

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Nano physique

Thème :

**Modélisation et Simulation numérique des Procédés  
d'électrodéposition utilisées dans la micro fabrication  
MEMS dans une Cellule de Hull**

Présenté par :

Boudjelal Bouchra & Hocine Aldjia

Soutenu le 03 /10 / 2019 devant le jury composé de :

Dr .A. Benhaffaf	MAA université Blida1	Président
Dr.N. Belgroune	MCB université Blida 1	Examineur
Dr.S.Aoudj	MCB université Blida 1	Promoteur
Dr.A .Hassein- Bey	MCB université Blida 1	Co promoteur

Blida 1-2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## RESUME

Pour rendre la fabrication des composants MEMS/NEMS plus rentable, des procédés faciles et moins coûteux sont à développer. À cet égard, le coût, la simplicité et la rapidité font de la galvanoplastie une excellente méthode par rapport aux méthodes actuelles. Dans ce travail, nous avons vérifié le dépôt de fabrication en couches minces par électrolyse en utilisant la technologie de cellules à boîtier de cylindre rotatif électrochimique (RCH). L'étude était basée sur les équations de transfert de masse et de charge moyennant l'outil COMSOL MULTIPHYSICS. L'effet de paramètres influents, à savoir : distributions de courant (primaire, secondaire et tertiaire), et conditions contrôlables et hydrodynamiques a été fait.

## ملخص

لجعل مجال تصنيع المكونات المجهرية الدقيقة ناجحا وأكثر فعالية من حيث التكلفة، عمليات سهلة و اقل تكلفة يجب تطويرها. في هذا الصدد، فإن التكلفة و البساطة و السرعة تجعل الطلاء الكهربائي تقنية ممتازة مقارنة بالطرق القائمة . في هذا العمل، درسنا ترسب الطبقات الرقيقة انطلاقا من محلول كيميائي بواسطة تقنية خلية بدن الاسطوانة الدوارة الكهروكيميائية . اعتمدت الدراسة علي معادلات "التيفال" و معادلات نقل الحركة "فرادي" و "فيك" باستخدام برنامج أدوات العناصر المحدودة "كومصل" الذي يسمح بتمثيل النتائج المتحصل عليها التي تبين العوامل المؤثرة المتمثلة في توزيع التيار (الأولي، الثانوي والثلاثي)، والانتشار على طول قطب عمل، والظروف الهيدروديناميكية التي يمكن السيطرة عليها من أجل ترسيب أمثل للنحاس.

## ABSTRACT

In order to make the fabrication of MEMS/NEMS devices more economic, easier and inexpensive, many processes have to be implemented. Owing its cheapness, simplicity and quickness, electrodepositing shows to an excellent alternative to the existing deposition techniques. In this work, we studied the deposition of cupric thin layers, by technique of rotating cylinder Hull cell. The study was based on the mass and charge equations by means of COMSOL multiphysics. The effect of the influencing factors such as current density, hydrodynamic conditions was done.

## Remerciements

*Avant de présenter ce travail, nous voudrions exprimer nos remerciements à tous ceux qui nous ont aidés dans notre carrière universitaire*

*En commençant par remercier tout d'abord Monsieur Salaheddine Aoudj de nous avoir encadré dans ce travail avec une grande rigueur scientifique.*

*J'adresse mes sincères remerciements au Dr. Abdelkader Hassein- Bey (Responsable du Master et groupe NanoPhysique) pour son aide, ses conseils, aide tout au long de notre parcours.*

*Je tiens ensuite à remercier les membres de notre jury Avec lesquelles ce fut un plaisir d'échanger, Merci donc à Monsieur. Abderrahmane Benhaffaf pour avoir accepté la présidence de ce jury. Merci également à Monsieur Nadir Belgroune pour avoir accepté de consacrer une partie de son temps à lire et à agrémente ce manuscrit de commentaires fort pertinents. A la fin, nous exprimons nos sincères remerciements, notre gratitude et à tous les proches, amis et personnes qui nous ont accompagnés.*

