and surface characteristics of NiP and CrN composite coatings under phosphate glasses molding process, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1225-1228

- [27] C. Schmetterer, J. Vizdal, H. Ipser, A new investigation of the system Ni-P, *Intermetallics* 17 10 (2009) 826-834
- [28] [http://pagesperso-orange.fr/michel.hubin/physique/couche/chap\\_cm0.htm](http://pagesperso-orange.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm0.htm)
- [29] K. Medjnoun, Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou (2015).
- [30] C. Janot, B. Ilschner, *Matériaux émergentes*, Presses polytechniques et universitaires romandes, (2001).
- [31] H. Frey, H.R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*, Springer (2015).
- [32] [http://pagesperso-orange.fr/olivier.albenge/page\\_site/Site\\_mat/cm/cm\\_cvd\\_1.htm](http://pagesperso-orange.fr/olivier.albenge/page_site/Site_mat/cm/cm_cvd_1.htm)
- [33] <http://www.mtb-solutions.fr/spip.php?rubrique14>
- [34] M. Massénat, *Circuits en couches minces - Couches minces traditionnelles*, Techniques de l'ingénieur e3365, (2003).
- [35] S. Audisio, *Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse*, Techniques de l'ingénieur m1660, (2012).
- [36] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, Second edition, John Wiley & Sons, Inc (2006)
- [37] C. Boulord, *Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement*, thèse de doctorat, université de Lyon (2011).
- [38] [http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4025/8/08\\_chapter%202.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4025/8/08_chapter%202.pdf)
- [39] G. Durand, B. Trémillon, *Electrochimie – Préliminaires à L'étude de L'électrolyse* Techniques de l'ingénieur J1602, (1999).
- [40] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie principe, méthodes et applications*, Masson, (1983).
- [41] D. Landolt, *corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Pressent polytechniques et universitaires romandes, (1997).
- [42] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, second edition, John Wiley & Sons, Inc (2001).
- [43] T. Watanabe, *Nano-plating-Microstructure Control theory of platd film and Data base of Plated film Microstructure*, Elsevier (2004).
- [44] E. Budevski, G. Staikov W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Fomation and Growth An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH, (1996)

- [45] F.Z. Bouzite, Synthèse par voie électrolytique et caractérisation des couches minces Co-Ni nanostructurées, thèse de doctorat, université de Guelma, (2018).
- [46] M.R. Khaladi, Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, thèse de doctorat, université de Sétif, (2012).
- [47] J. Li, H. Zeng, J-L. Luo, Probing the corrosion resistance of a smart electroless Ni-P composite coating embedded with pH-responsive corrosion inhibitor-loaded nanocapsules, *Chemical Engineering Journal* 421 Part 2 (2021) 127752
- [48] Y. Denga, Y. Yangc, L. Ged, W. Yangb, K. Xiea, Preparation of magnetic Ni-P amorphous alloy microspheres and their catalytic performance towards thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Applied Surface Science* 425 (2017) 261-271.
- [49] N.K. Myshkin, A.Y. Grigoriev, D.M. Gutsev, M. Ignat, E. Chainet, V. Grandvallett, J. Sautel, Tribological Behavior of Thin Electroplated and Chemically Deposited Ni-P Coatings on Copper Substrates, *Journal of Friction and Wear*, 31 6 (2010) 413-418.
- [50] M. Crobu, A. Scorciapino, B. Elsener, A. Rossi, The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys, *Electrochimica Acta* 53 8 (2008) 3364-3370.
- [51] S. Samanta, C. Singh, A. Banerjee, K. Mondal, M. Dutta, S.B. Singh, Development of amorphous Ni-P coating over API X70 steel for hydrogen barrier application, *Surface & Coatings Technology* 403 (2020) 126356.
- [52] G. Zhou, W. He, S. Wang C. Chen, C.P. Wong, Fabrication of a novel porous Ni-P thin-film using electroless-plating: Application to embedded thin-film resistor, *Materials Letters* 108 (2013) 75-78.
- [53] J. Naderi A.A.D. Sarhan, Measure and evaluate the hardness of the electrodeposited Nickel-Phosphorous (Ni-P) thin film coating on carbon steel alloy for automotive applications, *Measurement* 139 7 (2019) 490-497.
- [54] S.M.A. Shibli, A.C. Jayalekshmi, A novel nano hydroxyapatite-incorporated Ni-P coating as an effective inter layer for biological applications, *J Mater Sci: Mater Med* 20 3 (2009) 711-718.

**Chapitre II**

**Techniques d'élaboration et  
de caractérisation des  
couches minces à base de  
l'alliage Ni-P**

## **Introduction**

Ce chapitre a pour objectif la présentation des conditions expérimentales et les techniques de développement et de caractérisation des dépôts électrolytiques des alliages Ni-P. Il est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous présentons deux techniques électrochimiques qui sont la voltamétrie cyclique retenue dans l'étude de la cinétique des dépôts de l'alliage Ni-P et la chronoampérométrie exploitée dans la réalisation de ces dépôts. Nous exposons aussi les différentes étapes de préparation des échantillons et les efforts fournis pour cerner les conditions optimales menant aux résultats escomptés. Dans la deuxième partie, nous présentons les différentes techniques de caractérisations telles que la diffraction des RX pour l'analyse structurale, l'EDX pour l'analyse chimique, la microscopie électronique à balayage pour les observations morphologiques et la mesure des épaisseurs et la microscopie à force atomique pour estimer la rugosité des couches minces à base de l'alliage Ni-P.

## **II.1- Techniques électrochimiques**

### **II.1.1- Voltamétrie cyclique**

La voltamétrie cyclique est l'une des techniques les plus exploitées pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. La voltamétrie cyclique est souvent la première expérience réalisée dans une étude électroanalytique, car elle permet un accès rapide aux potentiels redox des espèces électroactives et une évaluation pratique de l'effet des milieux sur le processus redox.

La voltamétrie cyclique consiste à effectuer un balayage de retour au potentiel initial afin d'obtenir un cycle de potentiel (Fig.II.1.a). Pendant le balayage de potentiel (aller et retour), le potentiostat mesure le courant résultant. La courbe intensité-potentiel  $i = f(E)$  (Fig.II.1.b) obtenue est appelée voltamogramme cyclique [1, 2], sachant que le potentiel imposé à l'électrode de travail est pris par rapport à une électrode de référence, alors que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. En effet, le courant mesuré représente essentiellement la somme de deux courants : le courant capacitif correspondant à la charge ou la décharge de la double couche électrochimique et le courant faradique correspondant au transfert de la charge à travers l'interface électrode/électrolyte [3].

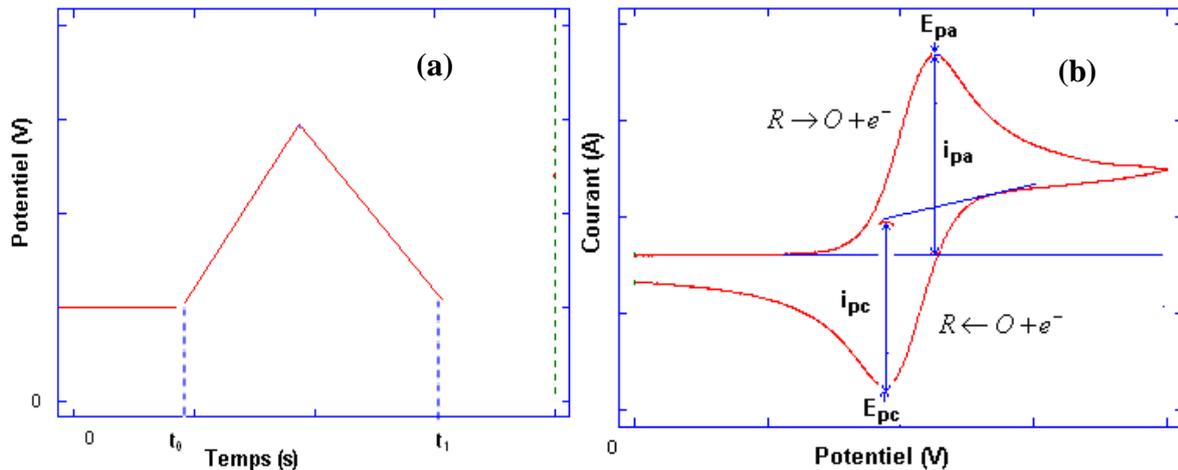


Fig.II.1 : (a) Rampe de potentiel, (b) voltammogramme cyclique d'un couple rédox [4].

### II.1.2- Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (potentiostatique) est une technique électrochimique qui consiste à appliquer à l'électrode de travail un saut de potentiel (Fig.II.2.a) entre deux valeurs  $E_{initial}$  à laquelle aucune réaction faradique ne se produit (aucun transfert de charge à travers l'interface métal-solution) et  $E_{final}$  à laquelle la concentration des espèces électroactives à l'électrode tend vers zéro. Le résultat obtenu est sous forme d'une courbe du courant  $i$  en fonction du temps (Fig.II.2.b) [5, 6].

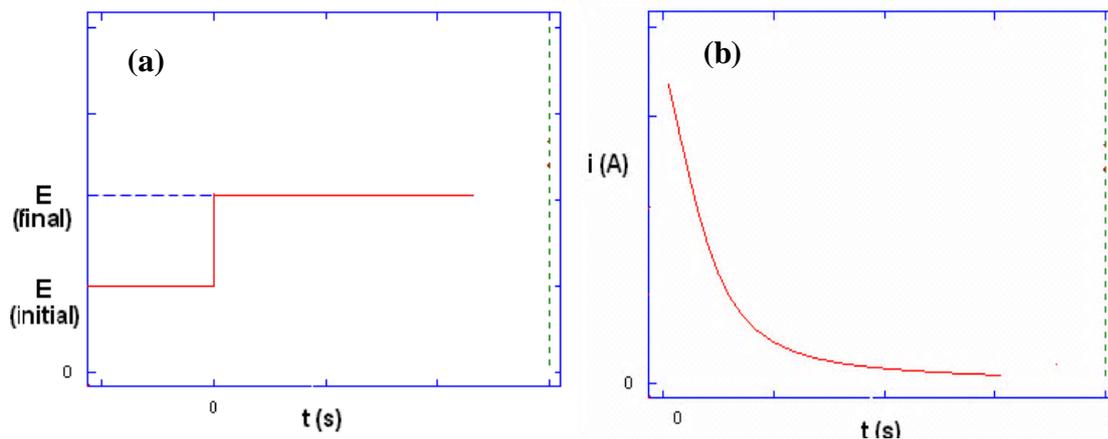


Fig.II.2 : chronoampérogramme pour un saut de potentiel de  $E_i$  à  $E_f$  [4]

L'importance de la technique de chronoampérométrie provient principalement de sa capacité de bien mettre en évidence et de caractériser quantitativement les phénomènes de nucléation et de croissance pour les dépôts métalliques à l'aide de modèles théoriques [2].

Pour le régime de diffusion pur, la courbe du courant en fonction du temps montrera une diminution exponentielle. L'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell ayant pour expression [5]:

$$i(t) = \frac{nFAD_oC_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1)$$

Avec :

- $i$  : Densité du courant appliquée ( $A/cm^2$ ).
- $n$  : Nombre d'électrons d'échange.
- $F$  : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- $D$  : Coefficient de diffusion ( $cm^2/s$ ).
- $C$  : Concentration (mol/l).
- $t$  : Temps (s).

L'équation (1) [5], constitue une relation importante et fondamentale pour de nombreux systèmes voltamétriques sous contrôle de la diffusion. Cette équation peut être réduite sous forme :

$$i(t) = \frac{Cte}{t^{1/2}} \quad (2)$$

L'équation de Cottrell montre que le produit  $it^{-1/2}$  doit être constant pour une réaction électrochimique contrôlée par diffusion au niveau d'une électrode plane. En cas où le produit  $it^{-1/2}$  n'est pas constant, divers phénomènes peuvent être la cause, y compris la diffusion non-planaire, la convection dans la cellule, la charge lente de l'électrode pendant l'application d'un échelon de tension et les réactions chimiques couplées [6].

### II.1.3- Chronocoulométrie

La chronocoulométrie est une technique à travers laquelle nous mesurons la charge consommée par les réactions qui se produisent à la surface de l'électrode [7]. La chronocoulométrie est une conséquence de la technique chronampérométrie.

De façon générale, au cours de l'électrolyse, la charge totale  $Q_t$  consommée est donnée par la relation suivante [8] :

$$Q_t = Q_f + Q_c + Q_{ads} \quad (3)$$

$Q_f$  : est due au processus faradique.

$Q_c$  : est consommée par la double couche.

$Q_{ads}$  : est due au processus d'adsorption spécifique.

## II.2- Elaboration des couches minces électrolytiques de Ni-P

### II.2.1- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans notre travail pour l'élaboration des couches minces électrolytiques de Ni-P est constitué des éléments suivants :

①- Un potentiostat/galvanostat de type PARSTAT 2253 :

- Le potentiostat est un appareil dans lequel on impose une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [2]. Il mesure le courant entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail.
- Le galvanostat est un appareil dans lequel on impose un courant entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail. Il mesure le potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

②- La manipulation est pilotée par microordinateur en utilisant un logiciel Power SUITE qui assure le contrôle des données selon le type de la technique électrochimique choisie.

③- Dans ce travail, la cellule électrochimique est composée d'un bécher de capacité 250 mL contenant 150 mL de solution électrolytique (la composition sera donnée plus tard) dans lequel plongent en parallèles les trois électrodes utilisées. Cette cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des trois électrodes, pH-mètre et thermomètre.

④- Dans ce travail, nous avons utilisé trois types d'électrodes :

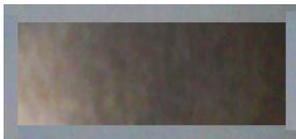
- Une lame de cuivre (substrat), sur lequel on va réaliser le dépôt, est considérée comme cathode (aussi nommée électrode de travail ou indicatrice). Le passage du courant à travers de l'électrode de travail se fait dans le sens qui permet au processus de réduction d'avoir lieu ( $E_{eq} > E_c$ ), Il est connecté au potentiostat par un fil vert.
- Electrode de référence de type électrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) qui possède un potentiel spécifique et constant (le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 0.244 V/ENH à température 25°C), ce

qui permet d'appliquer un potentiel précisément déterminé à l'électrode de travail. Ceci est nécessaire, car le potentiostat ne contrôle que la différence de potentiel appliquée entre ces deux électrodes. Notons qu'au cours de toutes les manipulations de ce travail, toutes les valeurs du potentiel sont référées par rapport à l'électrode à l'argent/chlorure d'argent.

Pour garder l'électrode de référence à un potentiel constant, il faut éviter de faire circuler un courant électrique à l'électrode de référence (ce qui conduit au changement de son potentiel). Cela nous amène à utiliser une troisième électrode : l'électrode auxiliaire.

- Une lame de Nickel est considérée comme anode nommée aussi l'électrode auxiliaire ou contre électrode, assure la circulation du courant électrique dans la cellule et sa mesure. Par conséquent, le courant passe entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Cette électrode est considérée comme le siège de réaction d'oxydation ( $E_{eq} < E_A$ ). Il est connecté au potentiostat par un fil rouge.

L'électrode auxiliaire et l'électrode de travail doivent être maintenues en parallèle afin d'obtenir une meilleure répartition des lignes de champ électrique (répartition homogène) et pour minimiser la résistance de la solution électrolytique. L'électrode de travail et l'électrode auxiliaire sont placées de part et d'autre par rapport à l'électrode de référence. Le contact électrique des électrodes est assuré par des pinces métalliques liées avec des fils électriques les connectant au potentiostat.



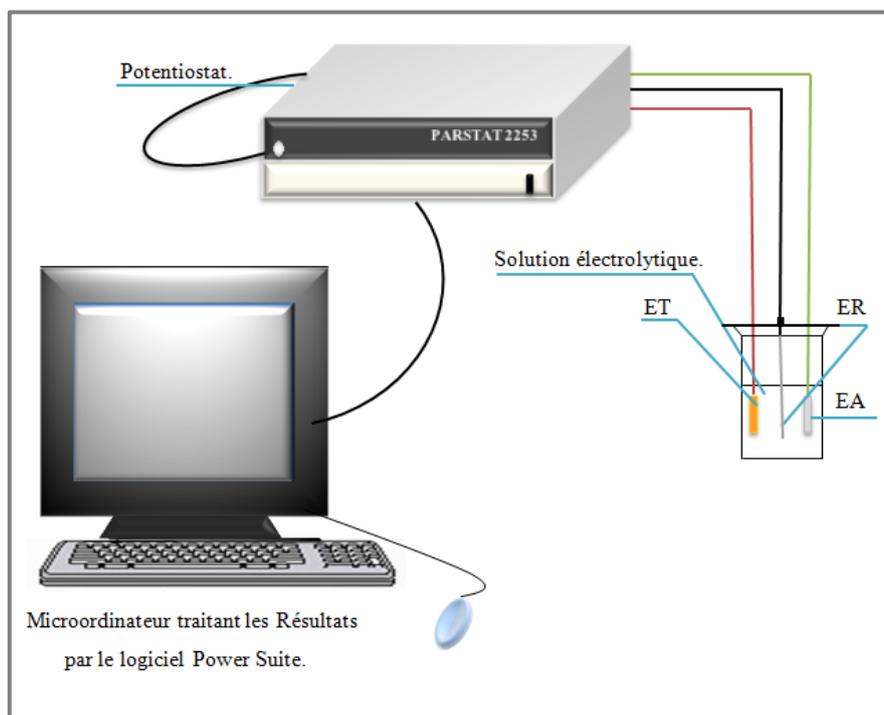
*Fig.II.3: lame de Nickel*



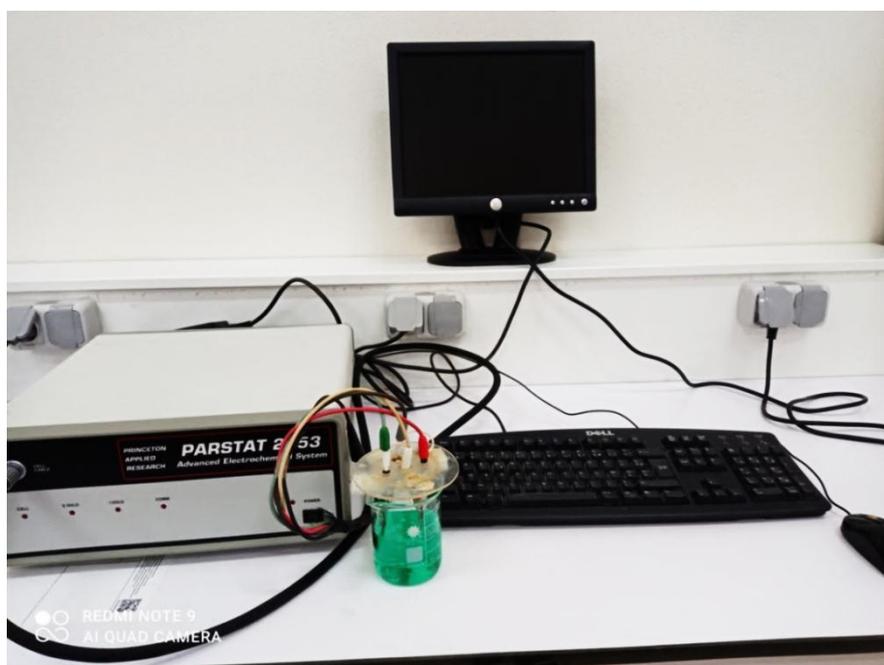
*Fig.II.4: lame de Cuivre*

⑤- Un PH-mètre et un thermomètre pour contrôler la variation du pH et de la température de la solution électrolytique à tout instant.

Le dispositif expérimental utilisé dans notre travail pour l'élaboration des alliages Ni-P par électrodéposition est représenté sur les figures II-5 et II-6 ci-dessous:



*Fig. II. 5: Schéma synoptique du dispositif expérimental.*



*Fig.II.6: Dispositif expérimental.*

## II.2.2- Différentes étapes d'élaboration des couches minces à base de Ni-P

Plusieurs étapes sont nécessaires pour élaborer un dépôt électrolytique à base de Ni-P. Dans notre cas, nous nous sommes basés sur les étapes décrites dans la littérature [9].

### II.2.2.1- Préparation des électrodes

#### #- Electrode de travail (électrode en cuivre)

Nous avons utilisé des lames de cuivre comme une cathode (pur à 99.99%) de dimensions  $(1 \times 2) \text{ cm}^2$  qui jouant le rôle de substrat.

Afin d'obtenir des surfaces plus conductrices, reproductibles et propres, les lames de cuivre doivent être soumises avant chaque dépôt à un polissage mécanique qui consiste à frotter les lames de cuivre de manière successive sur les papiers abrasifs (respectivement : P400, P600, P1000, P1200, P2400 et P4000) ayant des grains de plus en plus fins pour obtenir des surfaces de bonne qualité, plates et brillantes (l'état de surface du substrat joue un rôle très important). Ce procédé a été réalisé par une polisseuse manuelle de marque Minitech 265- Presi Minitech avec une vitesse variable de 20 à 700 trs/min (la polisseuse est disponible au laboratoire LEPCM du département des Sciences de la Matière de l'Université de Batna 1). Après le polissage mécanique, les lames de cuivre sont bien rincées à l'eau courante, puis trempée dans l'alcool éthylique pendant quelques minutes et ensuite lavées soigneusement avec l'eau distillée et finalement séchées.



*Fig.II.7: Polisseuse manuelle.*

Le choix du substrat de dépôt se fait selon les critères suivants [10, 11] :

- son domaine de polarisation.
- le substrat doit être chimiquement résistant aux acides.
- le substrat doit être de bonne conductivité.
- le substrat doit être résistant aux hautes températures lors du traitement thermique.
- Les pics de DRX de substrat ne doivent pas interférer avec ceux des composants du dépôt afin de rendre la lecture des spectres de diffraction aisée.
- Il faut prendre en considération les différences de paramètre de maille et de coefficient de dilatation entre le dépôt et le substrat pour éviter les contraintes internes.

### #- Électrode auxiliaire (électrode en nickel)

Nous avons utilisé les lames de nickel comme une anode de forme rectangulaire de dimensions (1×2) cm<sup>2</sup> (Nickel commercial à 99,9%).

L'avantage d'utiliser les lames de nickel est dû à leur oxydation qui conduit à la libération de l'ion Ni<sup>2+</sup> dans la solution, ce qui évite l'incorporation des impuretés dans la solution électrolyte. D'autre part, la présence des ions Ni<sup>2+</sup> dans la solution conduit à éviter l'appauvrissement de la solution en ions de Ni<sup>2+</sup> au cours de l'électrodéposition [12] selon l'équation suivante :



Avant chaque dépôt, les lames de nickel sont soumises à la procédure de nettoyages suivante :

- Immersion dans l'acétone pendant un quart d'heure.
- Immersion dans l'alcool éthylique pendant quelques minutes.
- Rinçage à l'eau distillée puis séchage.

#### II.2.2.2- Préparation de la solution électrolytique

La composition de la solution électrolytique pour l'électrodéposition de l'alliage Ni-P est similaire à l'étude présentée dans la référence [9]. A la lumière de cette étude, nous avons retenu les produits chimiques cités ci-dessous pour préparer les solutions utilisées pour préparer les couches minces à base de l'alliage Ni-P.

- ☐- Sulfate de Nickel (II) hexahydraté (NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O).
- ☐- Hypophosphite de sodium (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>).
- ☐- Chlorure de sodium (NaCl).
- ☐- Acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>).
- ☐- Saccharine (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>S).

A l'ensemble des produits précédents (avec des concentrations bien déterminées), nous ajoutons de l'eau distillée jusqu'à atteindre le volume 500 mL afin d'obtenir une solution électrolytique pour l'élaboration des dépôts à base de l'alliage Ni-P.

Le rôle joué par chaque produit est décrit comme suit :

- Sulfate de Nickel (II) hexahydraté (NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O) : utilisé comme source de nickel [13]
- Hypophosphite de sodium (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) : utilisé comme source de phosphore.

➤ Chlorure de sodium NaCl : utilisé comme électrolyte de support [14].

**N.B. :** L'électrolyte de support ne doit pas réagir dans la gamme explorée pour le potentiel. L'addition de NaCl est importante en raison de:

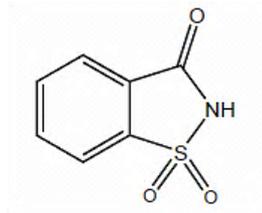
- #- Il permet d'augmenter la conductivité de la solution et diminuer la chute ohmique. C'est la raison pour laquelle leur concentration doit être forte tout en restant en dessous de leur limite de solubilité [14]. Il permet ainsi un bon contrôle du potentiel de l'électrode de travail et surtout de minimiser l'importance de l'effet Joule [14].
- #- Il permet de garder la concentration ionique du milieu à une valeur élevée, ce qui réduit les phénomènes capacitifs à une zone de très faible épaisseur proche de l'interface milieu/solide [14].
- #- Il permet de minimiser l'importance de la participation des espèces électroactives au courant de migration, ce qui simplifie les relations entre courant et concentration [14].

➤ Acide borique  $H_3BO_3$  : utilisé comme agent tampon dans les bains d'électrodéposition.

