

Acta Cryst. (1966). **21**, 1001

Sur la phase hexagonale du nickel. Par C. BONNELLE et F. VERGAND, *Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Paris, France*

(Reçu le 28 juillet 1966)

Dans une précédente publication, nous avons signalé la formation d'une phase hexagonale au cours du chauffage, dans une atmosphère résiduelle d'air à 10^{-5} mmHg, de couches minces de nickel obtenues par évaporation thermique (Bonnelle & Vergand-Jacquot, 1961). Rappelons que les paramètres de cette phase, déterminées par diffraction électronique, sont $a = 2,62 \pm 0,01$, $c = 4,31 \pm 0,02$ Å; ils correspondent à une distance interatomique de 2,62 Å, donc supérieure à celle du nickel massif cubique à faces centrées, égale à 2,50 Å. Cette phase hexagonale apparaît à une température qui varie de 220 à 440°C suivant la vitesse de chauffage; si l'on poursuit l'élévation de température, elle disparaît très rapidement à partir de 450° environ. Par contre, elle demeure stable jusqu'à la température ordinaire si l'on arrête le chauffage avant sa disparition.

Comme l'ont fait remarquer Trillat, Terao & Tertian (1961), il existe une analogie structurale entre la phase que nous avons observée et le carbure de nickel Ni_3C . Celui-ci, obtenu par Nagakura (1957, 1958) après une carburation de 4 à 40 heures dans l'oxyde de carbone entre 250 et 500°C, cristallise suivant une structure hexagonale de paramètres $a = 2,628$, $c = 4,306$ Å et présente des anneaux supplémentaires de distances réticulaires 3,358 et 2,480 Å. La phase hexagonale que nous observons s'accompagne aussi parfois d'anneaux dus à des distances réticulaires de 3,36 et 2,51 Å dont l'intensité, très faible, varie d'une expérience à l'autre.

Il paraissait intéressant de préciser les conditions expérimentales de formation de cette phase hexagonale. Pour cela, nous avons fait varier la vitesse de chauffage des échantillons, leur épaisseur et les conditions de leur préparation: nature du support, atmosphère résiduelle et vitesse de condensation. Nous rapporterons brièvement ici les résultats obtenus, l'exposé détaillé des expériences faisant l'objet de publications séparées (Vergand, 1964, 1966).

Considérons tout d'abord l'évolution du diagramme de diffraction au cours du traitement thermique (Fig. 1): partant d'un échantillon c.f.c. polycristallin dont les grains sont de l'ordre de 100 Å, un chauffage de 30°/minute dans l'enceinte du diffracteur produit, vers 370°C, une brusque dilatation de la maille du nickel, correspondant à un accroissement de paramètre, variable de 0 à 0,06 Å, nettement supérieur à celui qui serait dû à la dilatation thermique du nickel massif dans cette gamme de températures. Les anneaux fins de l'arrangement hexagonal apparaissent alors et leur intensité atteint rapidement une valeur maximale. La proportion de la phase hexagonale dans l'échantillon est généralement de 30 à 50 %, mais elle peut atteindre 100 % d'après les diagrammes. Si l'on poursuit le chauffage, la dilatation anormale de la phase cubique initiale diminue progressivement jusqu'à ce que le paramètre soit de nouveau celui du métal massif à la température d'observation. Dès l'apparition de la phase hexagonale, les anneaux de la phase c.f.c. deviennent plus fins, ce qui correspond à une croissance de la taille moyenne des grains de l'échantillon; celle-ci atteint 5000 Å au moment de la disparition de la phase hexagonale. Les cristaux de structure hexagonale ont, eux-mêmes, une taille d'environ 5000 Å dès leur formation.

De l'examen des résultats décrits ci-dessus et de ceux obtenus en faisant varier les conditions expérimentales de préparation des couches, il ressort que l'apparition de la

phase hexagonale est étroitement liée à la recristallisation et aux paramètres qui déterminent la taille des grains avant le traitement thermique; elle coïncide avec la croissance rapide de certains cristaux et ne peut être attribuée simplement à une contamination pendant le chauffage. Ainsi, elle n'apparaît pas pour des échantillons d'épaisseur inférieure à 100 Å environ.

L'atmosphère résiduelle dans un évaporateur classique étant constituée principalement d'hydrocarbures, on peut s'attendre à ce que des atomes de carbone se condensent dans le réseau cristallin du nickel au cours de l'évaporation. Mais nous avons observé une proportion importante de phase hexagonale lorsque le nombre d'atomes de carbone est de l'ordre de 1 % du nombre d'atomes de nickel, à condition que la taille des grains soit inférieure à 200 Å. Cette phase ne peut donc pas être attribuée à un composé chimique défini, tel que Ni_3C , malgré l'analogie structurale mentionnée plus haut.