## TABLE DES MATIERES

RESUME

ملخص

ABSTRACT

Remerciement

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : GENEERALITE DE MEMS ET DE NEMS.....	2
Introduction .....	2
1.1. Les rôle de MEMS et NEMS dans la vie .....	2
1.1.1 MEMS .....	2
1.1.2 Les différents secteurs de MEMS .....	3
1.1.3 Les capteurs MEMS .....	3
1.1.4.Raison de miniaturisation .....	4
1.2. Nouvelles application MEMS .....	5
1.2. 1.Les Bio-MEMS .....	6
1.2.2.Les MEMS RF .....	6
1.2.3.Les MEMS optiques (MOEMS).....	6
1.3. Les Méthodes de micro-fabrication des MEMS .....	7
1.3.1.La photolithographie.....	7
1.3.2.La gravure .....	9
1.3.3.procéde dit de couches sacrificielles.....	10
1.3.4.Le dopage du silicium .....	11
1.4.Matériaux pour la fabrication de MEMS .....	11
1.5.Les NEMS.....	12
1.6.Méthodes de fabrication des NEMS .....	12
1.6.1.Dehaut en bas et bas en haut .....	13

1.6.2.Auto-assemblage.....	13
1.6.3.Nanolithographie .....	14
1.6.4.Nanomachining .....	14
Conclusion .....	14
CHAPITRE2 : ETUDE ET OPERATIONS DU PROCEDE D'ELECTRODEPOSITION .....	15
Introduction .....	15
2.1.Procédé de formation de MEMS.....	15
2.1.1.Couches mince.....	15
2.1.2.Principe général du procédé de couches mince .....	15
2.2.Méthode de dépôt de couche mince chimique et physique dans les MEMS .....	17
2.2.1.Technique Sol-gel.....	18
2.2.2.Ablation laser.....	19
2.2.3.La pulvérisation cathodique.....	20
2.2.4.La technique ALD .....	20
2.2.5.Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	21
2.2.6.La pulvérisation DC .....	21
2.2.7.Electrochimique.....	22
2.3. L'électrodéposition et ces application .....	23
2.3.1.Objet de l'électrodéposition.....	23
2.3.2.Electrolyte .....	24
2.3.3.Mécanismes d'électrodéposition .....	25
2.4.Etude de la structure de l'interface .....	26
2.4.1.La cellule traditionn culle de hull .....	26
2.4.2.Création d'une Cellule RCH .....	27
2.4.3.La cellule de la coque à cylindre rotatif .....	27
2.4.4.Le principe de leur application .....	30
Conclusion .....	31

CHAPITRE3:ETUDE ET SIMULATION DE TECHNIQUE RCH PAR LA METHODE	DES
ELEMENTS FINIS .....	32
Introduction .....	32
3.1. principe de la RCH d'un point de vue théorique .....	32
3.1.1.La method des éléments finis  COMSOL.....	33
3.1.2.Principe de diffusion et la de Fick.....	34
3.1.3.Principe de diffusion  et la de Tafel .....	35
3.2.Création du modèle de simulation .....	35
3.2.1.Définition du modèle .....	35
3.2.2.Domaine des équation.....	36
3.2.3.E'quation aux limites.....	36
3.3.Aspects expérimentaux de la RCH .....	38
3.3.1.Mesure expérimental .....	38
3.4.Les étapes  de simulation .....	40
3.4.1.Modèle assistant (model wizzard).....	40
3.4.2.Etude d'électroanalyse .....	40
3.4.3.Définition des paramètres globaux .....	42
3.4.4.Diffusion. ....	44
3.4.5.Géométrie.....	44
3.4.6.Etude  de simulation .....	45
3.4.7.Le courant secondaire .....	45
Conclusion .....	45
CHAPITRE4 :RESULTATS DE LA SIMULATION.....	47
Introduction .....	47
4.1.Discussion et traitement des résultats .....	47

4.1.1. Condition de travail modèle .....	48
4.2. Effet divers paramètres .....	48
4.2.1. La densité de courant normalisé primaire .....	49
4.2.2. La surtension secondaire.....	50
4.2.3. Effets de densité de courant normalisée secondaire.....	51
4.2.4. La surtension tertiaire .....	52
4.2.5. La densité de courant local tertiaire .....	53
4.2.6. Concentration normalisée .....	53
4.2.7. La comparaison de densité de courant .....	54
Conclusion .....	54
Conclusion générale.....	56
Table des références.....	57