**N.B. :** Le but de l'ajout de l'acide borique dans la solution est de contrôler le PH par la compensation du déficit en protons  $H^+$  puisqu'il se décompose comme il est illustré dans l'équation suivante [15] :



➤ Saccharine : Généralement ajoutée en faible quantité au bain d'électrolyse pour la brillance des dépôts et affiner la taille des grains [16, 17, 18], réduire les contraintes internes des dépôts améliorer la qualité et les propriétés des dépôts [16] telles que les propriétés mécaniques, électrochimiques et la microstructure.



*Fig. II.8 : Structure chimique de la saccharine [19].*

### II.2.2.3- Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces Ni-P

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des effets de différents paramètres à savoir: le potentiel cathodique, le temps de déposition, la concentration de

NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> dans la solution et l'effet de présence et d'absence de saccharine sur les propriétés structurales, morphologiques, l'épaisseur, la rugosité, le mode de nucléation et croissance, la composition chimique et la porosité de couches minces de Ni-P. Les couches minces de Ni-P ont été élaborés par la technique d'électrodéposition sur des substrats de cuivre de surface immergée 1×2 cm<sup>2</sup>, sans agitation magnétique à température ambiante. La distance entre la cathode et l'anode a été ajustée à 4 cm et l'électrode de référence a été placée au voisinage de l'électrode de travail. Le pH a été fixé à 2.6, car une valeur inférieure conduit à une baisse de rendement [20], par contre, une valeur supérieure conduit à la formation de Ni(OH)<sub>2</sub>, ce qui donne un dépôt moins cohérent et moins brillant [20, 21]. La technique électrochimique utilisée pour réaliser nos dépôts est la Chronoampérométrie. Pour déterminer le potentiel de réduction des espèces électroactives à déposer, nous avons effectué une voltamétrie cyclique à température ambiante sur une électrode de cuivre. Ensuite, nous avons réalisé une série de voltamétrie cyclique de différentes vitesses de balayage : 10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 40 mV/s, 50 mV/s afin d'étudier le mécanisme de l'électrodéposition du Ni-P sur le cuivre. Nous avons préparé par la suite quatre séries d'échantillons par la chronoampérométrie pour notre étude. A la fin de chaque dépôt, le substrat revêtu d'une couche de l'alliage Ni-P est nettoyé par l'eau distillé, et ce pour enlever les particules faiblement liées. Les couches obtenues sont adhérentes, brillantes, homogènes et de couleur grisâtre.

### ① - Première série

#### ★- Préparation des couches mince Ni-P en variant le potentiel cathodique

*Tableau II.1 : Conditions du dépôt des échantillons de Ni-P avec variation du potentiel cathodique.*

Potentiel de dépôt	Temps de dépôt	Température de la solution	Concentration
-0.90 V	t = 10 min	T° ambiante	NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O.....0.2 M
-0.85 V			NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> .....0.1 M
-0.80 V			NaCl.....0.7 M
-0.75 V			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....0.4 M
			C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S.....0.05 M

③ - Deuxième série

⊛- Préparation des couches mince Ni-P en variant la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$

Tableau II.2 : Conditions du dépôt des échantillons de Ni-P avec variation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$

concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$	Temps de dépôt	Potentiel de dépôt	Température de la solution	Concentration
0.10 M	20 min	E = -0.80 V	T. Ambiante	$\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .....0.2 M $\text{NaCl}$ .....0.7 M $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....0.4 M $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ .....0.05 M
0.15 M				
0.20 M				
0.25 M				

③ - Troisième série

⊛- Préparation des couches mince Ni-P en variant le temps de déposition:

Tableau II.3 : Conditions du dépôt des échantillons de Ni-P avec variation du temps de déposition.

Temps de dépôt	Potentiel de dépôt	Température de la solution	Concentration
10 min	E = -0.75 V	T° ambiante	$\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .....0.2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .....0.1 M $\text{NaCl}$ .....0.7 M $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....0.4 M $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ .....0.05 M
15 min			
20 min			
30 min			

#### ④ - quatrième série

##### ✪- Préparation des couches mince Ni-P en variant la concentration de saccharine:

Tableau II.4 : Conditions du dépôt des échantillons de Ni-P avec variation de la concentration de saccharine.

concentration de la saccharine	Temps de dépôt	Potentiel de dépôt	Température de la solution	Concentration
0 M	10 min	E = -0.80 V	T. Ambiante	NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O...0.2 M
0.05 M				NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> .....0.1 M
				NaCl.....0.7 M
				H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....0.4 M

#### II.2.3- Traitements thermiques

Dans cette partie, nous soumettons quelques échantillons au recuit pendant une heure à une température de 400 °C à l'air libre. Ensuite, nous effectuons diverses analyses et caractérisations.

#### II.3- Techniques de caractérisations des couches minces Ni-P

Les techniques d'analyse des couches minces de Ni-P utilisées dans ce travail sont :

- La diffraction de rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) pour la morphologie.

##### II.3.1- Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive et largement répandue. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature et la structure des produits cristallisés. Le principe de cette méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et analyser l'intensité du faisceau des rayons qui réfléchis (par les plans réticulaires) [15, 22]. L'intensité détectée est enregistré en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau.

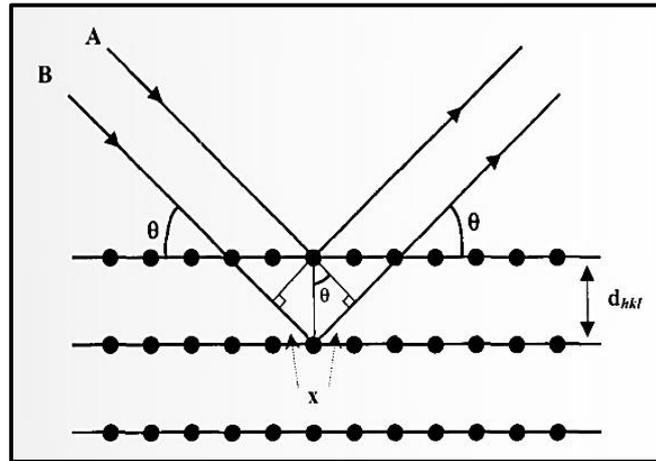


Fig.II.9 : Réflexion de Bragg à partir de plans atomiques séparés par la distance  $d_{hkl}$  [22]

Les pics de diffraction résultant de l'interférence constructive des rayons X diffracté peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante dite loi de Bragg [15, 22] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (6)$$

Avec :

- $d_{hkl}$  : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.
- $\theta$  : l'angle entre le faisceau de rayon X et le plan atomique.
- $n$  : l'ordre de la réflexion.
- $\lambda$  : longueur d'onde.

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et en utilisant la formule de Scherrer [15] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Où :

- $D$  : taille moyenne des cristallites (nm).
- $\beta$  : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.
- $K$  : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.
- $\theta$  : angle de diffraction.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'acquérir les informations suivantes [23, 15] :

- Les phases cristallines déterminées par la position des pics.
- La qualité cristalline (finesse du pic).
- Le caractère mono ou polycristallin déterminé par le nombre de pics.
- La taille des grains (équation de Scherrer).
- L'état de contrainte.
- Connaître les matériaux cristallins des matériaux amorphes.

### II.3.2- Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) fait partie des moyens d'investigation analytiques puissants capable de visualiser la topographie des surfaces. La Fig.II.10.b illustre le schéma de principe d'un MEB. Ce dernier est basé principalement sur un faisceau d'électrons primaires balayant la surface de l'échantillon à analyser et cette dernière émet des électrons secondaires qui sont détectés, ce qui permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm [24]. Pour le MEB, l'échantillon à analyser doit être conducteur pour éviter les phénomènes d'accumulation de charges dus aux électrons. Notons que les échantillons non conducteurs ne peuvent être analysés qu'après métallisation.

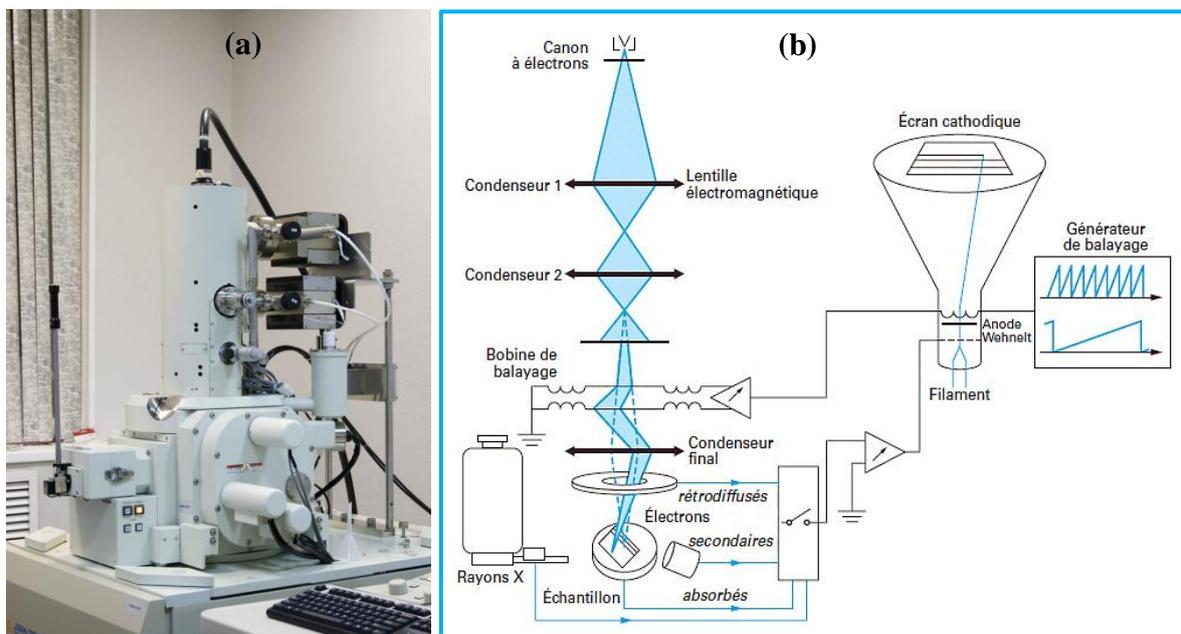


Fig.II.10: (a) Le microscope électronique à balayage MEB couplée au système EDXS. (b) schéma représente la microscopie électronique à balayage [25]

L'association de microscope électronique à balayage avec un microanalyseur permet de faire une analyse quantitative et qualitative de la composition élémentaire d'échantillon étudié. La spectroscopie X à dispersion d'énergie EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une technique non destructive qui exploite les rayons X caractéristiques engendrés par un échantillon bombardé par un faisceau d'électron. À partir des spectres de microanalyses X obtenues, l'identification des pics d'intensités différentes et caractéristiques permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé.

### II.3.3- Microscope à force atomique (AFM)

Le principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique (AFM) (Fig.II.11.a) consiste à détecter l'interaction de forces entre les atomes de la surface de l'échantillon analysé et ceux d'une pointe sonde fixée à l'extrémité d'une lame ressort (cantilever) (Fig.II.11.b). La topographie de la surface résulte de la mesure des déflexions de la lame ressort à l'aide d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité de cette lame ressort. Cette technique peut s'appliquer à différents milieux physiques : à l'air libre, sous vide, dans les fluides, à basse température et sous champs magnétiques. L'AFM est capable d'imager des surfaces d'échantillons conducteurs ou isolants [26].

L'AFM donne des renseignements sur la morphologie des surfaces (2D ou 3D) et aussi la rugosité de la surface analysée.

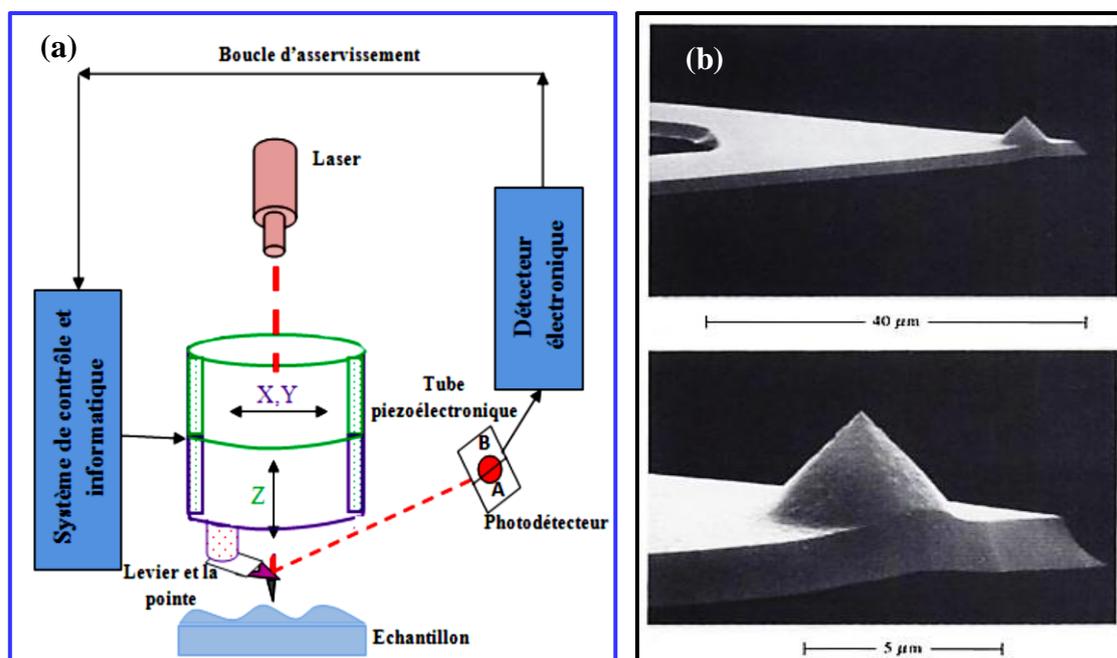


Fig.II.11: (a) Schéma synoptique d'une AFM. (b) pointe sonde fixée à l'extrémité d'une lame ressort [27]

### - Rugosité de la surface

Les modifications microgéométrique d'une surface produisent la rugosité, représentées par l'apparition d'aspérités sous forme de pics et de vallées de sorte que sur le profil de la surface, les pics et les vallées sont uniformément répartis de part et d'autre d'une ligne centrale (moyenne algébrique) appelée aussi ligne moyenne [28].

La rugosité de surface est représentée par les deux grandeurs  $R_a$  et  $R_q$ . Ces derniers sont calculés de manière différente.  $R_a$  est calculé comme étant la valeur moyenne de la rugosité des pics et creux (rugosité moyenne des pics et creux microscopiques), Tandis que  $R_q$  est calculé comme étant la valeur moyenne quadratique de la rugosité des pics et creux. La moyenne quadratique  $R_q$  est plus sensible que la moyenne arithmétique  $R_a$  pour les anomalies au niveau de la texture microscopique où un pic est un peu large. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle on ajoute la moyenne quadratique  $R_q$ , pour plus de précision.

La rugosité de surface est liée à  $R_a$  et  $R_q$ . Ainsi, lorsque  $R_a$  et  $R_q$  augmentent, la rugosité augmente et le diagramme de profilométrie va présenter de plus en plus de pics et creux [29].

### Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique de dépôt et la recette des précurseurs retenus pour préparer les couches minces à base de l'alliage Ni-P. Nous avons développé aussi les conditions expérimentales exploitées pour cerner les conditions optimales qui permettent de réussir les dépôts escomptés

Enfin, nous avons présenté et commenté les différentes techniques de caractérisations utilisées pour analyser les dépôts préparés dans le but de cerner les conditions expérimentales optimales qui mènent à des couches minces avec les qualités requises par l'application envisagée.

## Références

- [1] J. Wang, Analytical Electrochemistry, Wiley-vch, (2006).
- [2] F. Bedioui, Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, Techniques de l'ingénieur p2126, (1999).
- [3] M. Benaïcha, Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico-chimique et électrique, thèse de doctorat, université de Sétif, (2010).
- [4] Logiciel Power Suite, Princeton Applied Research, Advanced Measurement Technology, Inc; (2003).
- [5] J. Wang, Electroanalytical techniques in clinical chemistry and laboratory medicine, VCH, (1988).
- [6] P. Kissinger, W.R. Heineman, Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, Second Edition, (1996).
- [7] F. Scholz (ed.), Chronocoulometry, Electroanalytical Methods Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2005).
- [8] M. Astrus, J. Bonastre, L'aspect théorique des méthodes transitoires en électrochimie, Electrochimica Acta 15 2 (1970) 389.
- [9] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, H. Moon, Y.D Kim, Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films, Materials Characterization 58 (2007) 800-804.
- [10] Z. Fekih, Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
- [11] M. Allemand, Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre-palladium, thèse de doctorat, université du Québec, (2011).
- [12] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtement électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, thèse de doctorat, université de la Rochelle (2010).
- [13] I. Djaghout, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, thèse de doctorat, université de Guelma (2016).
- [14] A. Attour, Réacteur d'électrosynthèse microstructuré : Conception, étude et développement appliqués à l'oxydation du 4-méthylanisole, thèse de doctorat, université de Nancy, (2007).

- [15] M.R. Khaladi, Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, thèse de doctorat, université de Sétif, (2012).
- [16] S. Tebbakh, Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia. The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co-Ni alloy thin films, *Trans. Instit. Metal Finish* 93 4 (2015) 196-204.
- [17] Y.U. Jin-ku, W. Ming-zhi, L.I. Qun, Y. Jun, L.I.U. Lian, Effects of saccharin on microstructure and property of electro-deposited Ni-Fe alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 4 (2009) 805-809.
- [18] Y. Li, J. Yao, X. Huang, Effect of saccharin on the process and properties of nickel electrodeposition from sulfate electrolyte. *Int. J. Metall. Mater. Eng.* 2 123 (2016) 1-6.
- [19] F. Lallemand, D. Comte, L. Ricq, P. Renaux, J. Pagetti, C. Dieppedale, P. Gaud, Effects of organic additives on electroplated soft magnetic CoFeCr films, *Applied Surface Science* 225 1-4 (2004) 59-71.
- [20] A. Brennert, D.E. Couch, E.K. Williams, Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 44 (1950) 109-121.
- [21] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, Inhibition and nickel electrocrystallization. *J. Appl. Electrochem.* 9 (1979) 233-242.
- [22] F.T. Starzyk, Les matériaux micro et mésoporeux-caractérisation, EDP sciences, (2004).
- [23] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), thèse de doctorat, université de Constantine, (2010).
- [24] H. Paqueton, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage Images, applications et développements, *Techniques de l'Ingénieur*, P 866, (2013).
- [25] H. Paqueton, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage Principe et équipement, *Techniques de l'Ingénieur*, P 865, (2006).
- [26] J. C. Rivoal, C. frétingny, Microscopie à force atomique (AFM), *Techniques de l'Ingénieur*. R 1 394, (2005).
- [27] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, boeck, (2003).
- [28] L.N. Mendome, Surfaces nanostructurées de Nickel électrodéposé sur divers substrats de dépôt : Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, Thèse doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).
- [29] <http://physique.unice.fr/sem6/2014-2015/PagesWeb/PT/Plasma/rugosite.html>.

**Chapitre III**  
**Résultats et**  
**discussions**

## Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et les caractérisations des couches minces à base de Ni-P préparées par la technique d'électrodéposition. Nous allons présenter, dans un premier temps, le mécanisme de l'électrodéposition de l'alliage Ni-P élaboré par la chronoampérométrie, une technique qui permet de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance grâce à l'expérience de voltampérométrie cyclique. Cette dernière permet de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible. Dans la deuxième étape, nous présentons l'étude de l'effet de quatre paramètres de base régissant l'électrodéposition de l'alliage Ni-P à savoir: le potentiel cathodique appliqué, la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution électrolytique, le temps de déposition et finalement l'effet de présence et d'absence de la saccharine dans le bain électrolytique sur les grandeurs et les mécanismes suivants :

- La composition chimique de dépôt ;
- L'épaisseur de dépôt ;
- La nucléation et la croissance ;
- Les propriétés structurales ;
- La morphologie de dépôt;
- La rugosité de dépôt.

En dernier lieu, nous exposons l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques.

### III.1- Mécanisme régissant l'électrodéposition de l'alliage Ni-P

Il est à noter que dans une solution aqueuse, le phosphore ne peut être déposé seul. Il doit être déposé en présence d'un métal du groupe du fer comme par exemple le nickel, et c'est la raison pour laquelle on l'appelle codéposition induite [1, 2]. Il est donc important de faire le tour d'horizon sur le mécanisme de réduction de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  pour avoir une idée claire sur l'électrodéposition de l'alliage Ni-P. Dans ce contexte, Epelboin et al [3-7] ont présenté une étude approfondie du mécanisme de réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  à partir d'une solution de sulfate.

Etant donné que l'électrocristallisation de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  se produit en plusieurs étapes et suite à deux réactions faradiques successives. Le premier implique la formation de l'ions  $\text{Ni}^+_{\text{ads}}$  (intermédiaire adsorbé) et le second correspond à une réduction ultérieure en Ni [8]. L'électrodéposition du nickel se fait selon le mécanisme suivant :



Cependant, l'électrodéposition de certains métaux, tel que Ni, s'accompagne du dégagement simultané de l'hydrogène [9, 10]. D'autre part, ces réactions consomment une partie du courant appliqué, ce qui conduit à une formation de pores dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement et un changement des propriétés mécaniques [11].

Le mécanisme de la Réaction de Dégagement d'Hydrogène cathodique se déroule en deux étapes :

●- **Étape 1: Transfert de charge :**

Cette étape est appelée étape de Volmer [9, 12] ou la réaction de décharge, où les protons  $H^{+}$  se déchargent par couplage avec un électron sur la surface active du catalyseur pour former des intermédiaires d'hydrogène adsorbés  $H_{ads}$ .



●- **Étape 2 : Combinaison de l'hydrogène :**

Cette étape dépend de la nature du métal et de la densité du courant [13] et peut être réalisée de deux manières [9] :

❖ **Étape 2.a :** étape de désorption chimique (étape de combinaison atome-atome) :

Si la couverture de la surface par  $H_{ads}$  est importante, deux  $H_{ads}$  adjacents à la surface de l'électrode se recombineront pour générer une molécule d'hydrogène  $H_2$ . Cette étape est appelée réaction de Volmer-Tafel [9, 12].



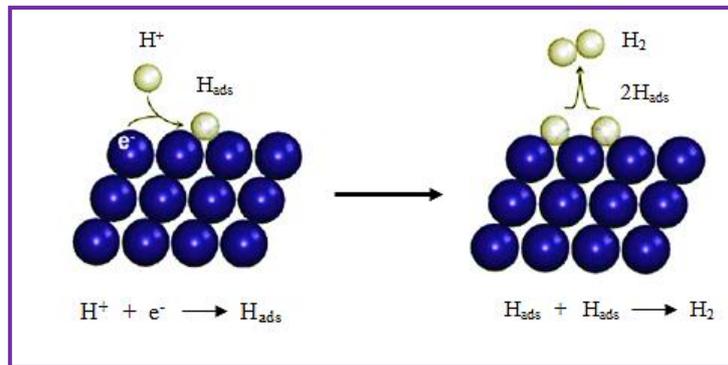


Fig.III.1 : Mécanisme de Volmer-Tafel [12].

❖ **Étape 2.b** : étape de désorption électrochimique (étape de combinaison ion-atome) :



Si la couverture de la surface par  $H_{ads}$  est faible, le seul  $H_{ads}$  préférerait se combiner avec  $H^+$  de la solution et un électron simultanément pour former une molécule d'hydrogène  $H_2$ , qui est appelée combinaison ion-atome ou la réaction de Volmer-Heyrovsky [9, 12].

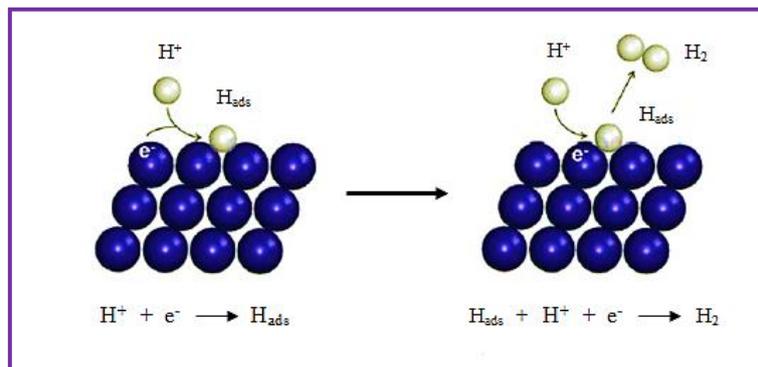
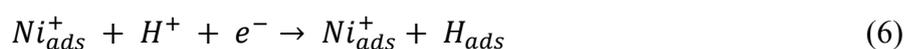


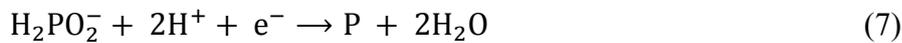
Fig.III.2 : Mécanisme de Heyrovsky-Tafel [12].

Ainsi, il existe deux voies cinétiques pour le dégagement de l'hydrogène. Le premier chemin consiste du transfert de charge suivi d'une désorption chimique. Le deuxième chemin consiste en un transfert de charge suivi d'une désorption électrochimique [9]. Aux faibles surtensions, Zhang et al. [14] ont montré que la réaction de Tafel prédomine tandis qu'aux fortes surtensions, la réaction d'Heyrovsky l'emporterait.