Lors d'une croissance rapide de cristaux de nickel par bombardement neutronique, Teodorescu & Glodeanu (1960) ont observé une phase analogue à celle décrite ici. Tout récemment, Heminger & Weik (1965) l'ont aussi signalée. Par ailleurs, Wright & Godard (1965) ont obtenu des films monocristallins de nickel de l'ordre de 500 Å d'épaisseur, de structure hexagonale pure, par dépôt électrolytique à la température ordinaire, sur la face (100) d'un cristal de cobalt hexagonal. Les constantes réticulaires en sont $a = 2,50$, $c = 3,98$ Å. Elles correspondent à la distance interatomique du nickel massif c.f.c. qui est égale, aux erreurs d'expériences près, à celle du cobalt.

Pour expliquer nos observations, nous supposons que des atomes de carbone, qui seraient présents dans l'échantillon à l'état initial, probablement au niveau des joints de grains, s'insèrent dans le réseau c.f.c. lorsque la recristallisation s'amorce. Il en résulterait une perturbation de la structure électronique du nickel, favorisée aussi par la dilatation de la maille et les interactions magnétiques au voisinage du point de Curie, qui provoquerait une altération de la distribution des niveaux $3d$, permettant ainsi la formation de la phase hexagonale. Ce cas pourrait être rapproché de celui des alliages Fe-N discuté par Hume-Rothery (1955).

Les auteurs tiennent à remercier Mademoiselle Y. Cauchois, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, pour ses conseils et l'aide qu'elle n'a cessé de leur prodigier.

Références

- BONNELLE, C. & VERGAND-JACQUOT, F. (1961). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **252**, 1448.
 HEMINGER, P. & WEIK, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 690.
 HUME-ROTHERY, W. (1962). *Phil. Mag.* **7**, 1955.
 NAGAKURA, S. (1957). *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 482.
 NAGAKURA, S. (1958). *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1005.
 TEODORESCU, I. & GLODEANU, A. (1960). *Stud. Cerc. Fiz. Romin.* **112**, 331.
 TRILLAT, J. J., TERAQ, N. & TERTIAN, L. (1961). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **252**, 3512.
 VERGAND, F. (1964). Thèse 3ème Cycle, Paris.
 VERGAND, F. (1966). *J. Chim. phys.* À paraître.
 WRIGHT, J. G. & GODDARD, J. (1965). *Phil. Mag.* **11**, 485.

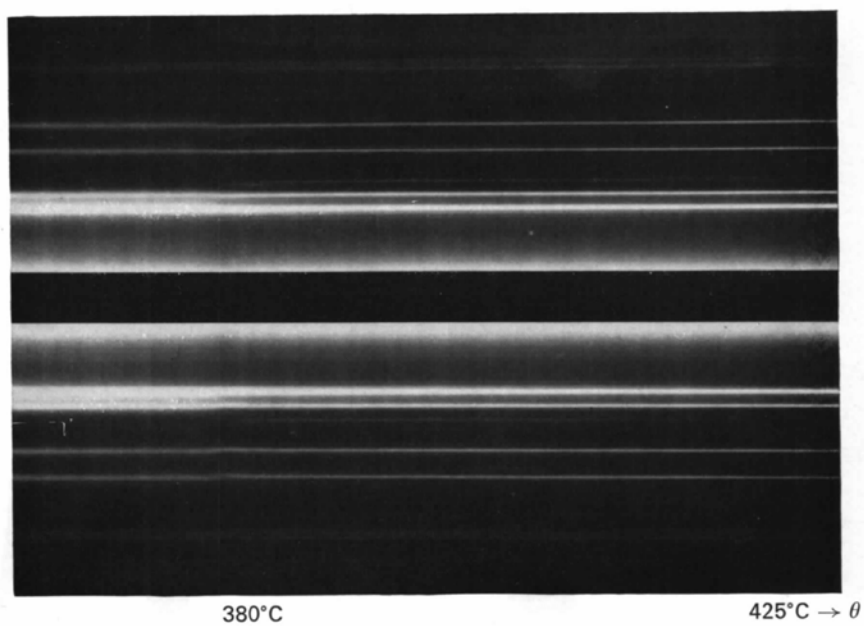


Fig. 1. Evolution du diagramme de diffraction en fonction de la température.