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1 : visualisation de l'échelle d'un MEMS .....	2
Figure 1. 2: Les quatre secteurs des MEMS .....	3
Figure 1. 3 Définition d'une capteur .....	4
Figure 1. 4: Miniversion de première voiture .....	4
Figure 1. 5: Générateur de gradient développé au laboratoire .....	5
Figure 1. 6: Composants MEMS RF réalisés par MXL .....	6
Figure 1. 7 :Images de technologie DLP et DMD .....	6
Figure 1. 8: Lithographie polychrome (une impression par couleur) .....	8
Figure 1. 9 :Les étapes de la photolithographie.....	9
Figure 1. 10 : La gravure anisotrope et la gravure isotrope .....	10
Figure 1. 11: Schéma des phases du procédé de sacrifice de couche pour l'obtention d'une poutre .....	11
Figure 1. 12: Visualisation de l'échelle d'une NEMS .....	12
Figure 2. 1: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.....	16
Figure 2. 2. Techniques et procédés de dépôt de couches minces .....	18
Figure 2. 3. Principales étapes de synthèse d'un matériau pour la voie Sol-gel .....	19
Figure 2. 4. Schéma de principe d'ablation laser .....	20
Figure 2. 5: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique .....	20
Figure 2. 6. Schéma de principe de dépôt en phase chimique CVD .....	21
Figure 2. 7. Le système de pulvérisation de type diode .....	22
Figure 2. 8. Electrochimie d'un métal (Me) avec du cuivre dans un bain de sulfate de cuivre .....	23
Figure 2. 9. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse .....	26
Figure 2. 10 :La cellule traditionnelle de Hull .....	27
Figure 2. 11 :La cellule de la coque à cylindre rotatif (RCH) .....	29
Figure 2. 12. :RCH cellule    Figure 2.13 : Ensemble d'électrodes rotatives.....	30
Figure 3 1: Simulation électrique d'une électrode de pacemaker .....	31
Figure 3 2. Photographie de l'outil d'électrodeposition et de la RCH in situ .....	34

Figure 3 3: Schéma du montage pour les mesures de RCH .....	39
Figure 3 4. L'analyse de l'interface. ....	39
Figure 3 5.Représentation des concentration de couple .....	41
Figure 3 6. Surface de l'électrode représentée en géométrie 2D sous COMSOL .....	41
Figure 3 7: paramètres du modèle .....	42
Figure 3 8: Définition de conditions aux limites .....	43
Figure 3.9 : Définition de taille de maillage .....	44
Figure 3.10 :Variables du modèle .....	45
Figure 3.11 :Le électrolyte potentiel.....	45
Figure 3.12 :L'électrode surface .....	46
Figure 4. 1 :Electrode de travail.....	46
Figure 4. 2 :Densité de courant normalisée .....	48
Figure 4. 3 : potentiel excessif et réaction d'électrode 1(V).....	49
Figure 4.4 :Densité de courant normalisée .....	50
Figure 4.5 :potentiel excessif réaction d'électrode 1 (V).....	51
Figure 4. 6 :Densité de courant iocale ( $A/m^2$ .) .....	52
Figure 4.7 :Concentration normalisée.....	54
Figure 4.8 : La variation de Densité de courant normalisée primaire ,secondaire et trétaire .....	55

## Abréviations

- MEMS : Micro-Electro-Mechanical Systems  
(Système Micro- Electromécanique)
- NEMS : Nano-Electro-Mechanical Systems  
(Système Nano-Electromécanique)
- BioMEMS: Biologic Micro-Electro-Mechanical Systems  
(System –Micro-Electromécanique et Biologique)
- RF-MEMS:Radio frequency Micro-Electro-Mechanical Systems  
(Système -Micro-Electromécanique de radiofréquence)
- MOEMS : Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems  
(Système – Micro-Electro-Mécanique et Optique)
- (LOC) : Lab on a chip (Laboratoire sur Puce)
- RCH : Rotating Cylinder Hull Cell (La cellule Cylindrique Rotative de Hull)
- CVD : Chemical vapor Deposition (Dépôt Chimique en Phase Vapeur)
- PVD : physical vapor déposition (dépôt physique en phase vapeur)
- DMD : Digital Micromirror Device (dispositif Micrométrie numérique)
- DLP : Digital Light Processor (processeur numérique de lumière)
- STM : Scanning tunneling microscopy (microscope à effet tunnel)
- RCE : cathode à Cylindre pivotant rotatif
- ACE : Zone de travail de comptoir électrode
- CI : Circuits intégrés
- DPN : Dpi-Pen Nanolithographie (Nanolithographie Dpi-Pen)
- AFM : Atomique force microscopy (La microscopie à force atomique)

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, les évolutions au sein de la filière microélectronique ont permis de diminuer, de façon significative, la taille des appareils technologiques[1]. La diffusion des techniques de conception et de fabrication de la microélectronique a permis le développement des dispositifs miniaturisés plus complexes et de plus en plus intégrés appelés microsystèmes ou MEMS et NEMS[2]. Une grande variété de matériaux et de méthodes est utilisée pour l'élaboration des couches minces métalliques, certaines existent depuis très longtemps. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques [3].