L'adsorbat  $H_{ads}$  est formé sous l'action catalytique de  $Ni_{ads}^+$  selon la réaction suivante [4] :



Lors de l'électrodéposition de Ni-P, deux mécanismes de codéposition de nickel et de phosphore ont été proposés : le mécanisme direct et le mécanisme indirect. Certains chercheurs tels que Brenner et al. [1], Morikawa et al. [15] et Sknar et al. [16] affirment le mécanisme de co-déposition directe où les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et les ions  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  sont directement réduits en nickel et en phosphore respectivement qui se combinent ensuite pour former l'alliage de Ni-P [3] :



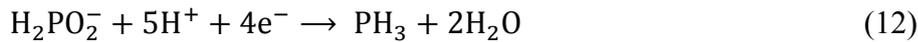
Selon ce qui a été publié dans un autre travail [17], ce mécanisme n'est pas convaincant, car le dépôt direct de phosphore élémentaire pur n'est pas possible.

Pour le mécanisme de co-déposition indirecte, il y'a une production de la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) qui réagit chimiquement avec  $\text{Ni}^{2+}$  pour former l'alliage de Ni-P. Ce mécanisme a été confirmé par de nombreux auteurs. En effet, Zeller et Landau [18] ont indiqué que la phosphine  $\text{PH}_3$  réagit avec  $\text{Ni}^{2+}$  produisant l'alliage de Ni-P. Par analyse chimique, Harris et Dang [19] ont quantifié la phosphine  $\text{PH}_3$  produite lors de l'électrodéposition de Ni-P à pH 2.0. À partir d'une étude de voltampérométrie cyclique, la formation de cette espèce a également été identifiée par J. Crousier et al. [20, 21]. À partir des spectres de Raman obtenus par Zeng et Zhou [22] lors de l'électrodéposition Ni-P, la formation d'un intermédiaire, tel que  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_n$ , a été suggéré et cet intermédiaire a ensuite été oxydé par  $\text{Ni}^{2+}$  avec la formation conséquente de l'alliage. Carbajal et White [23] ont montré que le mécanisme indirect est adéquat à leurs études. Les études de M. Saitou et al. [24], ont montré que le taux de phosphore lors de l'électrodéposition Ni-P diminue avec la densité de courant et ce résultat soutient la prédiction basée sur les réactions indirectes. Sur la base de ces considérations, le mécanisme indirect a été considéré comme valide.

- Les réactions qui régissent le mécanisme indirect sont comme suit [25] :



Selon Saitou et al. [24], les ions de l'hypophosphite peuvent se réduire en phosphine à la surface de la cathode comme illustré par l'équation suivante :

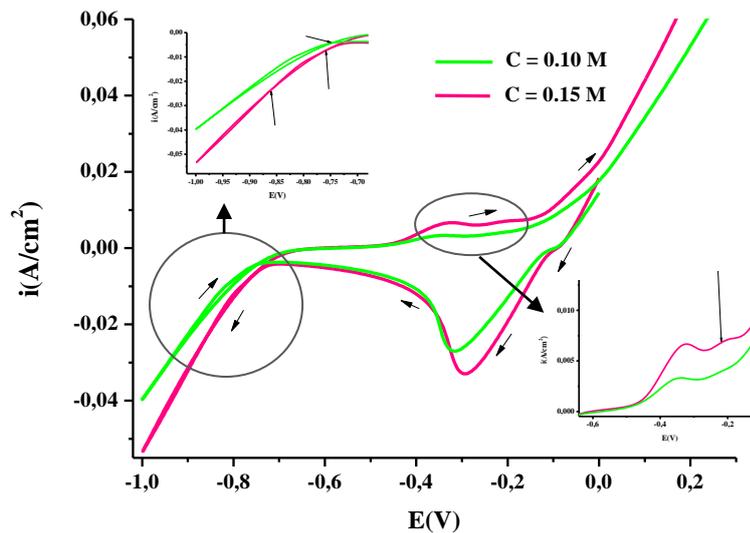


Il ressort, d'après les équations (7) et (10), que l'adsorption de  $\text{H}^+$  sur la surface du substrat est nécessaire pour la codéposition du phosphore dans les deux mécanismes direct et indirect [26].

La Fig.III.3 représente des voltammogrammes cyclique de l'alliage Ni-P déposé sur des substrats en cuivre effectués pour deux concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution : 0.10 M et 0.15 M, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Dans la partie cathodique, les deux voltammogrammes montrent un seul pic cathodique qui résulte de la réduction des espèces de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  (réaction 12) et la formation de la couche Ni-P sur le substrat en cuivre (réaction 11). On constate aussi que l'intensité de ce pic de réduction augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution en raison de l'augmentation des espèces réducteurs  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , et ce pic se déplace vers le potentiel le moins négatif. Ensuite, une forte augmentation du courant aux potentiels plus électro-négatifs correspondant à la déposition de nickel avec le dégagement de l'hydrogène. Pour la courbe de 0.10 M, on note la présence d'un seul croisement de la branche cathodique et la branche anodique, qui est caractéristique d'un processus de nucléation et de croissance 3D d'une nouvelle phase [27]. Lorsque la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  augmente à 0.15 M, le potentiel de croisement se déplace vers le potentiel le plus cathodique avec l'apparition d'un nouveau croisement.

Lors du balayage retour, à partir de potentiel -0.58 V et -0.61 V, un courant anodique est observé pour 0.10 M et 0.15 M respectivement. Dans cette partie, pour les deux voltammogrammes, deux pics anodiques sont observés, le deuxième pic est d'intensité plus faible que le premier pic (pour 0.10 M, le deuxième pic est à peine visible). Les pics anodiques sont devenus plus intense lors de l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt de Ni-P avec un léger déplacement du potentiel d'oxydation vers les potentiels les moins négatifs. On peut dire que le premier pic indique la dissolution de nickel et le deuxième pic à potentiel plus positif correspond à la dissolution de l'alliage Ni-P. Ainsi, le potentiel de déposition du nickel sur cuivre est plus faible que celui de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . Pour ces raisons, on peut dire que le nickel se dépose sur la surface de Ni-P déjà déposé sur la surface de cuivre. Dans le balayage retour, l'intensité de courant anodique de la dissolution est plus faible que l'intensité observée dans le balayage

aller, probablement en raison de la passivation de la couche de Ni-P. Selon les études publiées dans littérature [28], le premier pic d'oxydation indique la dissolution de la phase cristalline de l'alliage Ni-P pauvre en phosphore déposée précédemment et le deuxième pic à potentiel plus positif correspond à la dissolution de la phase amorphe de l'alliage Ni-P riche en phosphore élaboré par la réduction chimique. Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-P est fortement influencée par la composition chimique du bain électrolytique.

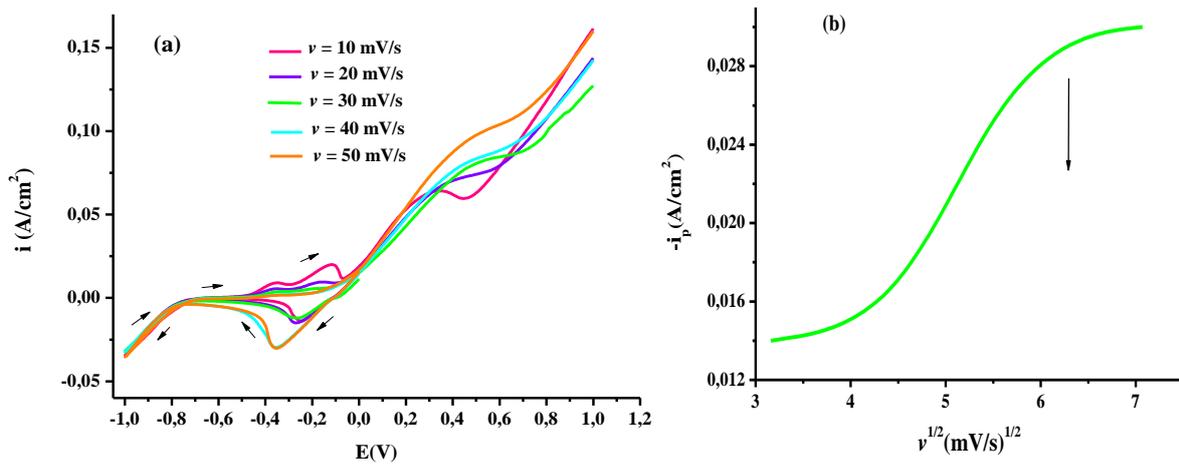


**Fig.III.3 :** Voltammogrammes cyclique des couches minces d'alliage Ni-P pour diverses concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.

Afin de cerner le mécanisme mis en jeu dans l'électrodéposition de l'alliage Ni-P, nous avons étudié la variation du courant du pic de réduction en fonction de la racine de la vitesse de balayage  $i_p = f(v^{1/2})$ . A partir de ces courbes, on peut déduire que [29]:

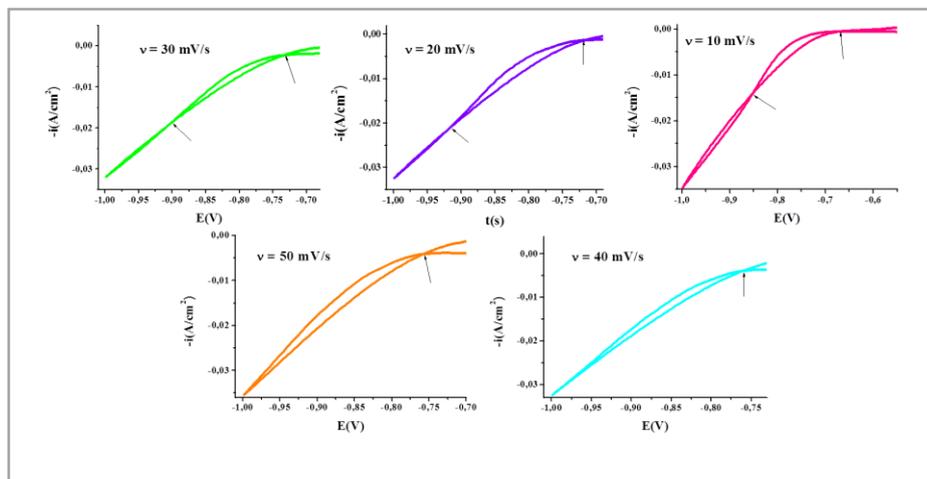
- Si la courbe  $i_p = f(v^{1/2})$  est une ligne droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlé par la diffusion ;
- Si la courbe  $i_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, on a un transfert de charge accompagné d'une adsorption à l'électrode ;
- Si la courbe  $i_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, la réaction chimique est associée au transfert de charge.

Pour tracer les courbes  $i_{pc} = f(v^{1/2})$ , Il faut d'abord obtenir les voltammogrammes cycliques pour différentes vitesses de balayage  $v$  allant de 10 à 50 mV/s.



**Fig.III.4 :** (a) Voltammogramme cyclique des couches minces de l'alliage Ni-P pour diverses vitesses de balayage.

(b) Le pic de courant cathodique en fonction de la racine de vitesse de balayage pour l'alliage Ni-P.



**Fig.III.5 :** Représentation d'un croisement de la branche cathodique et la branche anodique des voltammogramme cyclique des couches minces de l'alliage Ni-P pour diverses vitesses de balayage.

Ces courbes sont représentées dans la Fig.III.4.a. Lors du balayage aller, le pic cathodique augmente avec la vitesse de balayage. D'autre part, on constate que le courant cathodique de la région d'évolution de l'hydrogène est indépendant de la vitesse de balayage. D'après les études rapportées dans la référence [30], c'est la caractéristique d'un courant cinétique. Lors du balayage retour, on note que le deuxième pic d'oxydation est plus important pour  $v \leq 30$  mV/s. Selon la littérature [20, 21], les deux pics d'oxydation sont liés à deux alliages de teneur différente en phosphore et la formation du premier pic est contrôlée par un processus cinétique très lent. On constate aussi que plus la vitesse de balayage imposée est importante, la densité du courant anodique diminue. A partir de la Fig.III.5, on constate que lorsque la vitesse de balayage diminue, le potentiel de croisement se déplace vers les

potentiels les plus cathodiques. On remarque aussi l'apparition d'un nouveau croisement pour les faibles vitesses de balayage pour  $v \leq 30$  mV/s.

A partir des résultats montrés sur la Fig.III.4.b, nous constatons qu'une partie de la courbe a une concavité tournée vers l'axe des racines des vitesses de balayage, ce qui indique dans le présent travail que le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charges [31] (la réduction « transfert de charges » suivi d'une réaction chimique selon l'équation chimique 11). Ce résultat confirme que c'est le mécanisme indirect qui est mis en jeu dans l'électrodéposition de l'alliage Ni-P. Pour la partie de la courbe dont la cavité est tournée vers l'axe des intensités du courant, elle indique, lorsque on se place dans cette région, que le transfert de charge est affectée par un processus d'absorption.

### III.2- Effet du potentiel cathodique sur les propriétés du dépôt Ni-P

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du potentiel cathodique sur la composition chimique, l'épaisseur, le mode de nucléation et de croissance, la structure, la morphologie, la porosité et en fin la rugosité des couches minces de l'alliage Ni-P.

Notons que toutes les expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales : la température ambiante, un substrat de cuivre, temps de dépositions 10 min, pH 2.6, aire de l'électrode de travail (1cm×2cm), la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution est 0.10 M et la variation du potentiel cathodique est limitée dans le domaine :-0.75 V à -0.90 V. Cette gamme des potentiels de déposition appliqués a été choisie puisqu'elle favorise la formation de couches minces de Ni-P de bonne adhérence à température ambiante. Notons au passage que les potentiels très négatifs de dépôt provoquent l'apparition de fissures visible à l'œil et causent le décollement des dépôts. Notons qu'une excellente adhérence est obtenue sur tous les échantillons que nous avons élaborés. En effet, des couches minces préparées en 2013 sur des substrats en cuivre n'ont subis aucun décollement et montrent toujours un bon aspect et une bonne brillance.

#### III.2.1- Effet du potentiel cathodique sur la composition chimique du dépôt Ni-P

Les analyses quantitatives des dépôts électrolytiques de Ni-P ont été effectuées dans le but de déterminer l'effet du potentiel de déposition cathodique sur la composition chimique des dépôts. L'analyse EDX a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM-7001F couplé à un microanalyseur X. Le tableau.III.1 représente la composition chimique de l'alliage Ni-P pour différents potentiels cathodiques. On peut

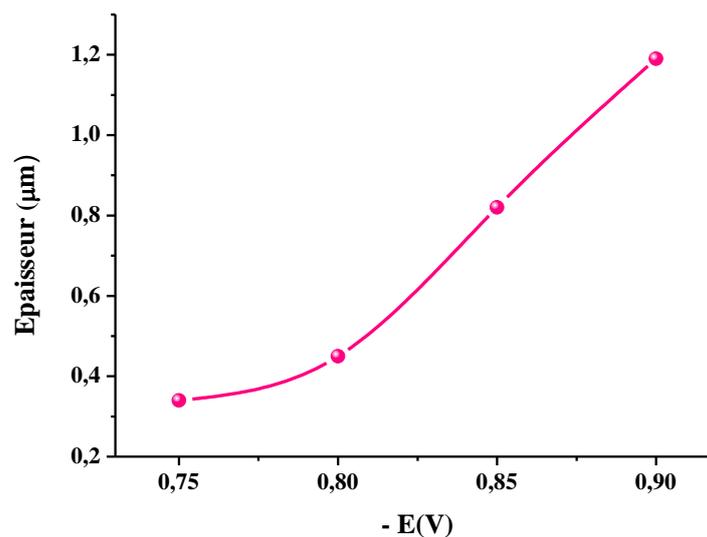
remarquer que l'augmentation du potentiel cathodique appliqué conduit à la diminution du taux de phosphore. Le comportement inverse a été observé pour le taux du nickel. On peut noter aussi que l'EDX de la coupe transversale a un taux de phosphore inférieur à celle de la surface du dépôt. Ces résultats ont été rapportés par Carbajal et al. [23] qui ont étudié l'effet du potentiel sur la composition de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition à température de 60 °C. Ils ont attribué ce phénomène au fait que la réduction des ions  $H^+$  (proton) pour former le  $H_2$  (évolution de l'hydrogène) conduit à l'appauvrissement des protons à l'interface et ce dernier devient alcalin. Etant donné que la réduction de  $H_3PO_2$  nécessite des protons  $H^+$  qui sont en déficit à l'interface, le taux de phosphore dans l'alliage décroît. Ce résultat a été rapporté par d'autres auteurs qui ont montré, par électrodéposition, que la quantité de phosphore dans le dépôt diminue avec l'augmentation de la densité du courant [24, 32- 35]. D'autres études [36] montrent que la densité du courant n'a pas d'effet significatif sur le taux de phosphore. L'étude menée dans la référence [37] montre que pour les solutions de forte concentration de  $H_3PO_3$ , le taux du phosphore augmente avec l'augmentation de la densité du courant. Pour les faibles concentrations de  $H_3PO_3$ , le taux du phosphore diminue avec l'augmentation de la densité du courant. Selon la référence [38], l'alliage Ni-P préparé dans notre cas appartient à la catégorie des alliages avec une grande teneur en phosphore ( $\geq 9$  wt.%P). Une autre étude [39] montre que dans le cas où la densité du courant est inférieure à  $1 \text{ A/dm}^2$ , le taux du phosphore dans le dépôt augmente avec l'augmentation la densité du courant, car le courant cathodique est principalement consommé par les réactions de réduction de  $Ni^{2+}$  et de  $H^+$ . Dans ce cas, l'augmentation de la densité du courant accélérera la réaction de réduction de  $H_2PO_2^-$  en phosphine et la réaction chimique qui la suit entraînera l'augmentation de la teneur en phosphore dans les dépôts électrolytiques. Tandis que dans le cas où la densité du courant est supérieure à  $1 \text{ A/dm}^2$ , le taux du phosphore diminue avec l'augmentation de la densité du courant et l'augmentation de la densité du courant peut simultanément accélérer les réactions de réduction de  $Ni^{2+}$  et de réduction de  $H_2PO_2^-$  en phosphine, ce qui conduit à une réaction chimique qui entraîne la formation de l'alliage Ni-P. Cependant, les ions métalliques positifs  $Ni^{2+}$  électrochimiquement actifs se déchargent beaucoup plus facilement sur la surface cathodique que  $H_2PO_2^-$ , et la réaction chimique entre  $PH_3$  et  $Ni^{2+}$  dépend moins de la densité du courant que d'autres réactions de réduction de  $Ni^{2+}$  et de réduction de  $H_2PO_2^-$  en phosphine, ce qui entraînera la diminution de la teneur en phosphore des dépôts électrolytiques.7

**Tableau III.1:** Evolution de la composition chimique de l'alliage Ni-P déposé en fonction de potentiel cathodique.

Potentiel cathodique (V)	Composition chimique de la surface wt. %		Composition chimique de la coupe transversale wt. %	
	Ni	P	Ni	P
-0.75	86.44	13.56	87.03	12.97
-0.80	88.44	11.56	-	-
-0.85	90.53	09.47	92.94	07.06
-0.90	90.99	09.01	94.23	05.77

### III.2.2- Effet du potentiel cathodique sur l'épaisseur de la couche mince de Ni-P

L'épaisseur du dépôt de l'alliage électrolytique Ni-P a été mesurée à partir de la coupe transversale des images de MEB pour différents potentiels cathodiques.



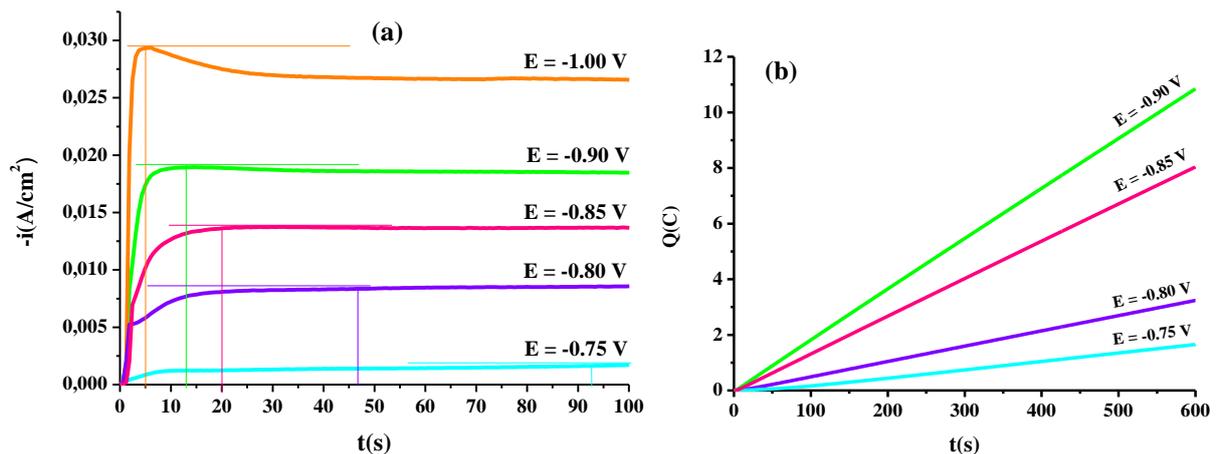
**Fig. III.6:** L'épaisseur des dépôts électrolytiques Ni-P pour différents potentiels.

On constate d'après la Fig. III.6 que l'épaisseur de dépôt est significativement influencée par la variation du potentiel cathodique appliqué. En effet, l'épaisseur augmente avec l'augmentation du potentiel cathodique. Ces résultats peuvent être expliqués par l'accélération

de la déposition de nickel phosphore (le rendement en matière déposée est élevé) avec l'augmentation du potentiel cathodique, ceci est en accord avec les travaux rapportés dans la littérature [35] qui montrent que l'épaisseur du dépôt électrolytique de Ni-P augmente avec l'augmentation de la densité de courant. Y.J. Zhou et al. [33] ont montré que le taux de dépôt de Ni-P élaboré par la réduction chimique augmente avec l'augmentation de la densité de courant. Les travaux menés par S. Risquez [37] ont montré aussi que le taux de dépôt de Ni-P, élaboré par l'électrodéposition, augmente avec la densité de courant alors que d'autres travaux montrent que les couches plus minces sont, amorphes tandis que les couches épaisses tendent vers la cristallinité [40]

### III.2.3- Effet du potentiel cathodique sur la nucléation et la croissance de Ni-P

Le mécanisme et la cinétique du processus électrochimique de nucléation/croissance peut être étudié par trois méthodes : la voltamétrie cyclique, la galvanostatique et la potentiostatique (chronoampérométrie). Ce dernier est largement utilisé dans la littérature en raison de l'aisance de l'accès à l'interprétation des données expérimentales [41]. Dans ce travail, nous avons aussi adopté la méthode potentiostatique afin d'identifier les premières étapes du processus de nucléation et de croissance de l'alliage Ni-P.

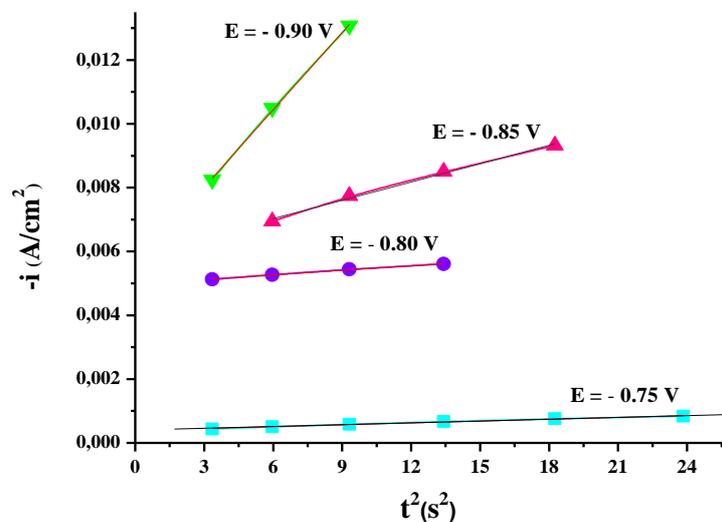


**Fig.III.7 :** (a) Chronoampérogrammes de l'alliage de Ni-P pour différents potentiels.

(b) Chronocoulogrammes de l'alliage de Ni-P pour différents potentiels

La Fig.III.7.a. représente les chronoampérogrammes des couches minces de Ni-P déposées sur un substrat en cuivre pour différents potentiels cathodique à la température ambiante. L'ensemble des chronoampérogrammes obtenus ont une allure identique. Egalement, elle présente une réponse typique du courant transitoire d'un phénomène de nucléation et de croissance sous contrôle cinétique [42]. On observe sur l'ensemble des

chronoampérogrammes obtenus que le courant commence par une montée rapide qui correspond à la charge de la double couche (un courant capacitif), puis croît et atteint un maximum. Ceci se traduit par l'augmentation du nombre des germes et la croissance de chaque germe sur la surface du substrat de cuivre. Notons qu'après avoir atteint  $i_{\max}$ , il y a une légère baisse de courant qui est due à la diminution des sites actifs et de la concentration des espèces électroactives dans la zone interfaciale. Par la suite, on observe une stabilisation du courant qui indique un dépôt régulier sur la surface du cuivre. Le temps d'induction, toujours observé avec l'augmentation de la densité de courant, est dû à la phase de nucléation et de croissance. On remarque aussi que le temps d'induction diminue au fur et à mesure que le potentiel négatif augmente et que la vitesse de croissance est importante. Katlin Ivon Barrios Eguiluz et al. [43] ont aussi rapporté ce résultat dans le cas des couches minces de Ni-P déposées par électrodéposition sur Pt ultramicroélectrode. La Fig.III.7.a montre aussi que la densité de courant cathodique augmente avec l'augmentation du potentiel cathodique.



**Fig.III.8 :** Courbes transitoires de  $i = f(t^2)$  lors de l'électrodéposition de Ni-P pour différents potentiels.

La Fig.III.7.b représente les chronocoulogrammes des couches de Ni-P déposées sur un substrat de cuivre pour différents potentiels. On observe, sur l'ensemble des chronocoulogrammes, que la charge augmente avec l'augmentation du potentiel cathodique. Cela signifie qu'à chaque instant, le taux des réactions électrochimiques qui se déroulent à l'interface du substrat de cuivre augmente avec le potentiel cathodique.

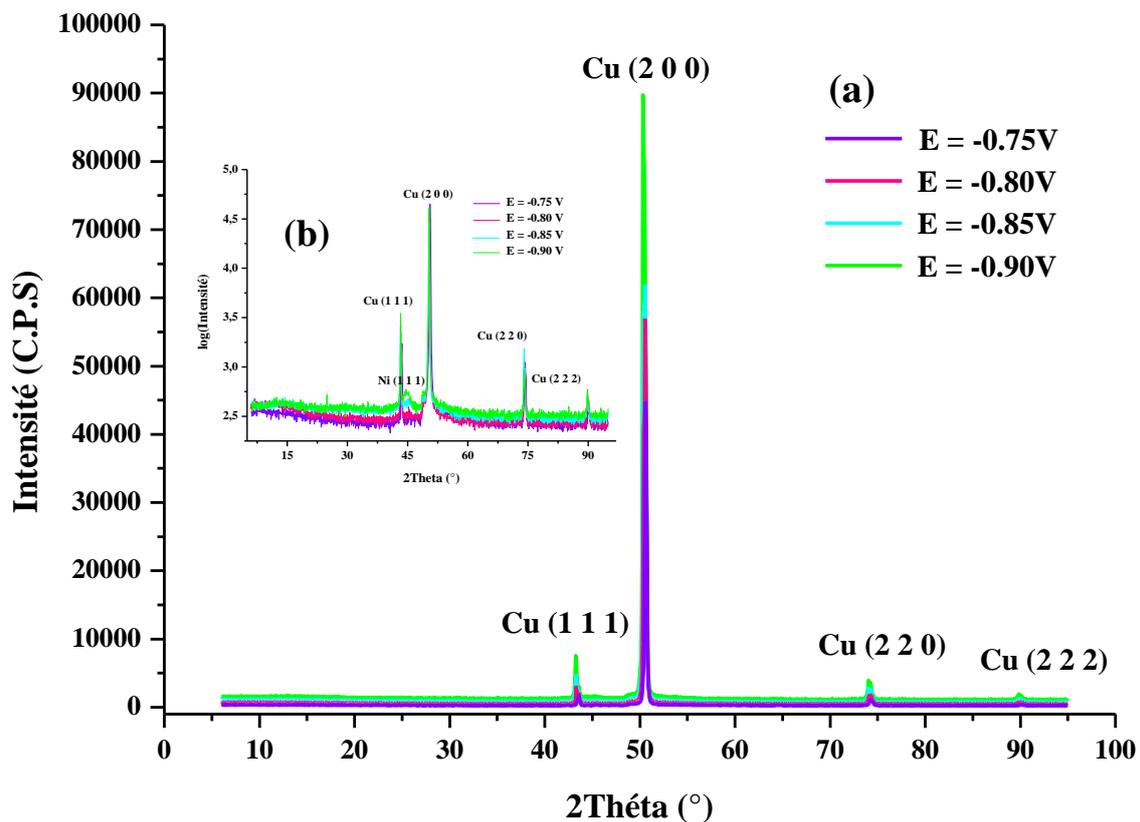
Pour déterminer l'effet du potentiel cathodique sur le mécanisme de nucléation et de croissance des couches minces de Ni-P, nous allons exploiter les courbes transitoires de la

densité de courant expérimentale (chronoampérométries) et faire une comparaison avec un modèle théorique bien connu [44-46]. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Fig.III.8 qui montre la linéarité entre  $i$  et  $t^2$  pour les premiers stades de nucléation (notamment la première partie de la chronoampérogramme juste après la charge de la double couche) à chaque potentiel de déposition. Ceci indique que le processus de nucléation est instantané et d'une croissance tridimensionnelle contrôlée par la cinétique [47]. On peut donc conclure que la gamme de potentiel cathodique dans notre travail n'influe pas sur le mode de nucléation et de croissance des couches minces de Ni-P. Ce résultat est confirmé par d'autres auteurs [48] pour l'alliage Ni-P électrodéposé à température de 55 °C. M. Daamouche et al. [49] ont montré que le mode de nucléation-croissance de l'alliage Ni-Fe électrodéposé sur un substrat de cuivre dépend de la surtension appliquée à l'électrode et que la nucléation est instantanée pour des potentiels cathodiques élevés. Par contre, pour des potentiels cathodiques faibles, la nucléation est progressive et la germination sur la surface du substrat est difficile.

#### III.2.4- Effet du potentiel cathodique sur la structure de la couche mince de Ni-P

La Fig.III.9 représente les spectres de diffraction des rayons X d'un échantillon typique de l'alliage Ni-P déposé sur un substrat de cuivre pour différents potentiels cathodiques. Le diffractomètre utilisé est de type D8 ADVANCE BRUKER de longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  :  $\lambda = 0.15406$  nm. L'ensemble des diffractogrammes montre les pics caractéristiques du cuivre constituant le substrat (nous avons caractérisé le substrat de cuivre avant le dépôt par la diffraction des rayons X pour identifier les pics propres du substrat) avec l'apparition d'un large pic autour de  $2\theta = 44.5^\circ$  correspondant au plan (111) du nickel pur avec une structure cubique centré (CFC), ce qui indique que la structure de l'alliage Ni-P obtenue dans la gamme des potentiels explorée est amorphe, car le Ni se dépose sur la surface de l'alliage de Ni-P déjà déposée sur la surface de substrat en Cu. Ainsi, la représentation logarithmique des courbes précédentes montre un large pic autour de  $2\theta = 44.5^\circ$  correspondant au plan (111) du nickel pur de structure cubique à faces centrées, ce qui confirme que la structure de l'alliage du système Ni-P est amorphe. Cette structure amorphe est due à une compétition entre la surtension d'un côté et la teneur en phosphore dans le dépôt de l'autre côté. En effet, l'application d'un potentiel cathodique élevé conduit à la diminution du temps d'induction (Fig.III.7.a), et par conséquent l'augmentation de la vitesse de germination (la germination est favorisée par rapport à la croissance), ce qui conduit donc à la réduction de la taille des grains [11] et ainsi l'amorphisation des couches obtenues. Cette amorphisation est due aussi à la codéposition du phosphore qui inhibe la diffusion du nickel sur la surface du substrat, ce qui

conduit au raffinage des grains de nickel et par conséquent la réduction du taux de croissance. En général, plus la teneur en phosphore du dépôt est importante, plus les grains du dépôt deviennent fins [50]. Les résultats du travail publié dans la référence [51], montre que le phosphore provoque une distorsion des réseaux de base du nickel. En effet, à mesure que la teneur en phosphore augmente, la distorsion du réseau devient suffisamment importante pour que la phase cristalline ne puisse pas être maintenue, ce qui conduit à la formation d'une phase amorphe. Le même constat est mentionné dans les références [34, 35] où on montre que l'alliage Ni-P électrodéposé perd sa cristallinité pour une teneur plus élevée en phosphore, ce qui provoque l'augmentation de la contrainte du réseau et entraîne la réduction du taux de croissance des cristallites.



**Fig.III.9:** (a) Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-P pour différents potentiels  
(b) Représentation logarithmique des Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-P pour différents potentiels

A titre de comparaison, il est important de mentionner que la structure amorphe de l'alliage Ni-P obtenue dans notre cas par électrodéposition à la température ambiante pour une teneur en phosphore  $\geq 9.01$  wt.% [52], n'est obtenue par d'autres chercheurs que pour une

teneur  $\geq 13.8$  wt.% [50], voire même inférieure,  $\geq 7$  wt.%, mais avec une technique différente (autocatalytique) [53]. Ces différents résultats montrent que la structure amorphe de l'alliage Ni-P ne peut être obtenue que lorsque la teneur en phosphore dans le dépôt dépasse une certaine valeur critique.

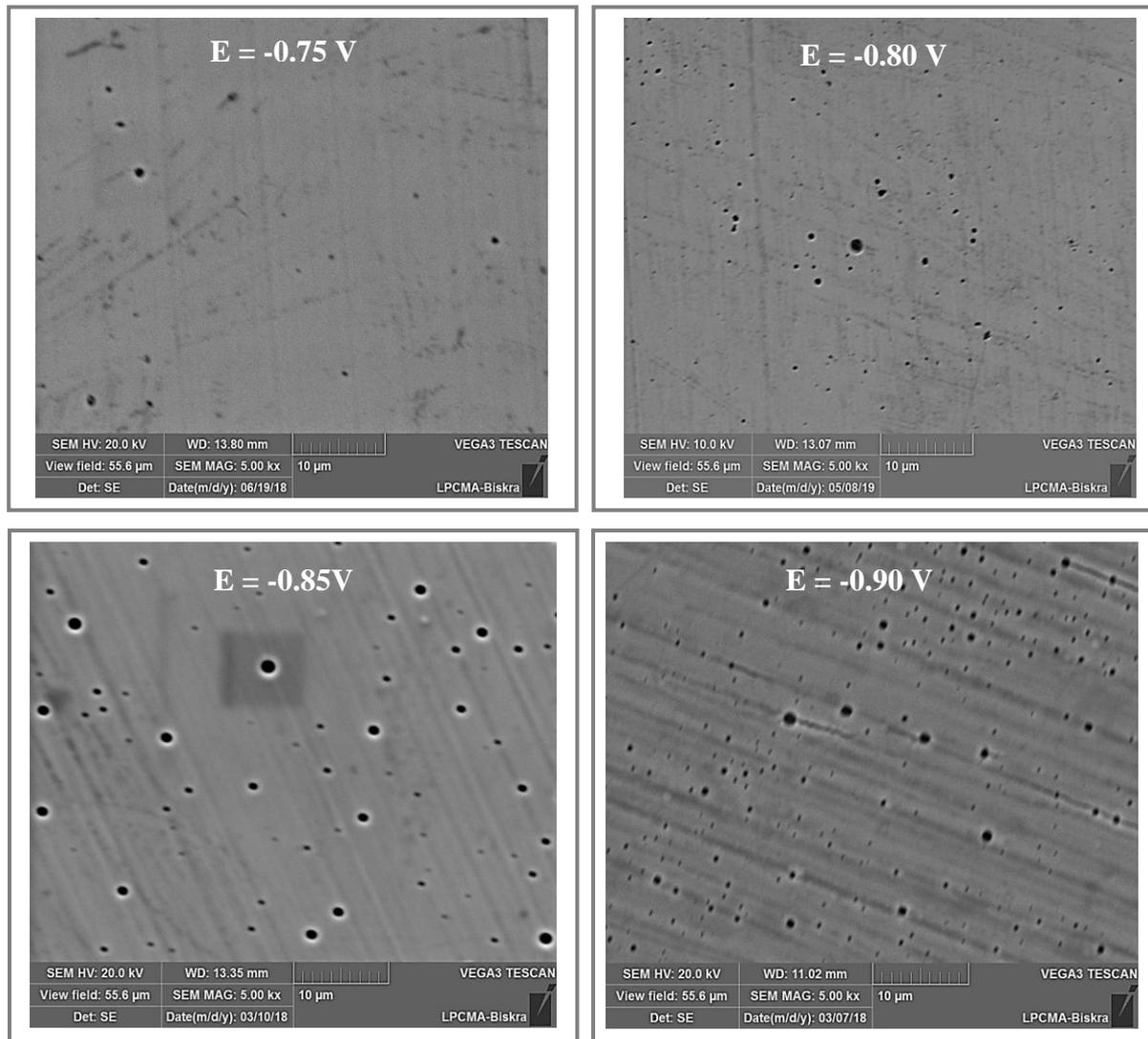
### III.2.5- Effet du potentiel cathodique sur la morphologie de la couche Ni-P

Généralement, la morphologie et la topographie sont deux aspects pour décrire une surface. La morphologie dépend d'aspects qualitatifs de la surface (forme et répartition des grains), tandis que la topographie liée à la quantification des aspects morphologiques (taille latérale, hauteur et densité de grains) [54]. La caractérisation morphologique des alliages électrodéposés de type Ni-P a été effectuée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

#### A- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le dépôt de l'alliage Ni-P par électrodéposition s'accompagne des réactions de dégagement d'hydrogène, ce qui conduit à la formation des pores [24, 55]. Pour avoir une idée de l'ampleur de cet effet, nous avons présenté sur la Fig.III.10 des cartogrammes pour quelques échantillons typiques. L'ensemble des images montrent une surface plate et lisse et homogène avec présence de pores de diamètre et de nombre variable. Ce résultat est confirmé par d'autres auteurs [56] pour l'alliage Ni-P. Nous pouvons constater que les pores augmentent avec le potentiel cathodique et on peut conclure que les réactions de dégagement d'hydrogène augmentent avec le potentiel cathodique. En effet, on voit bien, pour les dépôts correspondant aux potentiels  $E = -1$  V et  $E = -1.1$ , qu'il y a apparition de nombreuses fissures visibles à l'œil, probablement dues à un intense dégagement d'hydrogène, ce qui conduit au décollement du dépôt de Ni-P suite aux contraintes dans le dépôt qui résultent d'une codéposition entre l'hydrogène et le métal lors de l'électrodéposition [57]. Burchardt [58] a signalé que l'adsorption d'hydrogène dans le dépôt était proportionnelle à l'évolution de l'hydrogène lors de l'électrodéposition d'un bain de sulfate contenant  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  et, d'autre part, que le taux de réaction d'évolution d'hydrogène a été exprimé en fonction de la teneur en phosphore dans l'alliage Ni-P. Nous remarquons aussi, à partir de la Fig.III.10, que la porosité augmente avec la diminution du taux de phosphore dans le dépôt. Ce résultat a été aussi rapporté par [24]. Dans ce cas, le dégagement d'hydrogène, responsable de la formation des pores, est favorisé. L'augmentation de la teneur en phosphore dans le dépôt de l'alliage Ni-P conduit progressivement au raffinage des grains de nickel, et de l'autre côté, le dégagement de

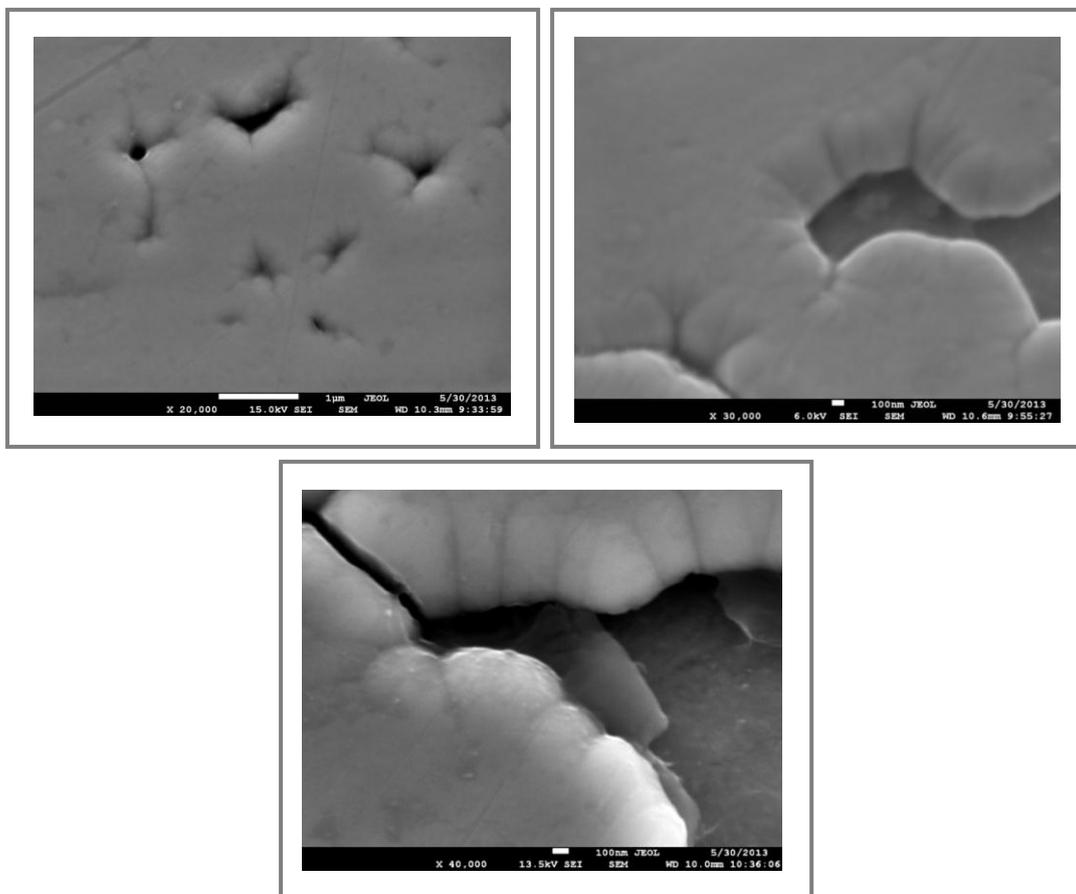
l'hydrogène semble avoir un effet sur la morphologie des couches minces qui limite le développement des cristallites en s'adsorbant à la surface de l'électrode de travail ou bien sur la couche du Ni-P déjà formée sur cette électrode, bloquant ainsi certains sites actifs de nucléation. Cela indique que les ions de l'hydrogène à l'électrode de travail agissent comme un inhibiteur qui perturbe le processus d'adsorption des ions de nickel [24]. Cela nous a conduit à conclure que pour obtenir des couches minces de Ni-P moins poreuse, il faut baisser le potentiel cathodique pour minimiser les réactions de dégagement de l'hydrogène.



**Fig.III.10:** Images MEB de la surface des couches minces de Ni-P déposées à différents potentiels

Il est à noter que la réduction des protons  $H^+$  conduit à la formation de l'hydrogène atomique et moléculaire [50]. Ainsi, les deux peuvent être incorporés dans le dépôt sous forme atomique ou moléculaire, ce qui affecte la texture et la contrainte interne du dépôt. Notons aussi que les molécules d'hydrogène peuvent également fusionner pour former des

bulles d'hydrogène accrochées à la surface de l'électrode. De plus, le pH à l'interface électrode/solution augmente en même temps que la décharge des protons  $H^+$ . Une fois que certaines des bulles d'hydrogène atteignent une taille critique, elles s'échappent de la surface de la cathode. L'incorporation du phosphore dans le dépôt dépend du pH, c'est-à-dire de la concentration en protons  $H^+$  de la solution et indépendamment des mécanismes de codéposition directs ou indirects. Par conséquent, les variations de pH interfaciale devraient provoquer la variation de la teneur en phosphore déposé. D'autres réactions provoquant des changements de pH à l'interface. Par exemple, la réduction de  $H_2PO_2^-$  en phosphine consomme des protons  $H^+$ , tandis que la réduction de la phosphine en phosphore en présence de  $Ni^{2+}$  produit des protons. Les bulles de gaz dégagées aident également à maintenir la concentration de protons interfaciale à une valeur proche de celle de la solution. Un faible rendement en courant signifie qu'une grande quantité d'hydrogène est déchargée et un temps plus court est suffisant pour que les bulles d'hydrogène générées atteignent leurs tailles critiques pour s'échapper de la surface de la cathode.



**Fig.III.11:** Images MEB de la surface de couche mince de Ni-P à  $E = -0.80$  V pour différents agrandissements.

La Fig.III.11 montre une série d'images MEB à différents agrandissements obtenus lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-P pour un potentiel de dépôt  $E = -0.80$  V. On remarque clairement sur ces images que la surface de dépôt de l'alliage Ni-P est plate, homogène, lisse, poreuse, non fissurée et exempte de grains.

La Fig.III.12 représente une coupe transversale de la couche Ni-P pour  $E = -0.90$  V. On note que la morphologie de la coupe est homogène et uniforme à celle de la surface. On constate aussi que l'épaisseur de la couche est homogène.

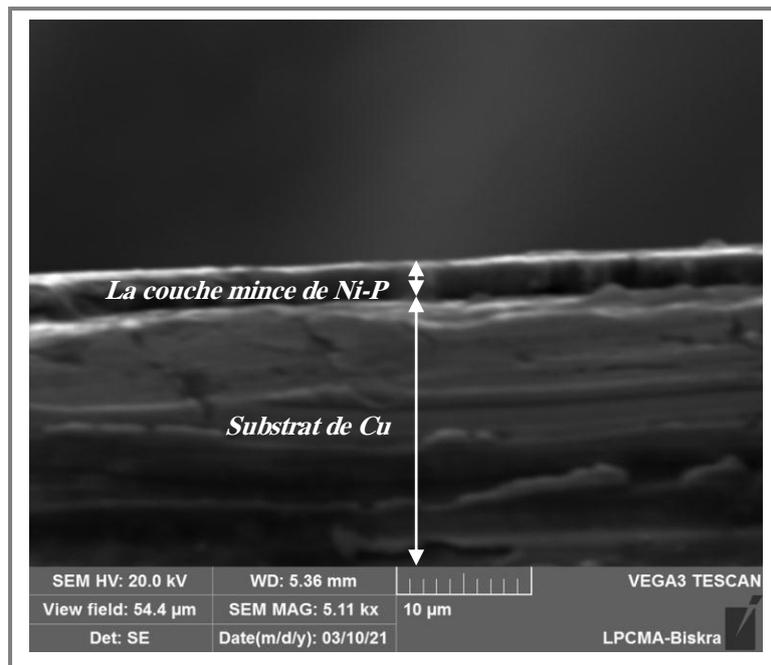


Fig.III.12: Images MEB de la coupe transversale de la couche mince de Ni-P obtenue pour  $E = -0.90$  V.

### B- Caractérisation par la microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) (mesures effectuées au Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure, Université Sétif) donne généralement des renseignements sur la topographie et la rugosité de surface de dépôt. La Fig.III.13 représente les images en 2D et 3D obtenues par AFM réalisées sur la surface de couches minces de Ni-P pour différents potentiels cathodiques. La zone des images obtenues a été balayée sur des surfaces de  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ . Les images montrent une surface homogène, non fissurée avec l'absence des grains, ce qui confirme bien les résultats observés précédemment lors de l'étude menée par MEB et DRX sur les mêmes échantillons.

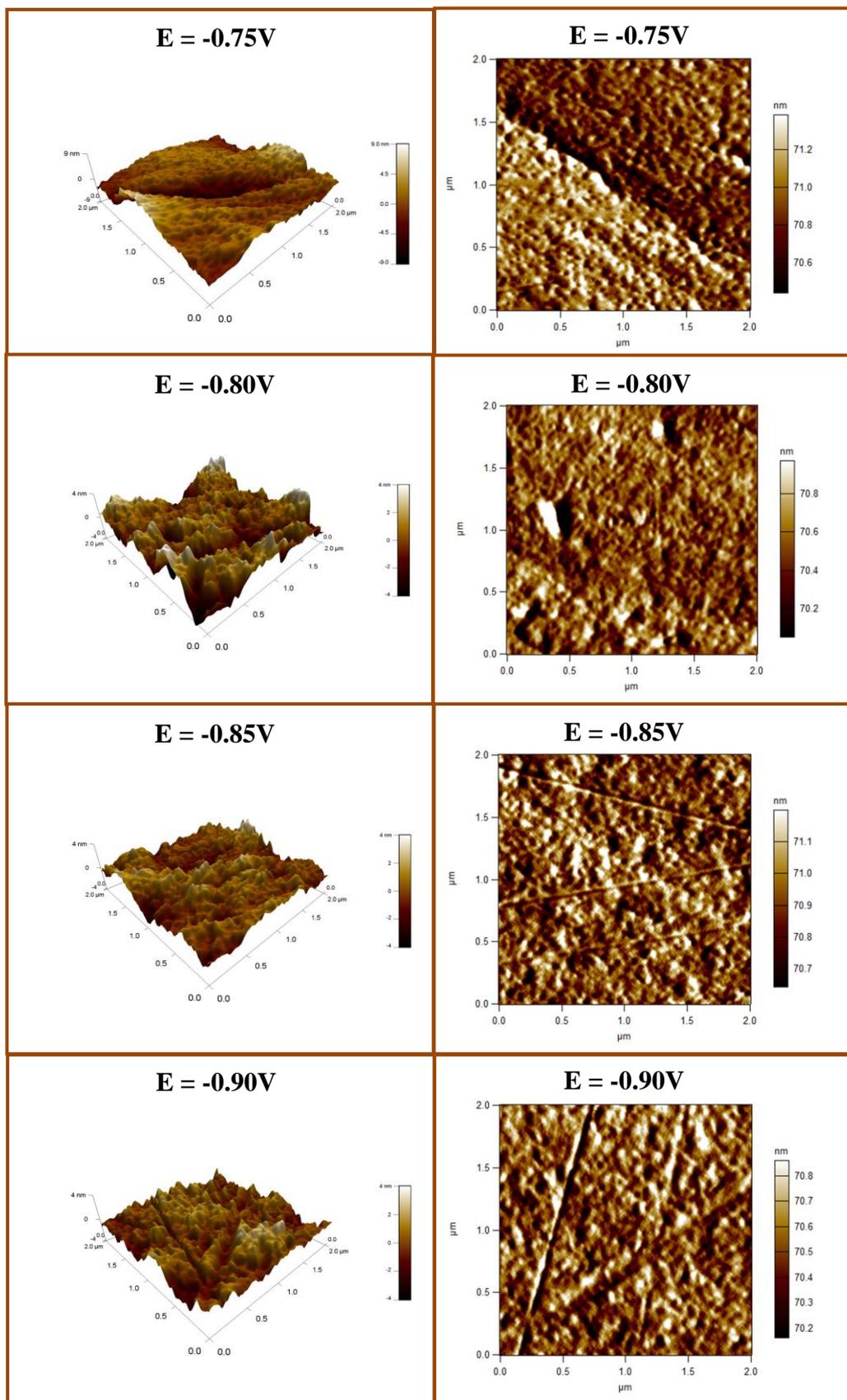


Fig.III.13: Images AFM de la surface des couches minces de Ni-P obtenues pour différents potentiels.