Il a été établi récemment que l'électrodéposition est une meilleure alternative aux techniques conventionnelles telles que le dépôt physique et chimique en phase vapeur PVD et CVD, etc. Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique et surtout de la cinétique du système étudié. La cellule cylindrique de Hull électrochimique (RCH)est une technique qui a été utilisée récemment. L'intérêt a été démontré de la quantité des informations qu'elle apporte dans les mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte qui ne sont plus à démontrer [4].

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude et à la simulation de la méthode de dépôt en cas de l'électrodéposition de cuivre. La simulation a été réalisée par la méthode des éléments finis de COMSOL.

Ce mémoire est réparti en quatre chapitres :

Chapitre1 : de ce mémoire décrit les différentes méthodes de fabrication des microsystèmes ainsi les méthodes de dépôt des procédés d'électrodéposition.

Chapitre2 : décrit RCH électrochimique, ses principes et ses applications.

Chapitre3 : décrit les étapes de la simulation des éléments finis par le logiciel COMSOL.

Chapitre4 : est consacré aux résultats et discussion de la simulation. Finalement, on termine par une conclusion générale de nos résultats.

# CHAPITRE 1 : GENERALITE DE MEMS ET DE NEMS

## Introduction

L'utilisation des microsystèmes s'est développée du fait de leur faible encombrement parallèlement à une forte sensibilité et une grande précision liées à la miniaturisation [5]. Dans ce chapitre, nous donnerons une description des diverses méthodes de micro fabrications des MEMS et NEMS et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les MEMS / NEMS, les BIOMEMS, les capteurs MEMS.

## 1.1. Les rôle de MEMS et NEMS dans la vie

### 1.1.1. Les MEMS

Les MEMS, acronyme de : Micro Electro Mechanical Systems, sont des dispositifs miniaturisés combinant plusieurs principes physiques. Ils intègrent généralement des éléments mécaniques couplés à de l'électronique et sont réalisés par des procédés de fabrication issus de la micro-électronique(CI). Les MEMS exploitent, entre autres, des effets liés à l'électromagnétisme, la thermique et la fluïdique. Ils sont dans notre quotidien, au cœur de la téléphonie, de l'automobile, du médical, des chaînes de production ou des manettes de consoles de jeux. Leur taille sont l'ordre du millimètre carré (figure 1.1) ; les éléments de leurs structures (mécaniques) sont à l'échelle du micron.



Figure 1 .1: Visualisation de l'échelle d'un MEMS[6]

### 1.1.2. Les différents secteurs de MEMS

Les avancées autour de la micro-technologie de réalisations des MEMS (basées sur le principe de la photolithographie) ont engendré une explosion des applications et une segmentation du domaine. On trouve quatre familles associées à leurs cadres applicatifs (figure1. 2).