### III.2.6- Effet du potentiel cathodique sur la rugosité de la couche mince de Ni-P

La Fig.III.14 représente les valeurs de RMS en fonction du potentiel cathodique. Ces mesures ont été réalisées par AFM. Il est clairement visible que les valeurs de RMS diminuent avec l'augmentation du potentiel cathodique jusqu'au  $E = -0.85$  V. Ensuite, les valeurs de RMS demeurent presque constantes. Cette diminution des valeurs de RMS peut-être liée à la diminution du temps d'induction avec le potentiel cathodique (Fig.III.7.a), car une vitesse de germination importante conduit à la réduction de la taille des grains [59].

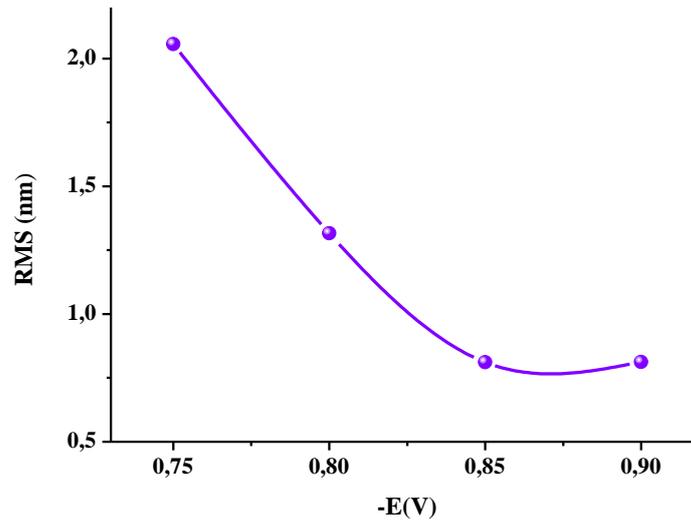


Fig.III.14 : Effet du potentiel cathodique sur de la rugosité des dépôts de Ni-P.

Ce résultat est conforme au travail publié dans la référence [59] qui montre que pour obtenir une morphologie moins rugueuse, il faut augmenter la surtension. Pour les faibles densités de courant, les ions métalliques préfèrent se déposer sur les saillies, ce qui conduit à une augmentation de la taille des saillies et donc obtention d'une surface avec de fortes irrégularités. Pour les fortes densités de courant, la déposition des ions métalliques se fait rapidement et recouvrant la surface de la cathode [11]. Pour des densités de courant élevées, certains auteurs [59] proposent que des densités élevées d'ions métalliques (cations) se déchargent sur la surface de la cathode, car les particules chargées se repoussent de manière similaire si elles sont rapprochées les unes des autres en deçà d'une distance critique, par conséquent, ces cations seront redistribués sur la surface de façon uniforme, rendant la surface des couches déposées plus lisses.

Dans le présent travail, la rugosité de surface de l'ensemble de nos échantillons est très faible et varie dans la gamme 0.8 nm- 2 nm RMS, comme il est illustré dans la Fig.III.14.

### III.2.7- Effet du potentiel cathodique sur la résistivité électrique des couches minces de l'alliage Ni-P

La mesure de la résistivité électrique des couches minces de l'alliage Ni-P déposé sur le substrat de cuivre par la méthode des quatre pointes n'est pas accessible, du fait que le substrat en cuivre est conducteur. Les résultats obtenus montrent que la résistance carrée du substrat varie de  $1.1 \cdot 10^{-5}$  à  $1.3 \cdot 10^{-5} \Omega/\square$ , alors que la résistance carrée de la structure Ni-P/Cu se situe dans la gamme  $5 \cdot 10^{-6}$  -  $8 \cdot 10^{-6} \Omega/\square$ . On déduit donc que la résistance carrée de la couche Ni-P est supérieure à celle du substrat en cuivre.

### III.3- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur les caractéristiques des couches minces de Ni-P

Dans cette partie de notre travail, nous allons examiner l'effet de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  sur un bon nombre de caractéristiques des couches minces de l'alliage électrolytique Ni-P élaboré par la chronoampérométrie. Les conditions expérimentales sont : substrat en cuivre, température ambiante, potentiel cathodique  $E = -0.80 \text{ V}$ , temps de dépôt  $t = 10 \text{ min}$  et la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution varie de  $0.10 \text{ M}$  à  $0.25 \text{ M}$  avec le rapport  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{H}_2\text{PO}_2^-] = 1/0.5, 1/0.75, 1/1, 1/1.25$ .

#### III.3.1- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la composition chimique des couches minces de Ni-P

Pour déterminer la relation entre la composition chimique des dépôts Ni-P et la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution, nous avons exploité les résultats obtenus avec la technique EDX. Le Tableau III.2 montre les pourcentages massiques du nickel et de phosphore dans les couches minces de l'alliage Ni-P en fonction de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution. Les résultats EDX révèlent une augmentation légère de la teneur en phosphore dans la couche avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans le bain jusqu'à atteindre une valeur maximale pour la concentration  $0.20 \text{ M}$ . C.-à-d. pour  $[\text{H}_2\text{PO}_2^-] \leq [\text{Ni}^{2+}]$ . L'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution conduit à l'augmentation des ions réducteurs  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  et par conséquent l'accélération de la vitesse des réactions des Eq.12 et Eq.11 ; ce qui entraîne l'augmentation de la teneur en phosphore dans le dépôt. Ensuite, la teneur en phosphore dans la couche diminue vers  $0.25 \text{ M}$  pour  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  qui peut être due à la difficulté de réduction des ions de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  à la surface de la cathode, ce qui peut justifier la faible teneur en phosphore dans le dépôt. Ce résultat a été rapporté par Y.J. Zhou et al. [33] qui supposent que la concentration élevée de l'acide phosphoreux, utilisé

dans leur cas comme source de phosphore, peut retarder la désorption des anions de phosphate et leur diffusion sur la surface de la cathode. Il a été montré que la teneur en phosphore dans l'alliage Ni-P déposé par électrodéposition [2, 60, 61] ou par réduction chimique [62-65] augmente avec la concentration en  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution. Il a été constaté aussi que l'augmentation de la concentration du réducteur  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  de 6 à 36 g/L ne modifie pas beaucoup la teneur en nickel ou en phosphore [66].

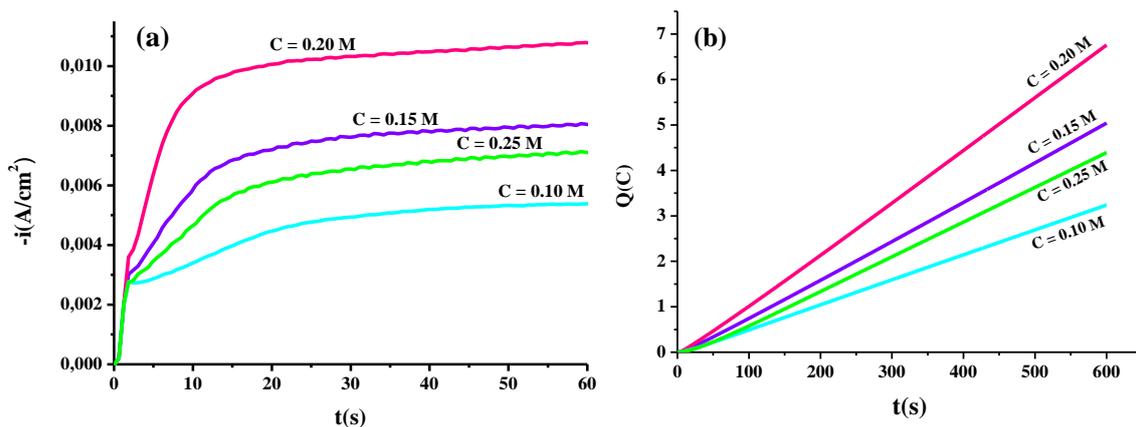
**Tableau III.2:** Evolution de la composition chimique de l'alliage Ni-P déposé à différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.

Concentrations de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution (M)	Composition chimique de la surface wt.%	
	Ni	P
0.10	88.44	11.56
0.15	87.81	12.19
0.20	87.19	12.81
0.25	92.61	07.39

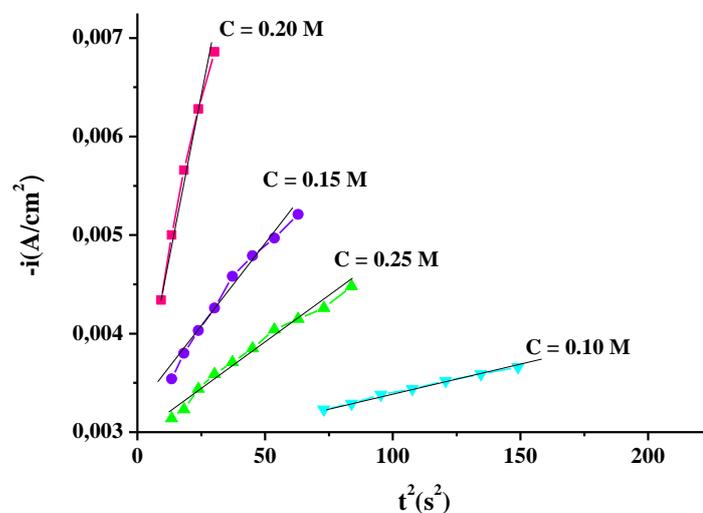
### III.3.2- Effets de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la nucléation et la croissance des couches minces de Ni-P

La Fig.III.15.a représente les chronoampérogrammes enregistrés durant l'électrodéposition des couches minces de Ni-P pour différents concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution. On peut noter une augmentation de la densité du courant cathodique lorsqu'on augmente la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution de 0.15 M à 0.20 M. Cela veut dire que la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  est inférieure à la concentration de nickel dans le bain, car en se référant à la Fig.III.15.b, la charge augmente aussi, ce qui signifie que la vitesse des réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface du substrat de cuivre à chaque instant est plus importante si la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution augmente de 0.15 M à 0.20 M à cause de l'augmentation des ions réducteurs  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . Ensuite, le courant diminue pour la concentration 0.25 M qui est supérieure à la concentration du nickel dans le bain, ce qui conduit à la diminution de la charge et par conséquent la diminution de la vitesse

des réactions électrochimique qui se déroulent à la surface de substrat de cuivre due probablement à la difficulté de réduction des ions de l'hypophosphite  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  à la surface de la cathode en cuivre. On remarque aussi que le temps d'induction diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  de 0.15 M à 0.20 M et subit ensuite une augmentation pour la concentration 0.25 M, ce qui indique que la vitesse de croissance est de plus en plus importante lorsqu'on augmente la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  de 0.15 M à 0.20 M à cause de l'élévation des ions réducteurs  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  jusqu'à atteindre le maximum à la concentration 0.20 M. Par la suite, la vitesse de croissance diminue pour la concentration 0.25 M, ce qui peut être dû au fait que la réaction entre les ions de nickel et le phosphine « Eq. 11 » est lente en raison de la difficulté de réduction des ions de l'hypophosphite  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ .



**Fig.III.15 :** (a) Chronoampérogrammes de Ni-P pour différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution. (b) Chronocoulogrammes de Ni-P pour différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.



**Fig.III.16 :** Courbes transitoires de  $i(t) = f(t^2)$  lors de l'électrodéposition de Ni-P pour différentes concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.

Afin d'identifier l'effet de la concentration en  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans l'électrolyte sur la nucléation et la croissance de l'alliage de Ni-P, nous avons tracé les courbes qui relie la densité de courant  $i$  (la première partie de la chronoampérogramme juste après la charge de la double couche) à  $t^2$ . La Fig.III.16 montre la linéarité entre  $i$  et  $t^2$  [44-46] pour différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution, ce qui indique que le processus de nucléation est instantané et d'une croissance tridimensionnelle contrôlé par la cinétique. On peut dire que l'ajout de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  au bain de déposition avec différentes concentrations n'affecte pas le mode de nucléation.

### III.2.3- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur l'épaisseur de la couche mince de Ni-P

L'épaisseur du dépôt de l'alliage électrolytique Ni-P a été déterminée à partir de mesures par MEB sur des coupes transversales des échantillons.

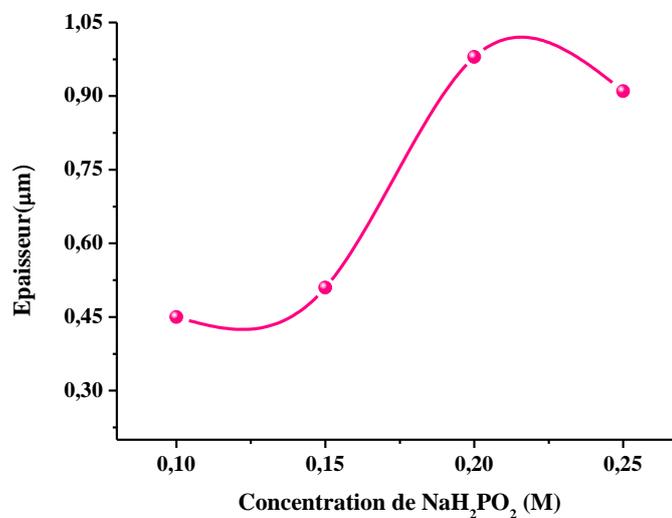


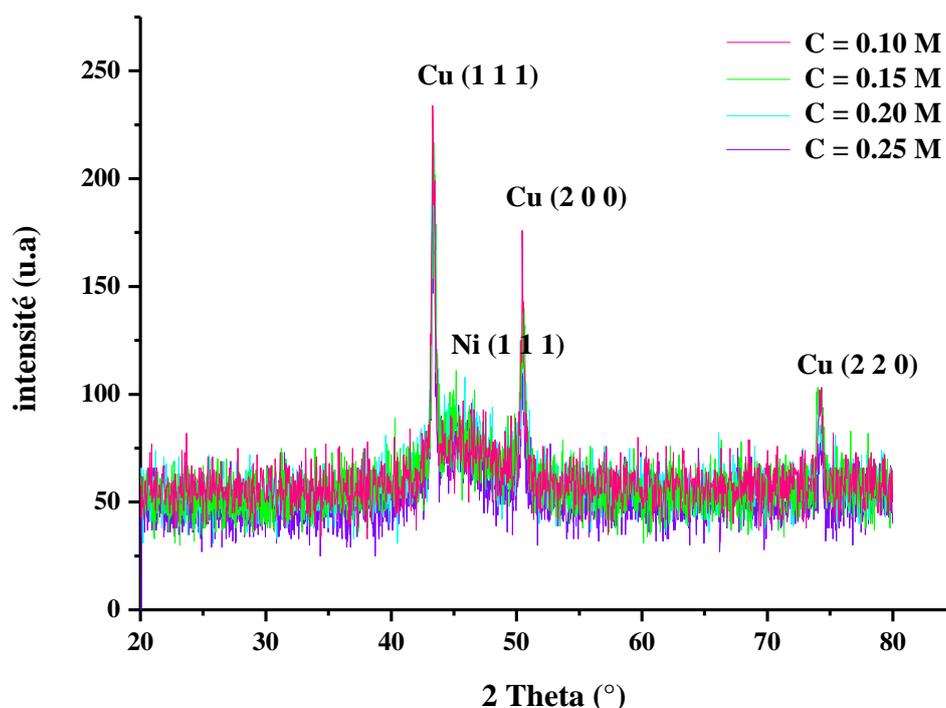
Fig. III.17: Evolution de l'épaisseur des dépôts Ni-P pour différents concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.

On note à partir de la Fig.III.17 que l'épaisseur de dépôt est influencée significativement par la variation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution. On constate que l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  jusqu'à atteindre le maximum pour 0.20 M (où  $[\text{H}_2\text{PO}_2^-] \leq [\text{Ni}^{2+}]$ ), puis diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  à 0.25 M ( $[\text{H}_2\text{PO}_2^-] > [\text{Ni}^{2+}]$ ). Ces résultats peuvent s'expliquer par la variation de la vitesse de dépôt du nickel et du phosphore en fonction de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (la variation de la vitesse des réactions gouvernées par les Eq.11 et Eq.12). La diminution de la vitesse de déposition pour 0.25 M est due,

comme nous l'avons mentionné précédemment, à la difficulté de réduction des ions de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  à la surface de la cathode, ce qui entraîne le ralentissement de la vitesse des réactions régies par les Eq.11 et Eq.12. Ce résultat a été aussi rapporté par d'autres auteurs dans le cas des couches Ni-P obtenues par autocatalytique [64, 66, 67] et pour les couches Ni-W-P obtenues par l'électrodéposition [68]. Yung-Chi Lin et al. [69] ont trouvé que l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  dans la solution conduit à un taux de dépôt de Ni-P plus élevé, tandis que, S. Risquez [37] a montré que l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  dans la solution conduit à une diminution du taux de dépôt. D'autres auteurs [62, 70] ont montré que l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution. Y.J. Zhou et al. [33] ont également révélé qu'avec l'augmentation de l'acide phosphoreux dans le bain, la vitesse de dépôt subit une légère diminution.

### III.3.4- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la structure de la couche mince de Ni-P

La Fig.III.18 rassemble les spectres de diffraction des rayons X réalisés sur des couches minces de Ni-P obtenues pour différents concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.



**Fig.III.18 :** Spectres de DRX des couches de Ni-P pour différents concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.

L'ensemble des diffractogrammes montre les pics caractéristiques du cuivre constituant le substrat avec l'apparition d'un large pic autour de  $2\theta = 44.5^\circ$  correspondant au plan (111)

de nickel de structure cubique à faces centrées. Cette observation montre que les couches minces de l'alliage Ni-P ont une structure amorphe. On peut dire que l'amorphisation obtenue dans notre étude lorsque la teneur en phosphore dans le dépôt  $\geq 07.39$  wt.% est le résultat de l'effet de compétition entre le nickel et le phosphore lors de la diffusion vers la surface du substrat pour former le dépôt. Il semble que la codéposition du phosphore inhibe la diffusion de nickel sur la surface de substrat, ce qui diminue la croissance de nucléon de nickel et conduit à l'amorphisation complète de la couche mince de l'alliage Ni-P. Cette constatation est en accord avec une étude rapportée dans la littérature qui propose que la distribution homogène de phosphore au sein de la matrice de nickel entraîne la transformation d'une structure de nature cristalline en une structure microcristalline ou amorphe [71].

### III.3.5- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la morphologie de la couche mince de Ni-P

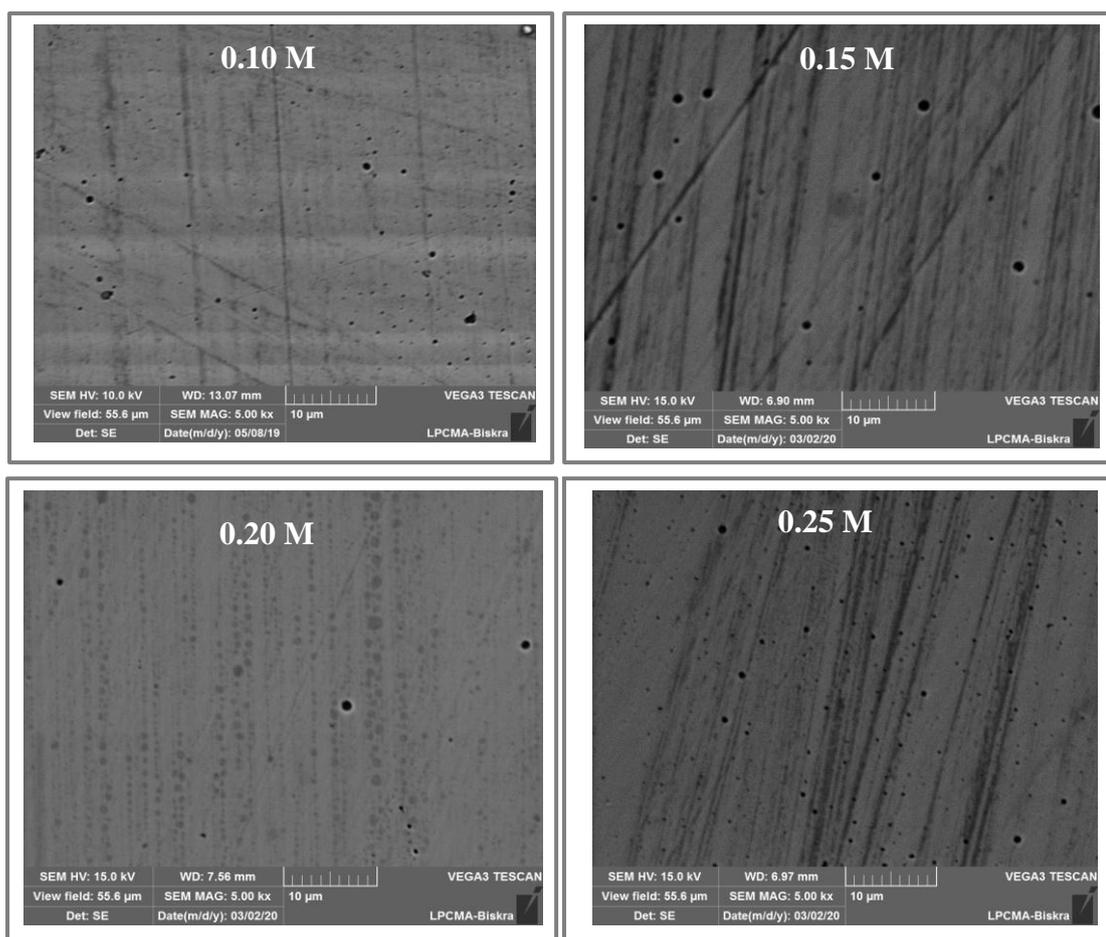
La caractérisation morphologique des alliages électrodéposés de type Ni-P obtenus pour différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM).

#### A- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La Fig.III.19 représente les images obtenues par MEB de la surface du dépôt électrolytique de Ni-P réalisé pour différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution. Ces images montrent que la surface du dépôt est homogène, non fissurée, lisse et exempte de grains et avec présence de pores variable en diamètre et nombre. Ces images de MEB confirment bien les résultats précédents pour des dépôts observés lors de l'étude menée par DRX. Suivant les images ci-dessous, on peut observer que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution de 0.10 M à 0.20 M (où  $[\text{H}_2\text{PO}_2^-] \leq [\text{Ni}^{2+}]$ ), ce qui signifie que pour la gamme des concentrations considérées, la vitesse des réactions entraînant le dégagement de l'hydrogène diminue avec l'augmentation de concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

Ce comportement peut s'expliquer par le mécanisme d'incorporation du phosphore dans les dépôts électrolytiques du Ni-P qui nécessite la consommation de protons  $\text{H}^+$  lors la réaction de réduction des ions de l'hypophosphite suivant l'Eq.12, ce qui conduit à l'appauvrissement en protons à l'interface [23] et par conséquent diminution de la vitesse des réactions d'évolution de l'hydrogène. Ensuite, la porosité augmente pour la concentration 0.25 M (où  $[\text{H}_2\text{PO}_2^-] > [\text{Ni}^{2+}]$ ), probablement en raison de la difficulté de réduction des ions de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  à la surface de la cathode qui consomment les protons  $\text{H}^+$ , ce qui conduit à

l'augmentation des protons et par conséquent l'augmentation de la vitesse des réactions d'évolution de l'hydrogène responsable de la formation des pores. Selon le travail publié dans la référence [57], les concentrations élevées de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  dans le bain entraîne un changement de surtension de l'hydrogène. Il est à noter que T. Burchardt [58] a montré que le dégagement de l'hydrogène est lié à la concentration en phosphore dans le dépôt Ni-P, tandis que, C. S. Lin et al. [50] ont signalé que la réduction des protons  $\text{H}^+$  est renforcée avec l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Les études de Shibli et al. [62] sur la déposition de l'alliage de Ni-P sur le cuivre par autocatalytique ont montré que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution jusqu'à ce qu'elle devienne nulle.

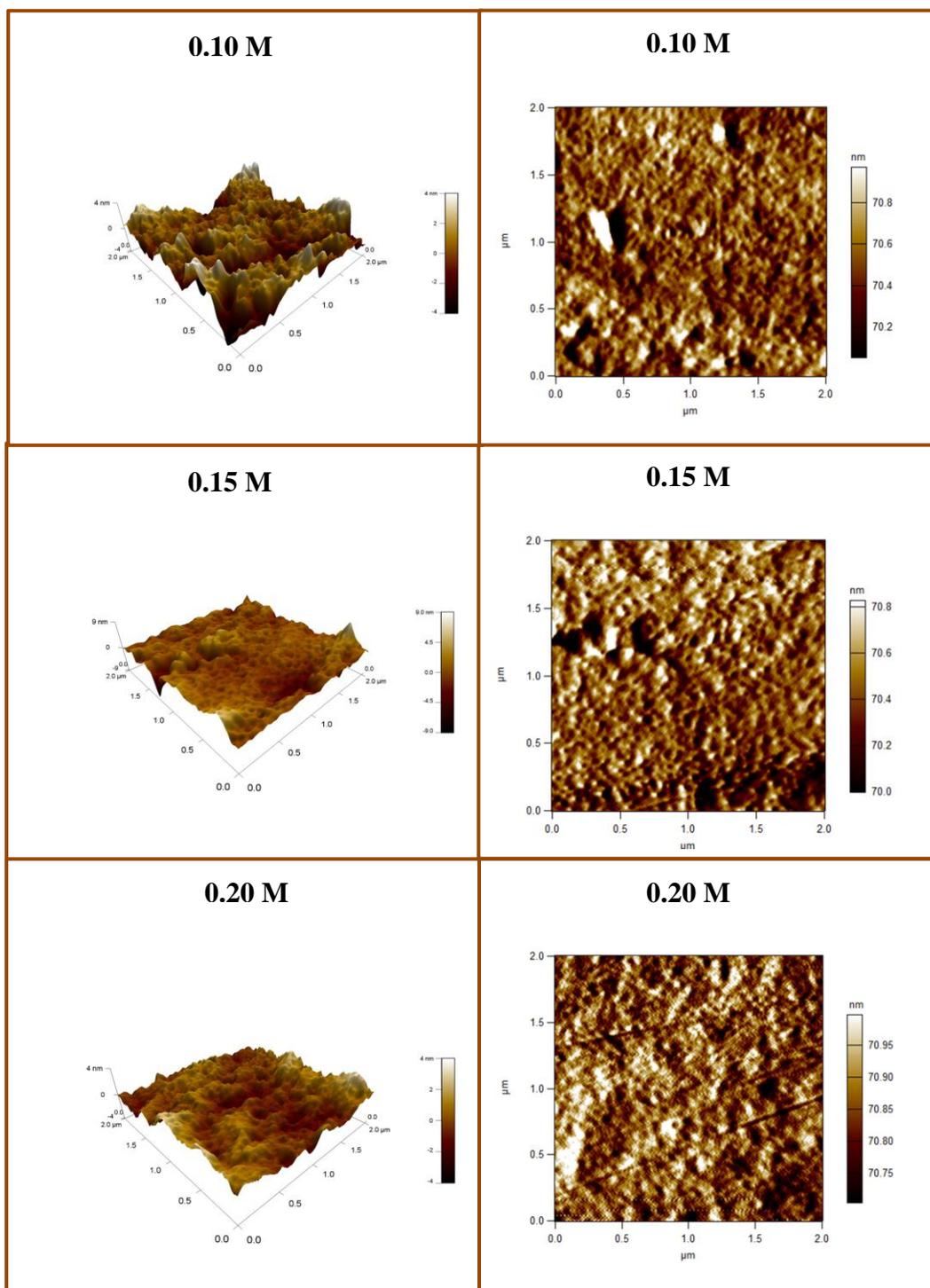


**Fig.III.19:** Images MEB de la surface des couches minces de Ni-P déposées pour différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.

### B- Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

La Fig.III.20 représente des images AFM en 2D et en 3D, réalisées par AFM pour les couches minces de l'alliage Ni-P élaborées par chronoampérométrie pour différent concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution. L'ensemble des images montre une morphologie

homogène et l'absence des grains, ce qui confirme bien les résultats observés précédemment lors de l'étude menée par MEB et DRX.



*Fig.III.20: Images AFM des dépôts de Ni-P déposés pour différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.*

### III.3.6- Effet de la concentration de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ dans la solution sur la rugosité de la couche mince de Ni-P

La Fig.III.21 représente les valeurs RMS en fonction de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution, obtenues par microscopie à force atomique pour les couches minces de l'alliage Ni-P. A partir de la Fig.III.21, on remarque que les valeurs RMS diminuent de plus en plus avec la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution de 0.10 à 0.20 M, cette diminution des valeurs RMS peut-être liée à la réduction de la taille des grains des couches minces en raison du taux de nucléation élevé. La rugosité de surface de l'ensemble de nos échantillons est très faible et elle varie de 0.8 nm à 1.32 nm RMS. Nos résultats sont en accord avec ceux publiés dans des travaux antérieurs [63, 72, 73].

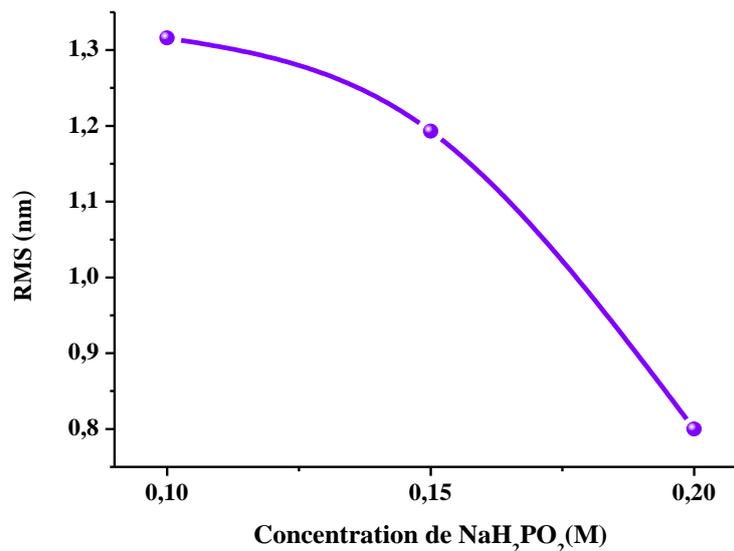


Fig.III.21 : Effet de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution sur la rugosité de la surface des dépôts Ni-P.

Comme conclusion pour cette section, on peut dire que des concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution au-delà de 0.20 M semblent avoir un effet néfaste sur la couche de l'alliage Ni-P. L'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  au-delà de 0.20 M dans la solution pendant l'électrodéposition de Ni-P favorise les réactions de dégagement d'hydrogène et conduit ainsi à l'augmentation de la porosité et entraîne la diminution de la vitesse de réaction (équation chimique 12, et par conséquent la diminution de la teneur de P dans le dépôt.

Sur la base de la discussion ci-dessus, nous pouvons conclure que la concentration optimale en  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution est 0.20 M pour obtenir un dépôt de Ni-P épais, de teneur en phosphore plus élevée, de structure amorphe, moins poreux pour les applications anti corrosifs, de faible rugosité et élaboré en un temps court.

### III.4- Effet du temps de dépôt sur les propriétés de dépôts Ni-P

Dans cette partie de notre travail, on va étudier l'effet du temps de déposition sur la composition chimique, l'épaisseur, la structure, la morphologie et la porosité des couches de Ni-P, sachant que toutes les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions : un potentiel cathodique  $E = -0.75$  V, la température ambiante, un substrat de cuivre, la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution est de 0.10 M avec une variation du temps de dépôt de 10 à 30 minutes.

#### III.4.1-Effet du temps de dépôt sur la composition chimique de l'alliage Ni-P

Pour déterminer l'effet du temps de déposition sur la composition chimique des couches minces de Ni-P électrolytiques, nous avons effectuées les analyses quantitatives (EDX) réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). A partir du Tableau.III.3, les résultats de l'EDX montrent que le taux de phosphore à la surface du dépôt diminue avec l'augmentation du temps de déposition, tandis que le taux de nickel augmente.

*Tableau III.3: Evolution de la composition chimique de l'alliage Ni-P en fonction de temps déposition.*

Temps de déposition (min)	Composition chimique de la surface wt.%	
	Ni	P
10	86.44	13.56
15	88.89	11.11
20	89.87	10.13
30	90.16	9.84

Même résultat a été rapporté par d'auteurs auteurs pour les couches minces de Ni-P élaboré par la réduction chimique [74], tandis que Zhiming et al. [75] ont montré que la teneur en phosphore dans le dépôt de Ni-P élaboré par électro-brosse n'a relativement pas de changement appréciable. On peut dire que la diminution de la quantité de phosphore dans le dépôt peut-être probablement liée à l'appauvrissement de la solution électrolytique en ions de l'hypophosphite  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  (source de phosphore) avec le temps de déposition (l'oxydation de la lame de nickel utilisée comme anode entraîne à la libération des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en solution permettant ainsi de minimiser le manque de la solution en ions  $\text{Ni}^{2+}$  au cours de

l'électrodéposition). Kurowski et al. [48] ont montré que la teneur globale en phosphore des dépôts de Ni-P augmente initialement avec le temps de déposition et atteint après environ 1 min une valeur constante de 27 at.%.

### III.4.2-Chronocoulométrie de Ni-P

La Fig.III.22. représente les chronocoulogrammes obtenus lors de l'électrodéposition des couches minces de Ni-P déposées sur un substrat de cuivre pour  $t = 10$  min et  $t = 30$  min. On observe, à partir de l'ensemble des chronocoulogrammes, que la charge augmente avec l'augmentation du temps de déposition, cela signifie que la vitesse des réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface du substrat de cuivre à chaque instant est plus importante.

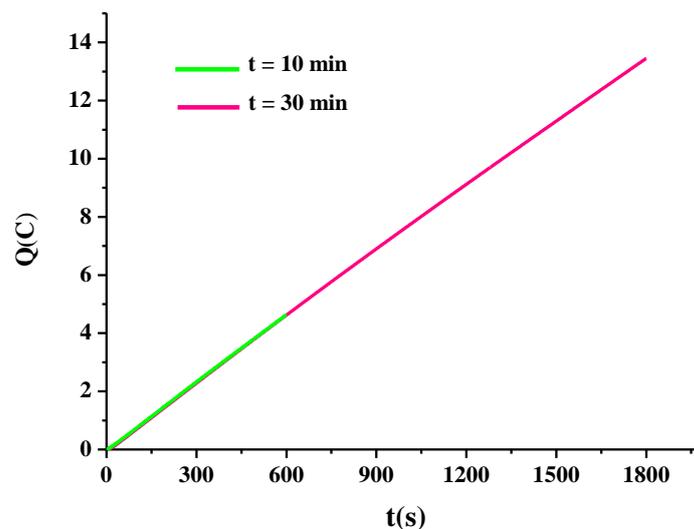


Fig.III.22: Chronocoulogrammes pour un alliage de Ni-P pour différents temps de déposition.

### III.4.3- Effet du temps de dépôt sur l'épaisseur de l'alliage électrolytique Ni-P

L'épaisseur de dépôt de l'alliage électrolytique Ni-P a été estimée à partir de la coupe transversale des images de MEB. On a constaté, à partir de Fig.III.23, que l'épaisseur de dépôt de Ni-P augmente avec l'augmentation de temps de déposition. Notre résultat est en accord avec les travaux publiés par d'autres auteurs [64, 75-81] qui ont montré que l'épaisseur de dépôt Ni-P élaboré par la réduction chimique augmente avec l'augmentation du temps de déposition. De plus, l'augmentation du temps de dépôt est économiquement peu intéressante pour des applications industrielles [64].

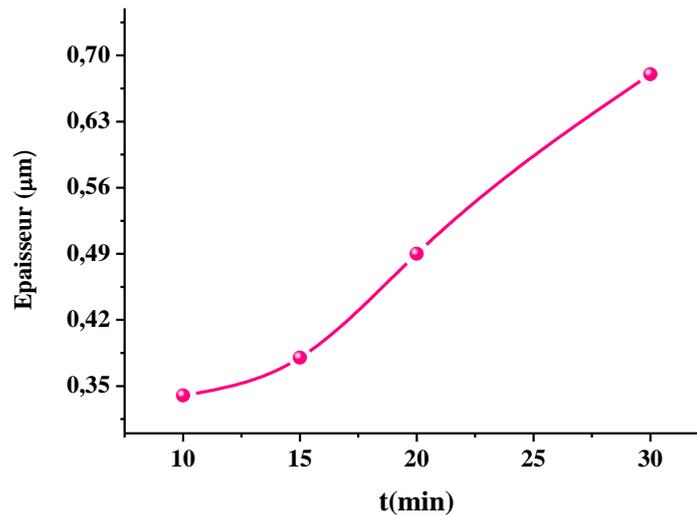


Fig. III.23 : Epaisseur des dépôts électrolytiques Ni-P pour différents temps de dépôt.

#### III.4.4- Effet du temps de dépôt sur la structure de l'alliage électrolytique Ni-P

La Fig. III.24 représente les spectres de diffraction des rayons X, réalisés sur les échantillons d'alliage Ni-P pour différents temps de dépôt.

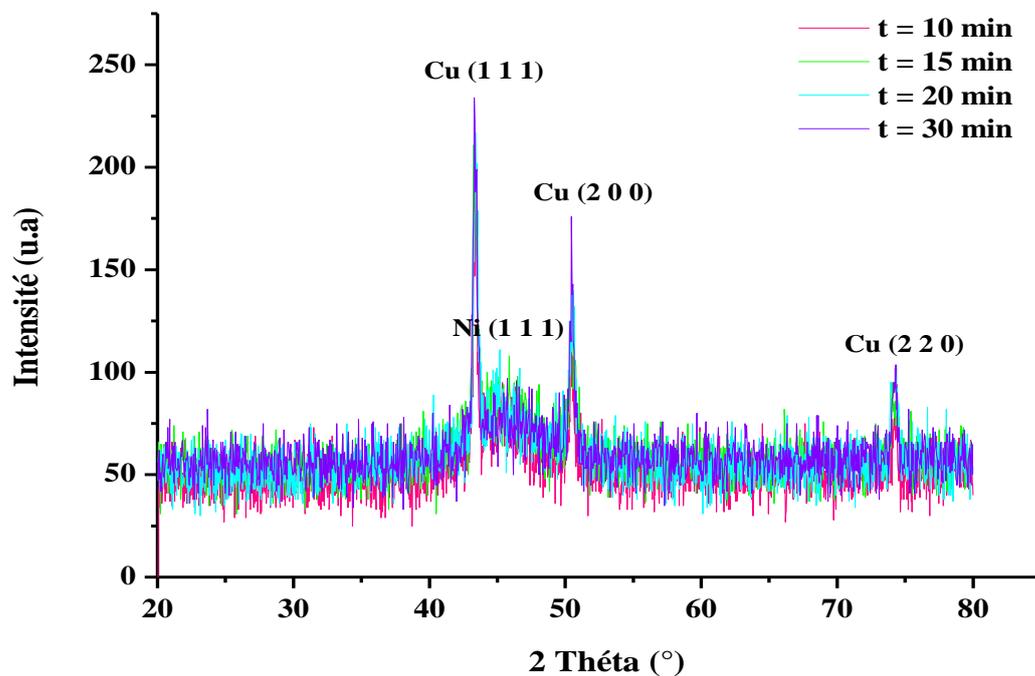


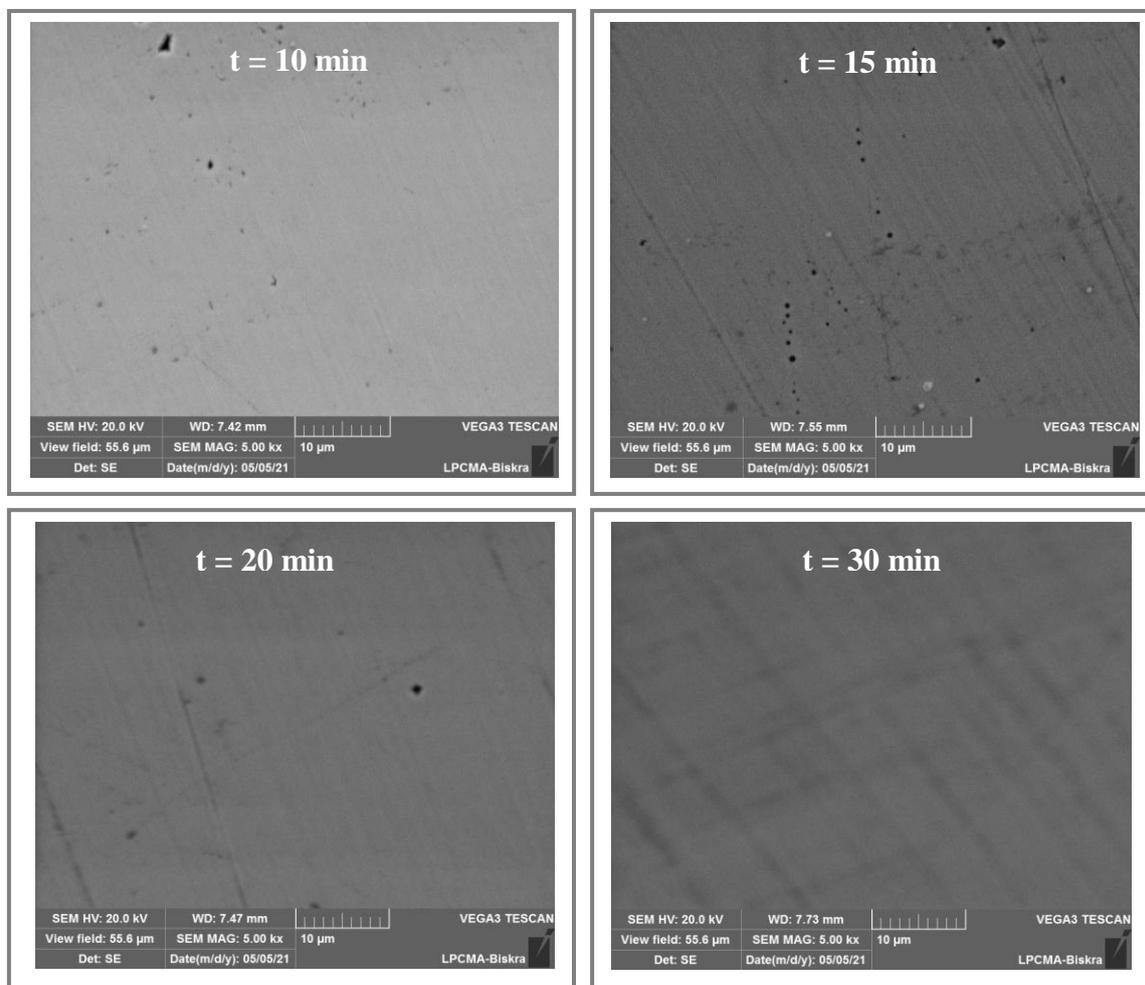
Fig. III.24 : Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-P pour différents temps de dépôt

L'ensemble des diffractogrammes montrent la présence des pics du cuivre constituant le substrat avec apparition d'un large pic autour de  $2\theta = 44,5^\circ$  correspondant au plan (111) de nickel pur de structure cubique à faces centrées. Par conséquent, la structure de l'alliage Ni-P pour les différents temps de dépôt de notre étude est amorphe, puisque le taux de

phosphore, responsable de l'amorphisation des couches, dans les dépôts pour tous les échantillons  $\geq 09$  wt.%. Selon une étude publiée dans la référence [82], la structure des couches minces de Ni-P passe de l'état microcristallin à l'état amorphe avec l'augmentation du temps de déposition, car le nickel polycristallin est formé sur les substrats en laiton aux étapes initiales de l'électrodéposition de Ni-P. Watanabe et al. [82] ont montré dans leur étude que lorsque la couche mince a atteint une certaine épaisseur, l'effet du substrat disparaît et une structure amorphe se forme.

#### III.4.5- Effet du temps de dépôt sur la morphologie de l'alliage électrolytique Ni-P

La Fig.III.25 représente les images MEB des couches minces de Ni-P obtenues pour différents temps de dépositions. On observe sur l'ensemble de ces images que les couches déposées possèdent une surface homogène, lisse, moins poreuse, non fissurée et absence totale de grains.



**Fig.III.25:** Images MEB des couches minces de Ni-P déposées à différents temps de déposition

On remarque aussi que la porosité diminue avec l'augmentation du temps de déposition. Cela signifie que le dégagement de l'hydrogène lors de l'électrodéposition devient moins important avec l'augmentation du temps de déposition. Cette diminution peut être attribuée à l'appauvrissement de la solution en ions de l'hypophosphite. Cette appauvrissement peut être probablement due à un changement de surtension de décharge de protons à l'hydrogène, ce qui induit la diminution des réactions de dégagement d'hydrogène à la surface de la cathode.

### III.5- Effet de la saccharine sur l'électrodéposition de Ni-P

La saccharine est considérée comme l'un des agents les plus utilisés dans l'électrodéposition du nickel comme un additif. Afin de voir l'effet de la saccharine sur la composition chimique, l'épaisseur, la structure, la morphologie et la porosité des couches minces électrolytiques de Ni-P, nous avons élaboré deux échantillons à base du de l'alliage Ni-P déposé par chronoampérométrie en l'absence et en présence de la saccharine à température ambiante sur un substrat de cuivre pour  $E = -0.80$  V durant 10 min et avec une concentration de 0.10 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution.

À partir de la Fig.III.26 [83], la charge négative de l'ion de saccharide réagit avec la cathode. Cependant, la délocalisation de pair d'électrons isolés de l'atome d'azote dans la liaison N-C rend N atome fractionnellement positif  $\delta^+$  et O atome fractionnellement négatif  $\delta^-$ .

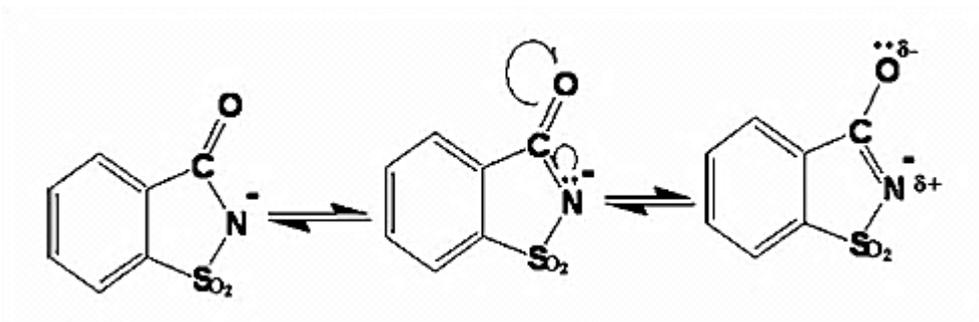


Fig.III.26 : Dissociation de la saccharine dans l'électrolyte à  $\text{pH} > 2$  et délocalisation de la charge anionique [83].

#### III.5.1- Effet de la saccharine sur la composition chimique de l'alliage Ni-P

Les tableaux III.4 et III.5 représentent l'analyse de la composition chimique des couches minces de Ni-P en l'absence et en présence de la saccharine à potentiel cathodique  $E = -0.80$  V et  $E = -0.90$  V, effectuée par EDX associée au MEB. A partir des résultats de

l'EDX, on remarque que la quantité de phosphore dans le dépôt en l'absence de saccharine est plus importante que dans le cas en présence de saccharine pour les deux potentiels cathodiques, tandis que la quantité de nickel est moins importante. Cela peut être expliqué par le fait que la saccharine empêche l'incorporation du phosphore dans le dépôt. En s'appuyant sur la Fig.III.26., on peut dire que la charge fractionnellement négative ( $\delta^-$ ) de l'atome O de saccharide adsorbée est responsable de l'empêchement de la réduction des ions de l'hypophosphite  $H_2PO_2^-$  de charge négative (Eq. 12) à la surface du substrat, ce qui conduit au ralentissement des réactions chimique entre  $PH_3$  et  $Ni^{2+}$  (Eq.11), entraînant ainsi la diminution du taux de phosphore dans le dépôt de Ni-P. Ces résultats ont été aussi rapportés dans la littérature dans le cas des travaux qui ont étudié l'effet de la saccharine sur ce type de dépôts [60, 84]. Donc, les dépôts deviennent riches en phosphore si on diminue la concentration de la saccharine dans le bain électrolytique. Kwang-Lung Lin et al. [85] ont montré que la concentration de la saccharine dans le bain électrolytique n'a pas d'effet significatif sur la teneur en phosphore dans le dépôt de Ni-P réalisé par la réduction chimique.