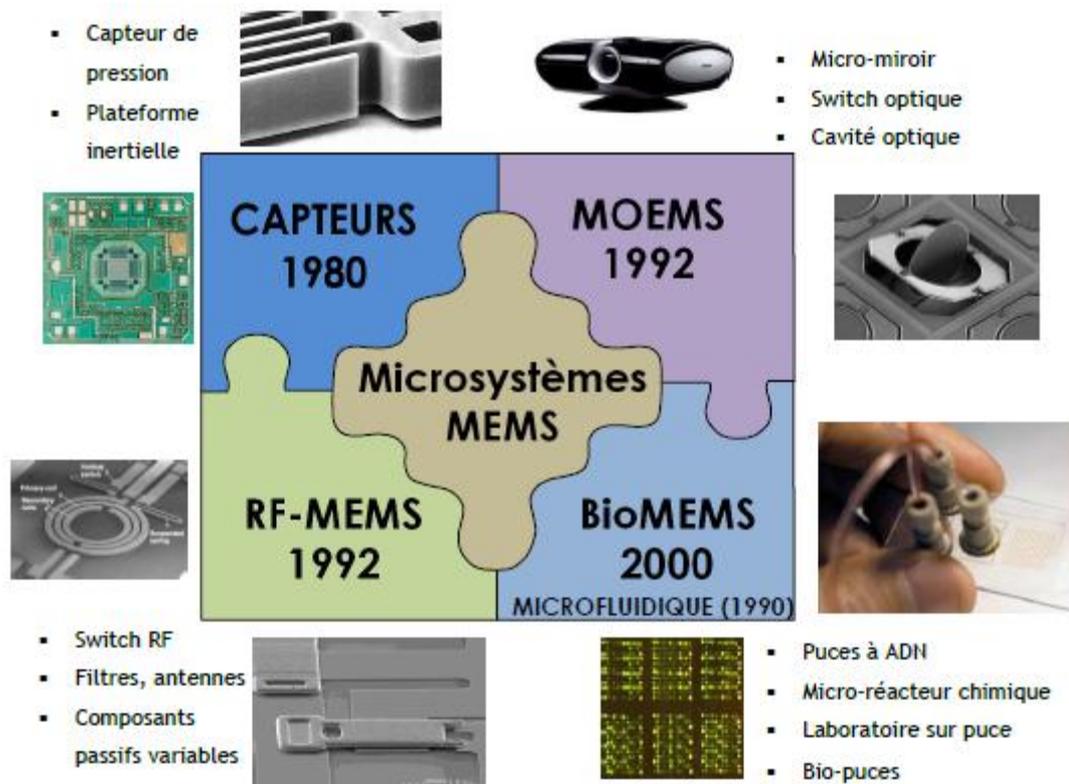


Figure1. 2: Les quatre secteurs des MEMS[7]

### 1.1.3. Les capteurs MEMS

Les capteurs MEMS mettent en lien direct une déformation mécanique avec une variation grandeur électrique. On trouve par exemple des capteurs de pression (de type résistif) pour la surveillance de pneumatiques ou encore des chauffe-eaux, des capteurs d'accélération (de type capacitif) dans les airbags, la téléphonie portable, ou les manettes de consoles de jeux [8].

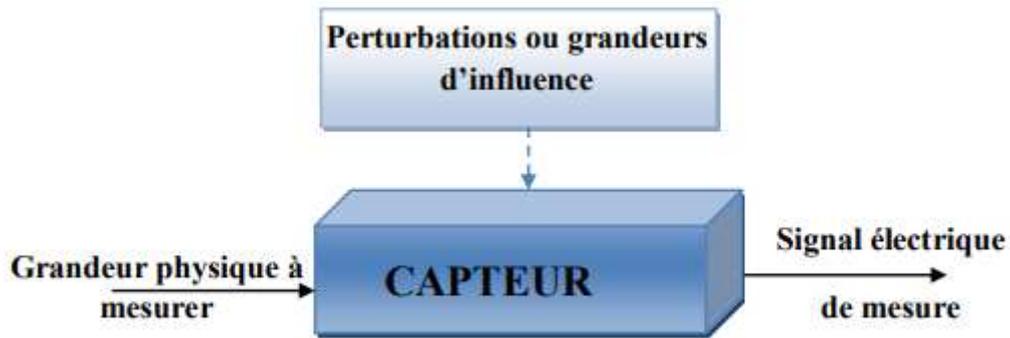


Figure1.3:Principe d'un capteur [9]

#### 1.1.4. Raison de miniaturisation

L'utilisation de microsystèmes s'est développée du fait de leur faible encombrement parallèlement à une forte sensibilité et une grande précision liées à la miniaturisation. La miniaturisation accompagne les progrès technologiques depuis l'invention du transistor (fin des années 1940) suivie par l'arrivée du circuit intégré une dizaine d'années plus tard. La diminution progressive du volume des composants a permis la mobilité des objets, leur portabilité en même temps que l'augmentation de leur capacité. Dans un volume d'encombrement donné et un poids raisonné, la miniaturisation permet aux fabricants une concentration de fonctions d'usage ; elle autorise aussi leurs combinaisons, leurs multiplications et donc la diversité d'utilisations d'un même objet. La miniaturisation a eu des conséquences sur les recherches et les applications devenues imaginables par les dimensions [10]. Voir la figure (1.4).

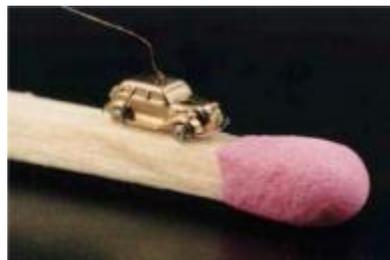


Figure1.4 : Mini version de la première voiture [11]

## 1.2. Nouvelles application MEMS

L'expérience acquise grâce à ces premières applications MEMS en a fait un outil de la nouvelle technologie efficace qui a contribué à une mise à jour de la vie.