**Tableau III.4:** Composition des dépôts Ni-P déposés en l'absence et en présence de saccharine,  $E = -0.80V$ .

	P (wt. %)	Ni (wt. %)
En présence de saccharine	11.561	88.439
En absence de saccharine	15.127	84.873

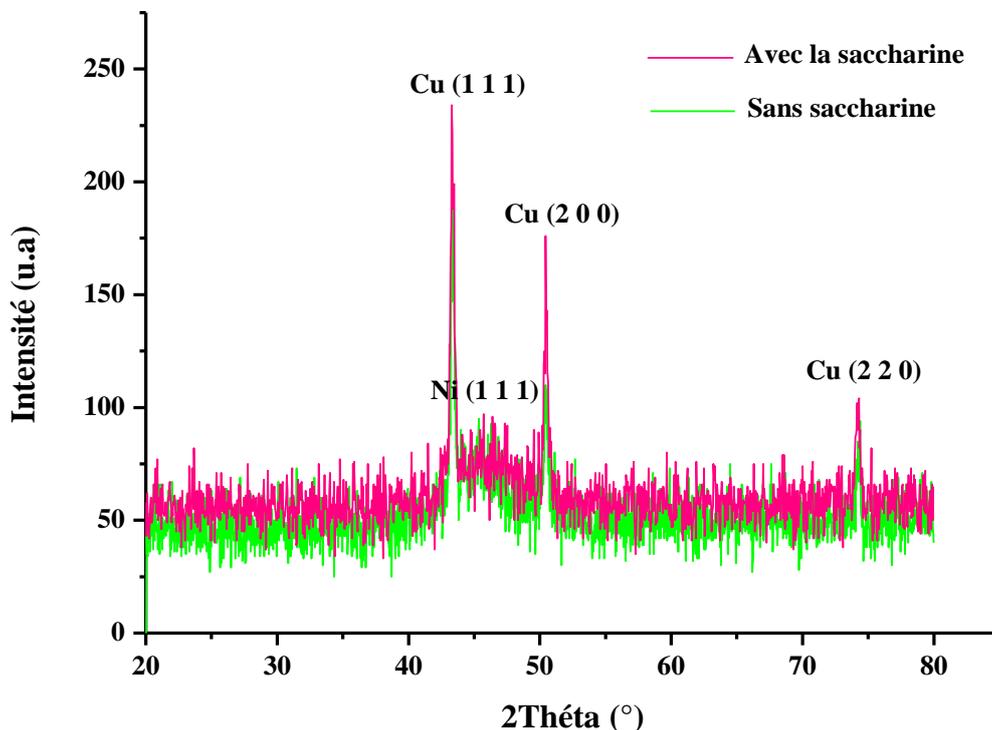
**Tableau III.5:** Composition des dépôts Ni-P déposés en l'absence et en présence de saccharine,  $E = -0.90 V$ .

	P (wt. %)	Ni (wt. %)
En présence de saccharine	09.013	90.987
En absence de saccharine	13.891	86.109

### III.5.2- Effet de la saccharine sur la structure de la couche mince de Ni-P

La Fig.III.27 représente les spectres de diffraction des rayons X, réalisé sur deux échantillons de l'alliage Ni-P en l'absence et en présence de la saccharine, pour  $E = -0.80 V$ . L'ensemble des diffractogrammes montre que les pics caractéristiques du cuivre constituant le substrat avec l'apparition d'un large pic autour de  $2\theta = 44.5^\circ$  correspondant au plan (111) de nickel pur de structure cubique à faces centrés. Cette observation montre que les couches

minces de l'alliage Ni-P ont une structure amorphe. Pour les deux échantillons avec et sans saccharine, la structure amorphe résulte de l'abondance du phosphore dans le dépôt. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la codéposition du phosphore inhibe la diffusion de nickel vers la surface du substrat et conduit au raffinage des grains de nickel jusqu'à l'amorphisation. Le travail publié dans la référence [71] montre que la matrice métallique se transforme de l'état cristallin à l'état microcristallin ou amorphe en raison de la distribution homogène du phosphore au sein de la matrice. Les résultats d'un autre travail montrent que la saccharine a la capacité d'obstruer la diffusion superficielle de nickel, ce qui conduit aussi à affiner les grains [84]. Des dépôts polyphasiques peuvent se former à cause de la présence de la saccharine dans l'électrolyte. On constate que des couches minces de Ni-P amorphes de plus faible teneur en phosphore peuvent être obtenues en présence de la saccharine dans la solution.



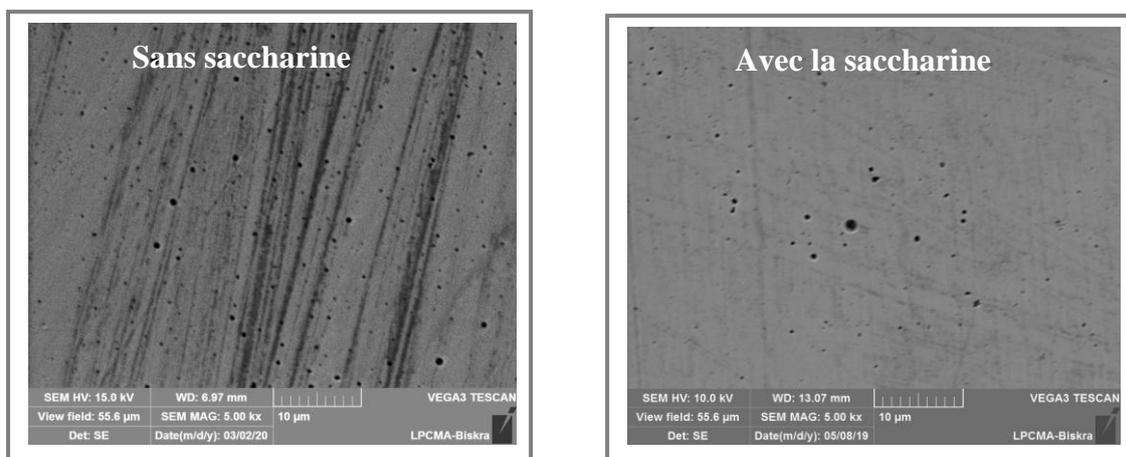
*Fig.III.27: Spectres de DRX des couches de Ni-P déposé en l'absence et en présence de saccharine.*

L'effet de la saccharine dans le bain d'électrodéposition a été expliqué dans la littérature [83]. En se basant sur la Fig.III.26 et en raison du caractère ionique transitoire, l'ion de saccharide peut commencer à entrer en compétition avec l'ion  $\text{Ni}^+$  lors de la diffusion vers la cathode. Alors, les ions de  $\text{Ni}^+$  de taille plus petite que les saccharides peuvent se déplacer plus rapidement et se déposer plus rapidement. Par conséquent, l'ion de saccharide peut

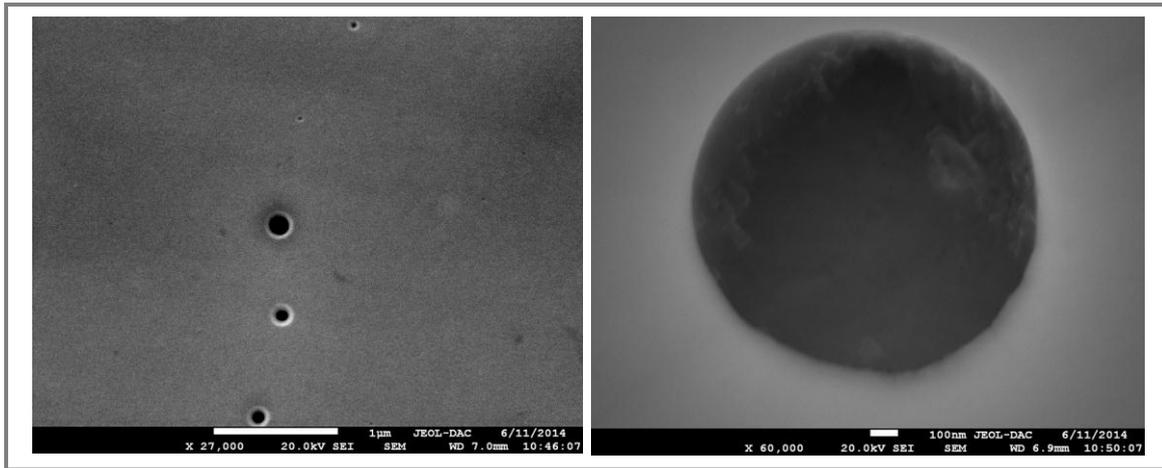
arriver au substrat après la déposition de quelques ions de nickel. Les ions de saccharides adsorbés sur le substrat bloquent les sites actifs et empêchent la croissance réduisant ainsi la taille des cristallites. De plus, la diffusion superficielle des adions est entravée par les ions saccharides adsorbés. Par conséquent, moins d'adions métalliques atteignent les sites de croissance et la formation de nouveaux noyaux est préférée. En raison de la présence d'une charge partiellement négative sur l'atome O, la position sur le substrat est préférable pour les ions  $\text{Ni}^+$  à se déposer. Cela produit de nombreuses petites cristallites en un seul endroit, créant un grain plus gros.

### III.5.3- Effet de la saccharine sur la porosité de la couche mince de Ni-P

La Fig.III.28 montre des images MEB obtenues pour deux échantillons de Ni-P élaborés avec et sans saccharine dans la solution pour  $E = -0.80 \text{ V}$ . On remarque sur ces deux images que la surface de dépôt a généralement un aspect plat, homogène, non fissurée et lisse avec absence de grains. On observe aussi la présence de pores de taille variable pour les deux échantillons. L'apparition de ces pores de façon remarquable dans le dépôt sans saccharine, signifie que le dégagement de l'hydrogène est plus important dans le cas de l'absence de saccharine, car ce dernier peut inhiber la décharge des protons  $\text{H}^+$  sur la surface de la cathode, ce qui inhibe la réaction de dégagement d'hydrogène pendant le processus de dépôt [84]. Il est également rapporté dans la littérature que la saccharine diminue la contrainte interne des revêtements Ni-P, cependant, la ségrégation du soufre dans les joints de grains peut augmenter à nouveau la contrainte interne pour les concentrations élevées [84]. Ces résultats ont été également observés dans la littérature par Jin-ku YU et al. [86] pour les couches minces de Ni-Fe.



**Fig.III.28:** Images MEB de la surface des dépôts de Ni-P déposés en l'absence et en présence de saccharine.



*Fig.III.29: Images MEB de la surface des dépôts de Ni-P déposés en l'absence de saccharine à  $E = -0.80$  V pour différents agrandissements.*

La Fig.III.29 montre une série d'images de MEB à différents agrandissement obtenues lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-P à un potentiel de dépôt  $E = -0.80$  V et sans saccharine. On remarque clairement sur ces images que la surface de dépôt de l'alliage est homogène, lisse, non fissuré, poreux et l'absence totale des grains.

Le tableau.III.6 représente l'analyse de la composition chimique dans le pore de l'alliage de Ni-P sur le cuivre sans saccharine pour  $E = -0.80$  V. On note aussi que le taux de nickel est supérieur au taux de phosphore.

*Tableau.III.6: Composition dans le pore de l'alliage Ni-P sans saccharine pour  $E = -0.80$  V.*

P (wt. %)	02.225
Ni (wt. %)	16.233
Cu (wt. %)	81.542

#### III.5.4- Effet de la saccharine sur la nucléation et la croissance

La Fig.III.30 représente les chronoampérogrammes enregistrés durant l'électrodéposition des couches minces de Ni-P pour deux échantillons de Ni-P en l'absence et en présence de la saccharine pour les potentiels cathodiques  $E = -0.80$  V et  $E = -0.90$  V. On peut noter pour les deux potentiels que la densité du courant cathodique en présence de saccharine est plus importante que le cas de où il y a absence de saccharine, ce qui montre une bonne

contribution de la saccharine à la consommation du courant cathodique. On remarque aussi que le temps d'induction est le même pour les deux cas, absence et présence de la saccharine et pour les deux potentiels cathodique, ce qui indique que la vitesse de croissance est la même, le dépôt prend le même temps pour la croissance des germes et leur recouvrement.

L'effet de l'ajoute de saccharine dans le bain électrolytique de Ni-P sur le mode de nucléation-croissance a été illustré dans la Fig.III.31. Cette dernière montre un comportement linéaire du courant cathodique en fonction de la variable  $t^2$  [44-46], ce qui indique que le processus de nucléation est instantané et d'une croissance tridimensionnelle contrôlée par la cinétique pour les deux cas, absence et présence de saccharine, ce qui signifie que la saccharine n'affecte pas le mode de nucléation-croissance de l'alliage Ni-P électrodéposé.

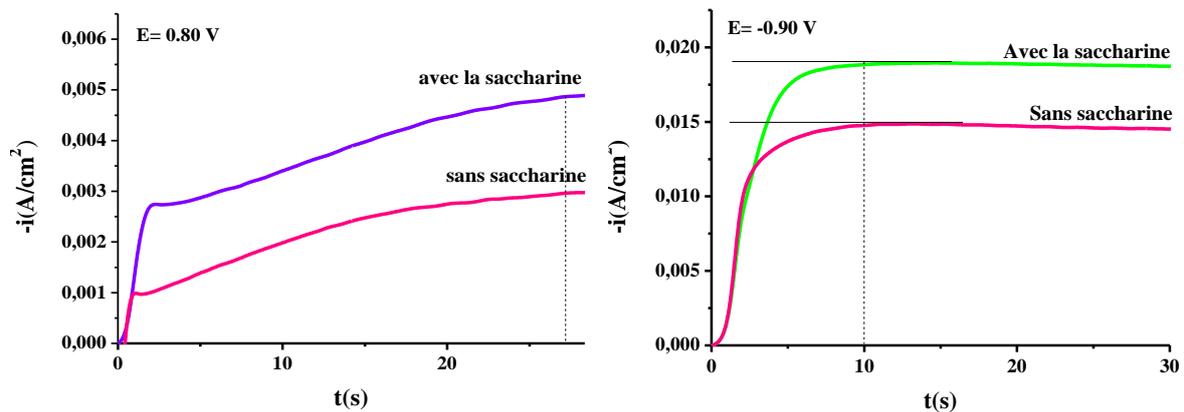


Fig.III.30: Courbes de chronoampérométrie pour un alliage de Ni-P déposé en l'absence et en présence de saccharine

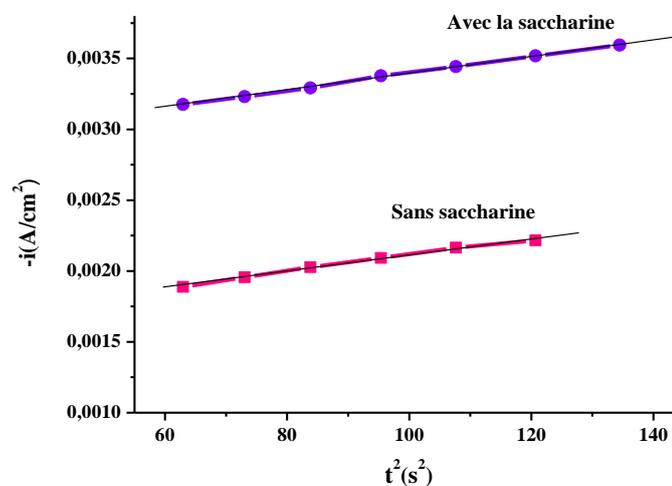


Fig.III.31 : Courbes transitoires de  $i(t) = f(t^2)$  lors de l'électrodéposition de Ni-P avec et sans saccharine pour  $E = -0.80 \text{ V}$

### III.5.5- Effet de la saccharine sur l'épaisseur de dépôt de Ni-P

Le tableau.III.7 représente l'épaisseur de deux échantillons des couches minces de l'alliage Ni-P préparé en l'absence et en présence de la saccharine dans le bain électrolytique, pour le potentiel cathodique  $E = -0.80$  V mesurée par MEB à partir de la coupe transversale des deux couches. Les résultats révèlent que l'épaisseur pour les deux échantillons de Ni-P en cas de présence et d'absence de saccharine est pratiquement le même. Cela signifie que la vitesse de déposition de la couche de Ni-P est presque la même pour les deux cas. En se basant sur ces résultats, on conclut que la présence ou l'absence de saccharine n'affecte pas l'épaisseur de dépôt de Ni-P. Bahramian et al. [84] ont montré que l'épaisseur de l'échantillon de Ni-P en cas de présence de saccharine est inférieure à celle de l'absence de saccharine.

**Tableau III.7:** Epaisseur des dépôts Ni-P déposés en l'absence et en présence de saccharine,  $E = -0.80$ V.

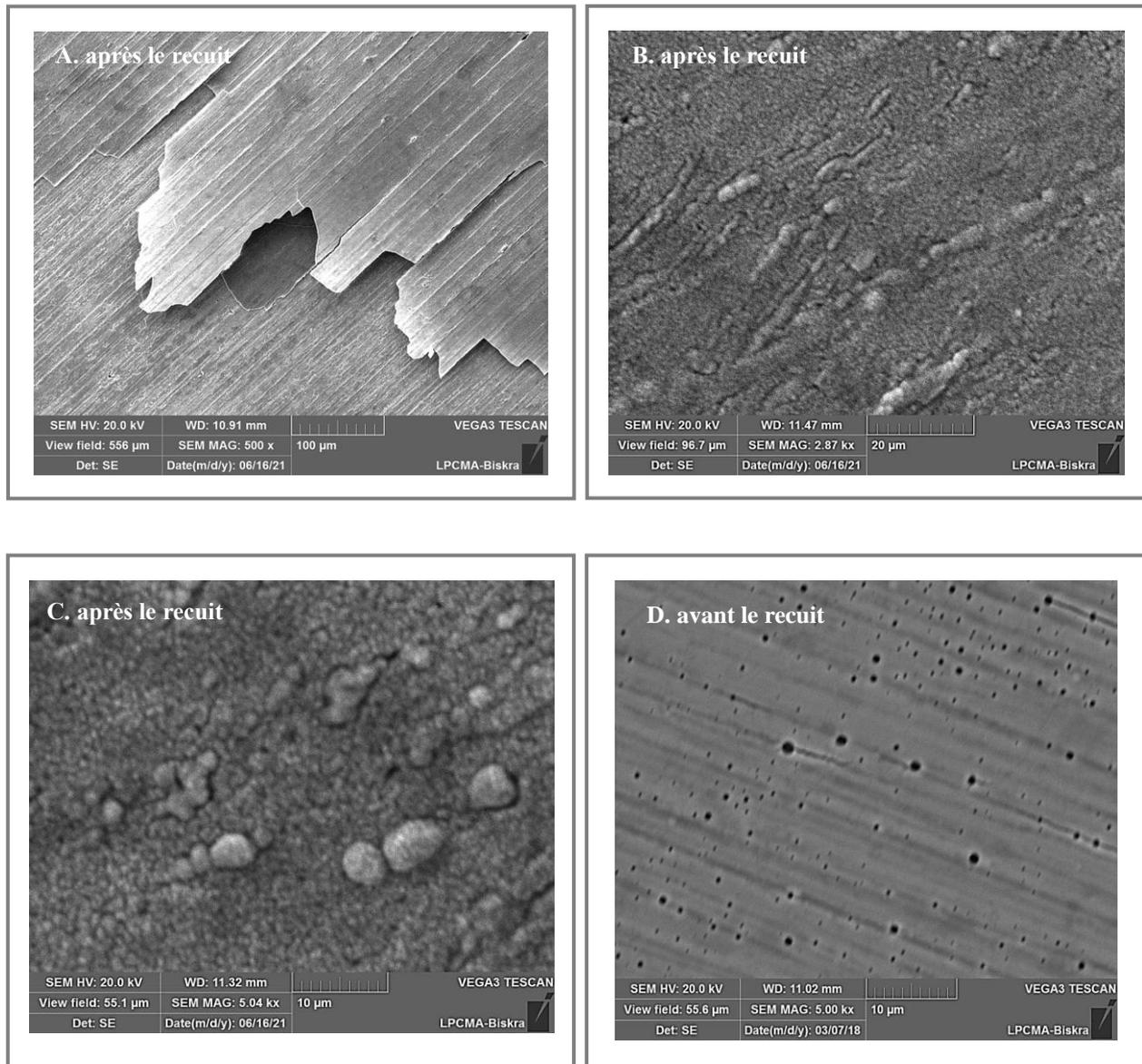
	L'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )
En présence de saccharine	0.45
En absence de saccharine	0.46

### III.6- Effet du traitement thermique (recuit) sur la morphologie de la couche Ni-P

Nous avons soumis l'échantillon obtenu pour le potentiel cathodique  $E = -0.90$  au recuit pour avoir son effet sur la porosité. Le recuit a été effectué pendant une heure à une température de  $400$  °C à l'air libre avec une vitesse de chauffe de  $13.33$  °C/min (chauffage progressif pendant 30 min jusqu'à atteindre la température  $400$  °C). Ensuite, nous avons effectué les caractérisations structurale et morphologique pour voir l'influence du recuit sur les couches minces de Ni-P.

La caractérisation morphologique des alliages électrodéposés de type Ni-P réalisé avant et après le recuit pour  $E = -0.90$  V a été effectué par microscopie électronique à balayage (MEB) et sont représentés dans la Fig.III.32. La Fig.III.32.A. représente la couche obtenu après avoir subi le recuit dont les conditions sont mentionnées ci-dessus. On constate bien que la couche est moins adhérente et a subi un décollement. Les Fig.III.32.B et III.32.C. représentent les images d'une partie adhérente après recuit à différents agrandissements. Ces images montrent une nette évolution de la morphologie de surface du dépôt où on note l'absence des fissures et la porosité a diminué de façon remarquable suite au mouvement

thermique important d'atomes de surface du nickel et du phosphore sur la surface du dépôt de Ni-P. On note aussi l'apparition des grains. Les nodules présentent une forme sphérique avec des tailles moyenne de l'ordre de  $0.75\ \mu\text{m}$  et  $1.00\ \mu\text{m}$ . Les petits nodules sont regroupés en nodules plus grands de formes et de tailles différentes de l'ordre de  $2.00\ \mu\text{m}$  et  $5.00\ \mu\text{m}$  et une distribution non homogène à la surface du dépôt. Ce comportement a été mentionné par un auteur qui a noté la disparition de fissures sur la couche mince de Ni-P électrodéposé lors du recuit à température supérieures à  $700\ ^\circ\text{C}$  [87].



**Fig.III.32:** Images MEB de la surface des couches minces de Ni-P avant et après recuit

Nos résultats	<p>étudié l'effet du potentiel sur la composition, l'épaisseur, la structure et la porosité, de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition à température ambiante sur le Cu, le bain composé de sulfate de nickel, Hypophosphite de sodium acide borique, chlorure de sodium saccharine le potentiel allant de -0.75 à -0.90 V.</p>	<p>Le taux du phosphore diminue avec l'augmentation du potentiel cathodique. La structure de l'alliage obtenu est amorphe. La porosité, l'épaisseur et la rugosité diminue avec l'augmentation du potentiel cathodique.</p>
	<p>étudié l'effet de la concentration de <math>\text{NaH}_2\text{PO}_2</math> dans la solution. sur la composition, l'épaisseur, la structure et la porosité, de l'alliage Ni-P.</p>	<p>Le taux du P diminue avec l'augmentation de la concentration de <math>\text{NaH}_2\text{PO}_2</math>. La structure de l'alliage obtenu est amorphe. La porosité, l'épaisseur et la rugosité diminue avec l'augmentation de la concentration de <math>\text{NaH}_2\text{PO}_2</math> jusqu'à atteindre le maximum pour 0.20 M, puis diminue avec l'augmentation de la concentration de <math>\text{NaH}_2\text{PO}_2</math> à 0.25 M.</p>
	<p>étudié l'effet du temps de dépôt. sur la composition, l'épaisseur, la structure de l'alliage Ni-P.</p>	<p>Le taux du P diminue avec l'augmentation du temps de dépôt. La structure de l'alliage obtenu est amorphe. l'épaisseur augmente du temps de dépôt.</p>
	<p>étudié l'effet de présence et de l'absence de saccharine. sur la composition, l'épaisseur, la structure et la porosité, de l'alliage Ni-P.</p>	<p>le taux de P et l'épaisseur de dépôt en l'absence de saccharine est plus important que dans le cas en présence de saccharine. La structure de l'alliage obtenu est amorphe.</p>
	<p>étudié l'effet de recuit pendant une heure à une température de 400 °C à l'air libre sur la porosité de l'alliage Ni-P.</p>	<p>La rugosité diminue, l'apparition des grains, les nodules présentent une forme sphérique et sont regroupés en nodules plus grands de formes et de tailles différentes et une distribution non</p>

		homogène à la surface.
Carbajal et al. [23]	étudié l'effet du potentiel sur la composition de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition à température de 60°C. Le bain composé de sulfate de nickel et de chlorure de nickel et acide phosphorique et acide phosphoreux le potentiel allant de -1.0 à -1.7 V.	ont signalé qu'avec l'augmentation du potentiel cathodique le taux de P diminue
M. Saitou et al. [55]	étudié l'effet de la densité de courant sur la composition et la porosité de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition à 50 °C sur le Cu. Le bain composé de sulfate de nickel, chlorure de nickel, carbonate de nickel acide phosphoreux basique et acide phosphorique, la densité de courant allant de 5 à 40 mA/cm <sup>2</sup>	le taux de phosphore diminue avec l'augmentation de la densité de courant tandis que la porosité augmente.
Mahalin-gam et al. [2]	étudié l'effet de la concentration de NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> sur la composition et la structure de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition à 70°C sur le Cu. Le bain composé de sulfate de nickel et de chlorure de nickel et acide phosphorique et acide phosphoreux	Le taux de P diminue avec l'augmentation de la concentration de NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> dans la solution. A des concentrations de P plus faibles on observe une structure FCC polycristalline qui se transforme en une structure amorphe.
Shibli et al. [62]	étudié l'effet de la concentration de NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> sur l'épaisseur, la porosité et la structure de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition à 90 °C. Le bain composé de sulfate de nickel, Hypophosphite de sodium et acide succinique	le taux de P et l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la concentration de NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> tandis que la porosité diminue. A des teneurs faibles en P la structure de nature cristalline, pour les teneurs moyennes en P la structure présentait un mélange de phases cristallines ou microcristallines et amorphes.

A.S. Hamdy et al. [64]	étudié l'effet du temps de dépôt sur l'épaisseur de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition à 70°C. Le bain composé de Sulfate de nickel, Hypophosphite de sodium, Citrate de sodium, Sulfate d'ammonium, Acide lactique, Acétate de plomb,	Le taux de déposition augmente avec l'augmentation du temps de dépôt.
Bahrami an et al. [84]	étudié l'effet de saccharine sur la composition, l'épaisseur, la structure et la porosité de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition à 60 °C sur le cuivre, E = -1 V, le bain composé de sulfate de nickel, chlorure de nickel, acide phosphoreux, acide borique et saccharine.	la quantité de P dans le dépôt et l'épaisseur en l'absence de saccharine est plus importante que dans le cas en présence de saccharine. la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de saccharine. la structure présentaient un mélange de phases cristallines ou microcristallines et amorphes en présence de saccharine.
A. Bai [87]	étudié l'effet de recuit sur les propriétés de l'alliage Ni-P obtenu par électrodéposition sur le cuivre.	Les pics de diffraction du Ni et du Ni <sub>3</sub> P sont apparus

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré les conditions expérimentales qui permettent de préparer des couches minces à base de l'alliage Ni-P par électrodéposition à température ambiante. Le but principal est de cerner les conditions favorables pour réaliser des couches minces amorphes exemptes de porosité, ou à la limite des couches présentant le minimum possible de pores et ce pour des applications d'anticorrosion.

Les résultats du travail expérimental présenté dans ce chapitre ont montré que :

- La porosité diminue avec la diminution du potentiel cathodique ;
- La concentration optimale en NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> dans la solution est de 0.20 M pour obtenir un dépôt de Ni-P moins poreux ;
- La porosité diminue avec l'augmentation du temps de déposition ;
- L'ajout de saccharine diminue la porosité ;

- Le recuit des échantillons contribue remarquablement à la diminution de la porosité, car la structure devienne cristalline.

**Références**

- [1] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, vol. I, Academic Press, New York, (1963).
- [2] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, Hosun Moon, Yong Deak Kim, *Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films*, *Materials Characterization* 58 (2007) 800-804.
- [3] A.P. Ordine, S.L. Díaz, I.C.P. Margarit, O.E. Barcia, O.R. Mattos, *Electrochemical study on Ni-P electrodeposition*, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1480-1486.
- [4] I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart, *Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes*, *J. Electroanal. Chem.* 119 (1981) 61-71.
- [5] F. Chassaing, M. Jousselein, R. Wiart, *The kinetics of nickel electrodeposition inhibition by adsorbed hydrogen and anions*, *J. Electroanal. Chem.* 157 (1983) 75-88.
- [6] R. Wiart, *Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy*, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1587-1593.
- [7] M. holm, T.J. O'keefe, *Evaluation of nickel deposition by electrochemical impedance spectroscopy*, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 1125-1132.
- [8] C.E. Dávalos, J.R. López, H. Ruiz, Alia Méndez, R. Antaño-López, G. Trejo, *Study of the Role of Boric Acid During the Electrochemical Deposition of Ni in a Sulfamate Bath*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 9785-9800.
- [9] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, J. Wiley & Sons, Inc. second edition (2006).
- [10] R. Orinakova, A. Turonova, D. Kladekova, M. Galova, R.M. Smith, *Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel based alloys*, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 957-972.
- [11] A. Godon, *Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtement électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique*, thèse de doctorat, université de la Rochelle (2010).
- [12] C. Hu, C. Lv, S. Liu, Y. Shi, J. Song, Z. Zhang, J. Cai, A. Watanabe, *Nickel Phosphide Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction*, *Catalysts* 10 188 (2020) 1-32.
- [13] N. Amokrane, *étude de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène forme par voie électrochimique sur différents métaux*, thèse de doctorat, université pierre et marie curie (2007).

- [14] W.S. Zhang, X.W. Zhang, H.Q. Li, The maximum hydrogen (deuterium) loading ratio in the Pd[H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O)] electrochemical system, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 434 (1997) 31-36.
- [15] T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, Y. Fukumoto, C. Iwakura, Electrodeposition of Ni-P alloys from Ni-citrate bath, *Electrochim Acta* 42 (1997) 115-118.
- [16] Y.E. Sknar, O.O. Savchuk, I.V. Sknar, F.I. Danilov, Electrolytic Codeposition of Nickel and Phosphorus from Methanesulfonate Electrolyte, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 54 (2018) 125-130.
- [17] R. Abdel-Karim, *Electrochemical Fabrication of Nanostructures*, Handbook of Nanoelectrochemistry Springer International Publishing Switzerland (2015).
- [18] R.L. Zeller, U. Landau, Electrodeposition of Ni-P Amorphous Alloys: Observations Supporting the Indirect Mechanism of Phosphorus Incorporation, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3464.
- [19] T.M. Harris, Q.D. Dang, The Mechanism of Phosphorus Incorporation during the Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 81.
- [20] J. Crousier, Z. Hanane, J.P. Crousier, A cyclic voltammetry study of the NiP electrodeposition, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 261.
- [21] J. Crousier, Z. Hanane, J-P. Crousier, Electrodeposition of NiP amorphous alloys. A multilayer structure, *Thin Solid Films* 248 (1994) 51.
- [22] Y. Zeng, S. Zhou, In situ surface Raman study of the phosphorus incorporation mechanism during electrodeposition of Ni-P alloys, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 469 (1999) 79-83.
- [23] J.L. Carbajal, R.E. White, Electrochemical production and corrosion testing of amorphous Ni-P, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2952-2957.
- [24] M. Saitou, Y. Okudaira, W. Oshikawa, Amorphous Structures and Kinetics of Phosphorous Incorporation in Electrodeposited Ni-P Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C140-C143.
- [25] X. Zhou, Y. Shen, H. Jin, Y. Zheng, Microstructure and depositional mechanism of NiP coatings with nano-ceria particles by pulse electrodeposition, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 (2012) 1981-1988.
- [26] C.S. Lin, C.Y. Lee, F.J. Chen, C.T. Chien, P.L. Lin, W.C. Chung, Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloy from Sulfamate Baths with Improved Current Efficiency, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) C387-C392.

- [27] L. Mentar, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, thèse de doctorat, université Sétif (2013).
- [28] Y. El Kaissi, M. Allam, A. Koulou, M. Galai, M. Ebn Touhami, Influence of Sodium Acetate on Electroless Ni-P Deposits and Effect of Heat Treatment on Corrosion Behavior, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering 11 2 (2017) 162-167.
- [29] M. Benaïcha, Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico-chimique et électrique, thèse de doctorat, université Sétif (2010).
- [30] R. Orináková, L. Trnková, M. Gálová, M. Šupicová, Application of elimination voltammetry in the study of electroplating processes on the graphite electrode, Electrochimica Acta 49 (2004) 3587-3594.
- [31] K. Daïdeche, A. Azizi, Electrodeposition of tin oxide thin film from nitric acid solution : the role of pH, J. Mater Sci : Mater Electron 28 (2017) 8051-8060.
- [32] A. Brenner, D.E. Coucht, E.K. Williams, Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt, Research Paper RP2061 44 (1950) 109-122.
- [33] Y.J. Zhou, Z.H. Huang, T.T. Nguyen, Rapid electrolytic deposition of diamond turnable nickel phosphorus alloy coating. Nguyen Surface & Coatings Technology 320 (2017) 23-27.
- [34] K.H. Hou, M.C. Jeng, M.D. Ger, A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated, Wear 262 (2007) 833-844.
- [35] W. T. Tsai, S. T. Chung, Electrodeposition of high phosphorus Ni-P alloys in emulsified supercritical CO<sub>2</sub> baths, J. of Supercritical Fluids 95 (2014) 292-297.
- [36] A. M. Pillai, A. Rajendra, A. K. Sharma, Electrodeposition nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating : an in-depth study of its preparation, properties, and structural transition, J. Coat. Technol. Res. 9 (2012) 785-797.
- [37] S. Risquez, M. Woytasik, H. Cai, H. Philippe, F. Bayle, E. Lefeuvre, J. Moulin, Micromolding of Ni-P with Reduced Ferromagnetic Properties for 3D MEMS, Electrochem. Soc. 164 (2017) B3096-B3100.
- [38] S. Afroukhteh, C. Dehghanian, M. Emamy, Preparation of the Ni-P composite coating co-deposited by nano TiC particles and evaluation of its corrosion property, Applied Surface Science 258 (2012) 2597-2601.

- [39] C.B. Ma, F.H. Cao, Z. Zhang, J. Q. Zhang, Electrodeposition of amorphous Ni-P alloy coatings onto Nd-Fe-B permanent magnet substrates, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2251-2256.
- [40] Z. Fekih, Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, thèse de doctorat, université Tlemcen (2013).
- [41] A.V. Kosov, O.V. Grishenkova, O.L. Semerikova, V.A. Isaev, Y.P. Zaikov, On the theory of cyclic voltammetry for multiple nucleation and growth: Scan rate influence, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 883 (2021) 1-8.
- [42] V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, Y.P. Zaikov, On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818 (2018) 265-269.
- [43] K.I.B. Eguiluz, C.S. Barin, Estudo da eletrocristalização de Ni e Ni-P sobre ultramicroeletrodo de platina, *Quim. Nova*, 31 (2008) 1150-1155.
- [44] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Studies of Nickel Electrocrystallization on Platinum Ultramicroelectrodes, *J. Braz. Chem. Soc.* 8 (1997) 71-76.
- [45] M.Y.abyaneh. Calculation of overlap for nucleation and three-dimensional growth of centres, *Electrochimica Acta* 27 (1982) 1329-1334.
- [46] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth : An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH, (1996).
- [47] H. Medouer, C. Benyekken, S. Messaadi. Chronoamperometry Study of the Electrodeposited Ni<sub>100-x</sub>P<sub>x</sub> Alloy Thin Films *Key Engineering Materials*, 605 (2014) 661-664.
- [48] A. Kurowski, J.W. Schultze, G. Staikov, Initial stages of Ni-P electrodeposition: growth morphology and composition of deposits, *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 565-569.
- [49] M. Daamouche, Etude magnétique et structurale des alliages électrolytiques de type Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>, thèse de doctorat, université Batna (2017).
- [50] C.S. Lin, C.Y. Lee, F.J. Chen, W.C. Li, Structural Evolution and Internal Stress of Nickel-Phosphorus Electrodeposits, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005) C370-C375.
- [51] S-T. Chung, Y.C. Chuang, S.Y. Chiu, W.T. Tsai, Effect of H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> concentration on the electrodeposition of nanocrystalline Ni-P deposited in an emulsified supercritical CO<sub>2</sub> bath, *Electrochimica Acta* 58 (2011) 571-577.

- [52] C. Benyekken, A. Benhaya, F. Djeflal, M. Chahdi, Impact of Cathodic Potential on the Growth Mechanisms and Morphology of Ni-P Alloys Using Electrodeposition Technique, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* 23 1 (2021) 52-63
- [53] I. Baskaran, T.S.N.S. Narayanan, A. Stephen, Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 117-126.
- [54] L.N. Mendome, Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats de dépôt : étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, Thèse De Doctorat, Université De Reims Champagne-Ardenne (2007).
- [55] O.V. Dolgikhz, Y.G. Kravtsova, N.V. Sotskaya, The Effect of Composition of Electrodeposited Ni-P Alloys on the Hydrogen Evolution Rate, *Russian Journal of Electrochemistry* 46 ( 2010) 918-924.
- [56] M. Saitou, Y. Okudaira, Macro Internal Structures of Porous Ni-P Films Electrodeposited under Galvanostatic Conditions, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) C674-C679.
- [57] M.H. Seo, J.S. Kim, W.S. Hwang, D.J. Kim, S.S. Hwang, B.S. Chun, Characteristics of Ni-P alloy electrodeposited from a sulfamate bath, *Surface and Coatings Technology*, 176 (2004) 135-140.
- [58] T. Burchardt, Hydrogen evolution on NiP<sub>x</sub> alloys: the influence of sorbed Hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 1193-1198.
- [59] T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004).
- [60] F. Zhaoeng, Electrodeposition of amorphous Ni-P alloy coatings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 7 3 (1997) 148-151.
- [61] O. Savchuk, Y. Sknar, I. Sknar, A. Cheremysionova, Ya. Kozlov, Examining the effect of electrosynthesis conditions on the Ni-P alloy compositiono, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* ISSN 1729-3774 88 (2017) 41-46.
- [62] S.M.A. Shibli, V.S. Dilimon, Effect of phosphorous content and TiO<sub>2</sub>-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1694 -1700.
- [63] A.M. Fundo, L.M. Abrantes, The electrocatalytic behaviour of electroless Ni-P alloys, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007) 63-79.

- [64] A.S. Hamdy, M.A. Shoeib, H.Hady, O.F. Abdel Salam, Electroless deposition of ternary Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite on steel, *J Appl Electrochem* 38 (2008) 385-394.
- [65] L. Li, M. An, Electroless nickel-phosphorus plating on SiC<sub>p</sub>/Al composite from acid bath with nickel activation, *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 85-91.
- [66] X. Haowen, Z. Bangwei, Effects of preparation technology on the structure and amorphous forming region for electroless Ni-P alloys, *Journal of Materials Processing Technology* 124 (2002) 8-13.
- [67] A. EL Haloui, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, Investigation of acidity and composition of the bath deposition in electroless Ni-P alloys with ammonium acetate as accelerator in acidic medium. *The International Journal of Multi-disciplinary Sciences - ISSN: 2421-9606* 1-17 (2017) 78-92.
- [68] J. Yu, S. Zhai, M. Yu, H. Luo, Q. Qiao, J. Zhao, Z. Xu, K. Matsugi, Effects of sodium hypophosphite on the behaviors of electrodeposited NiWP alloy coatings, *Journal of Materials Engineering and Performance* 26 (2017) 3915-3920.
- [69] Y.C. Lin, J.G. Duh, B.S. Chiou, Wettability of Electroplated Ni-P in Under Bump Metallurgy with Sn-Ag-Cu Solder, *Journal of Electronic materials*, 35 1 (2006) 7-14.
- [70] H.F. Zhao, W.Z. Tang, C.M. Li, G.C. Chen, F.X. Lu, Y.H. Cai, H. Guo, R.Q. Zhang, P. W. Zhang, Thermal conductive properties of Ni-P electroless plated SiC<sub>p</sub>/Al composite electronic packaging material, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2540-2544.
- [71] C.C. Hu, A. Bai, Influences of the phosphorus content on physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 215-225.
- [72] C-H. Hsu, S-C. Chiu, Y-H. Shih, Effects of Thickness of Electroless Ni-P Deposit on Corrosion Fatigue Damage of 7075-T6 under Salt Spray Atmosphere, *Materials Transactions* 45 (2004) 3201-3208.
- [73] J.Y. Song, J. Yu, Residual stress measurements in electroless plated Ni-P films, *Thin Solid Films* 415 (2002) 167-172.
- [74] H.A. Sorkhabi, S.H. Rafizadeh, Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, *Surface and Coatings Technology* 176 (2004) 318-326.
- [75] L. Zhiming, Q. Shiqiang, W. Wei, S. Hongwei, L. Hesun, High-temperature tribological properties of Ni-P alloy coatings deposited by electro-brush plating, *Rare metals* 30 (2011) 669-675.

- [76] G. Stremmsdoerfer, H. Omidvar, P. Rouxa, Y. Measc, R. Ortega-Borges, Deposition of thin films of Ni-P and Ni-B-P by dynamic chemical plating, *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 391-397.
- [77] W.X. Zhang, J.G. He, Z.H. Jiang, Q. Jiang, J.S. Lian, Electroless Ni-P layer with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4594-4600.
- [78] K.Z. Madar, S.M.M. Vaghefi, The effect of thermochemical treatment on the structure and hardness of electroless Ni-P coated low alloy steel, *Surface and Coatings Technology* 182 (2004) 65-71.
- [79] M. Czagany, P. Baumli, Effect of pH on the characteristics of electroless Ni-P coatings, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* (2017).
- [80] W.L. Liu, S.H. Hsieh, T.K. Tsai, W.J. Chen, S.S. Wu, Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon *Thin Solid Films* 510 (2006) 102-106.
- [81] Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal, Effect of electroless process parameters for nickel-phosphorous coatings on carbon fibres, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 57 (2010) 173-179.
- [82] X. Yuan, D. Sun, Z. Hua, L. Wang, Initial electrodeposition behavior of amorphous Ni-P alloys, *Advanced Materials Research* 154-155 (2011) 535-539.
- [83] A.C. Mishra, A.K. Thakur, V. Srinivas, Effect of deposition parameters on microstructure of electrodeposited nickel thin films, *J Mater Sci* 44 (2009) 3520-3527.
- [84] A. Bahramian, M. Eyraud, F. Vacandio, P. Knauth, Improving the corrosion properties of amorphous Ni-P thin films using different additives, *Surface & Coatings Technology* 345 (2018) 40-52.
- [85] K-L. Lin, Y.L. Chang, C.C. Huang, F.I. Li, J.C. Hsu, microstructure evolution of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits on Cu in the presence of additives, *Applied surface science* 181 (2001) 166-172.
- [86] J-k. Yu, M-z. Wang, Q. Li, J. Yang, L. Liu, Effects of saccharin on microstructure and property of electro-deposited Ni-Fe alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 805-809.
- [87] A. Bai, C.C. Hu, Effects of annealing temperatures on the physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits, *Materials Chemistry and Physics* 79 (2003) 49-57.

# **Conclusion générale**

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et caractérisations des couches minces à base de l'alliage Ni-P déposées par la technique d'électrodéposition sur des substrats en cuivre à température ambiante. L'objectif principal de ce travail est de rechercher les conditions expérimentales d'élaboration les plus adéquates pour obtenir des dépôts de bon adhérence et moins poreux.

L'étude menée, dans un premier temps, par la technique voltammétrie cyclique a révélé que c'est bien le mécanisme indirect qui est mis en jeu dans l'électrodéposition de l'alliage Ni-P.

Ensuite, nous avons utilisé la technique chronoampérométrie pour réaliser les couches minces de Ni-P, ce qui nous a permis de mettre en évidence l'effet de certains paramètres physico-chimiques de l'électrodéposition sur les différentes propriétés de l'alliage Ni-P.

- Effet du potentiel cathodique : Dans la gamme du potentiel cathodique explorée dans ce travail nous avons montré que le processus de nucléation de l'alliage Ni-P est instantanée et d'une croissance tridimensionnelle contrôlée par la cinétique. L'analyse EDX réalisé à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) révèle que l'augmentation du potentiel cathodique appliqué conduit à la diminution du taux du phosphore. Quant à l'étude par diffraction de RX, les spectres obtenus, pour différents potentiels cathodiques, montrent que la structure de l'alliage obtenu est amorphe. Les images obtenues par MEB et AFM présentent un aspect lisse avec absence de grains et la porosité des couches déposées, qui résulte de l'évolution d'hydrogène, augmente avec l'augmentation du potentiel cathodique. Il en est de même pour l'épaisseur des dépôts alors que la rugosité diminue avec l'augmentation du potentiel cathodique

- Effet de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution : Les résultats obtenus montrent que le processus de nucléation de l'alliage Ni-P est instantanée et d'une croissance tridimensionnelle contrôlée par la cinétique pour les différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Le taux du phosphore et l'épaisseur augmentent avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  jusqu'à atteindre le max (pour 0.20 M) puis diminue (pour 0.25 M). Les spectres DRX obtenus montrent une structure amorphe pour les différentes concentrations de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Les images MEB et AFM présentent un aspect lisse avec absence de grains et la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  jusqu'à la

concentration 0.20 M, puis elle tend à augmenter. Quant à la rugosité, elle diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (de 0.10 M à 0.20 M).

- Effet du temps de déposition : Nous avons montré que l'augmentation du temps de dépôt augmente l'épaisseur de la couche déposée, tandis que le taux de phosphore et la porosité subissent une diminution. Les spectres DRX obtenus montrent une structure amorphe pour les différents temps de dépôt. Les images de MEB présentent un aspect lisse avec absence de grains,
- Effet de la saccharine : L'ajout de la saccharine dans les bains n'affecte pas le mode de nucléation et croissance de l'alliage Ni-P électrodéposé. L'analyse EDX montre que la quantité de phosphore dans la couche déposée en l'absence de saccharine est plus importante que dans le cas en présence de saccharine. L'étude structurale a montré que les dépôts préparés en présence de saccharine tous comme celui préparé en leur absence ont une structure amorphe. Du point de vue morphologique, l'ajout de saccharine dans les bains de dépositions diminue la porosité de la couche. La présence ou l'absence de saccharine n'affecte pas sur l'épaisseur de dépôt de l'alliage Ni-P
- Effet du traitement thermique à 400 °C : On observe un dépôt moins adhérent, l'absence des fissures et que la porosité a diminué de façon remarquable. On note aussi l'apparition des grains.

Pour les mesures de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes, il est à noter qu'elles ne sont pas accessibles du fait que le substrat de cuivre est conducteur.

On peut conclure, au terme de cette étude, que les conditions optimales pour obtenir un dépôt adhérent et moins poreux sont comme suit :

Le potentiel cathodique  $E = -0.75$  V, la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution  $C = 0.20$  M, le temps de déposition  $t = 30$  min, l'ajoute de saccharine dans le bain de  $C = 0.05$  M.

Quant aux perspectives, il est souhaitable de poursuivre ce travail par l'étude de l'influence des paramètres précédents sur la corrosion des couches minces réalisées et déduire l'effet des traitements thermiques sur les propriétés des couches minces Ni-P.

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du potentiel cathodique, du temps de dépôt, de la concentration de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dans la solution et l'effet de présence et d'absence de la saccharine sur les caractéristiques des couches minces à base de l'alliage Ni-P déposées par la technique d'électrodéposition sur des substrats en cuivre à température ambiante. Le but de cette étude est de déterminer les conditions expérimentales dans lesquelles nous obtenons des couches minces adhérentes, moins poreuses et de structure amorphe pour des applications comme revêtement anticorrosion. L'étude par la technique de voltamétries cyclique indique que c'est le mécanisme indirect qui est mis en jeu dans l'électrodéposition de Ni-P. L'exploitation des chronoampérogrammes indique que le processus de nucléation est instantané et d'une croissance tridimensionnelle contrôlée par la cinétique. La diffraction de rayons X montre que la structure de l'alliage Ni-P est amorphe pour toutes les conditions opératoires explorées. La composition chimique, l'épaisseur et la porosité des dépôts varient avec les conditions opératoires. Il est également montré qu'un recuit sous atmosphère occasionne des modifications importantes dans la morphologie des dépôts et permet de minimiser la porosité.

**Mots clés :** couche mince Ni-P, alliage amorphe, électrodéposition, nucléation-croissance, morphologie, porosité.

## Abstract

In this work, we were interested in studying the influence of the cathodic potential, the deposition time, the concentration of  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  in the solution and the effect of the presence and absence of saccharin on the characteristics of thin layers based on the Ni-P alloy deposited by the electrodeposition technique on copper substrates at room temperature. The aim of this study is to determine the experimental conditions under which we obtain adherent, less porous and amorphous structure thin films for applications as anticorrosion coating. The study by the technique of cyclic voltammetry indicates that it is the indirect mechanism which is involved in the electrodeposition of Ni-P. The exploitation of the chronoamperograms indicates that the nucleation process is instantaneous and of a three-dimensional growth controlled by the kinetics. X-ray diffraction shows that the structure of the Ni-P alloy is amorphous for all the operating conditions explored. The chemical composition, thickness and porosity of the deposits vary with the operating conditions. It is also shown that annealing under atmosphere causes significant modifications in the morphology of the deposits and makes it possible to minimize the porosity.

**Keywords:** Ni-P thin layer, amorphous alloy, electrodeposition, nucleation-growth, morphology, porosity.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الكمون الكاثودي وزمن الترسيب وتركيز  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  في المحلول وتأثير وجود السكرين وغيابه على خصائص رقائق سبيكة Ni-P التي ترسب بتقنية الترسيب الكهربائي على ركائز نحاسية في درجة حرارة الغرفة. قمنا أيضا بتحديد الظروف التجريبية التي نحصل من خلالها على رقائق ملتصقة وأقل مسامية وذات بنية غير متبلورة لاستعمالها كطلاء مضاد للتآكل. تشير الدراسة بتقنية الفولتميتر الدوري إلى أن الآلية غير المباشرة هي التي تساهم في الترسيب الكهربائي لرقائق Ni-P. يشير تحليل منحنيات التيار الانتقالي إلى أن عملية التنوي هي لحظية ونموها ثلاثي الأبعاد تتحكم فيه الحركية. يظهر حيود الأشعة السينية أن بنية سبيكة Ni-P غير متبلورة في جميع شروط العمل. يختلف التركيب الكيميائي وسمك ومسامية الرقائق باختلاف الشروط التجريبية. يتضح أيضًا أن المعالجة الحرارية في الهواء الطلق بسبب تعديلات كبيرة في مورفولوجيا سطح الرقائق و يعمل على تقليل المسامية.

**الكلمات المفتاحية:** رقائق سبيكة Ni-P ، البنية غير المتبلورة ، الترسيب الكهربائي ، إنشاء- نمو ، مورفولوجيا، المسامية.