- ✓ Les Bio-MEMS
- ✓ Les MEMS RF
- ✓ Les MEMS Optiques (MOEMS)

### 1.2.1. Les Bio-MEMS

BioMEMS est une abréviation pour systèmes de micro électromécanique biomédicale et est parfois considérée comme synonyme, avec lab. On-a-chip (LOC) (laboratoire sur puce) et les microsystèmes complets d'analyse BioMEMS est généralement plus axé sur les pièces mécaniques et des technologies de micro fabrication faites adapter pour des applications biologiques [11]. illustrée sur la figure (1.5).

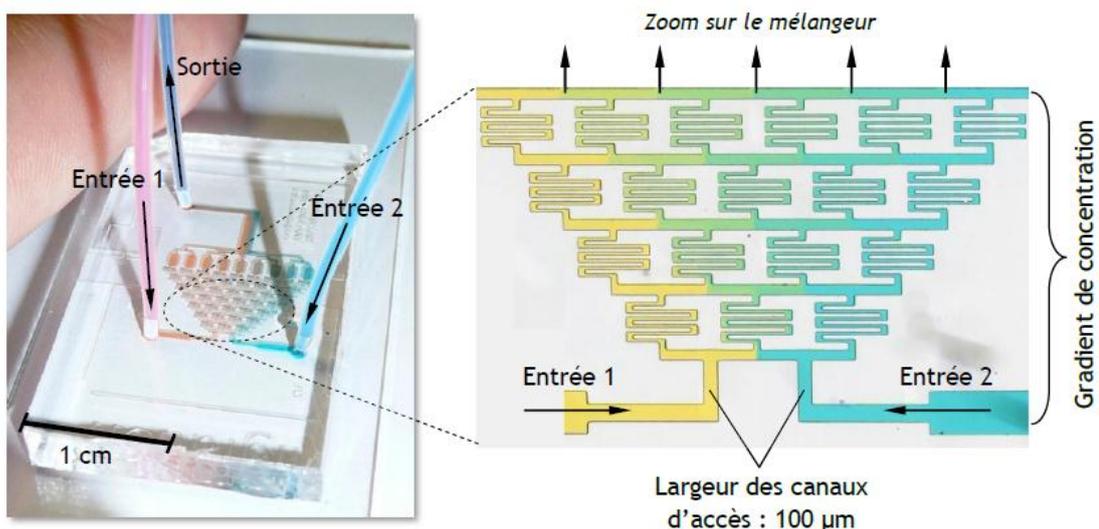


Figure 1.5: Générateur de gradient développé au laboratoire [12]

### 1.2.2. Les MEMS RF

Ils trouvent leurs applications dans l'ensemble de la chaîne d'émission-réception d'un signal informatif. Les systèmes de communication sans fils utilisent des technologies MEMS RF, dispositifs micro-ondes avec une compacité importante, à consommation faible pour des performances RF sur une bande large [13]. Comme le montrent les figures (1.6).

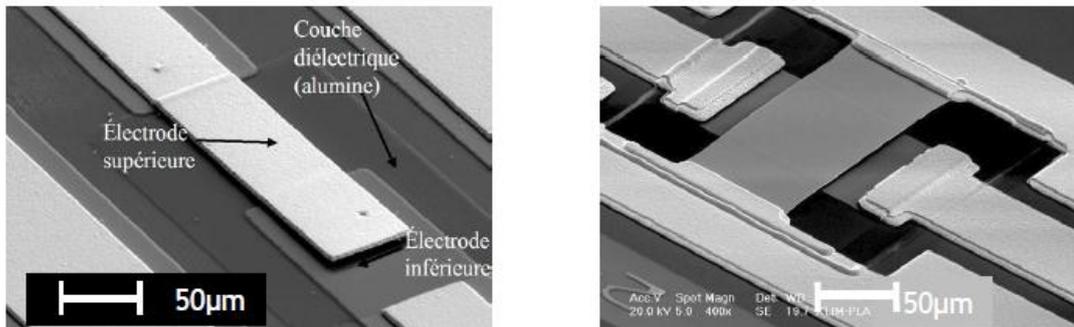


Figure 1.6 : Composants MEMS RF réalisés par XLIM [13]

### 1.2.3. Les MEMS optiques (MOEMS)

Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems, permettent la manipulation d'une information lumineuse ou électromagnétique. Les MOEMS sont désormais omniprésents dans les vidéoprojecteurs où des millions de miroirs (de quelques microns chacun) définissent chaque pixel de l'image (technologie DMD et DLP) [14]. Voir la figure (1.7).

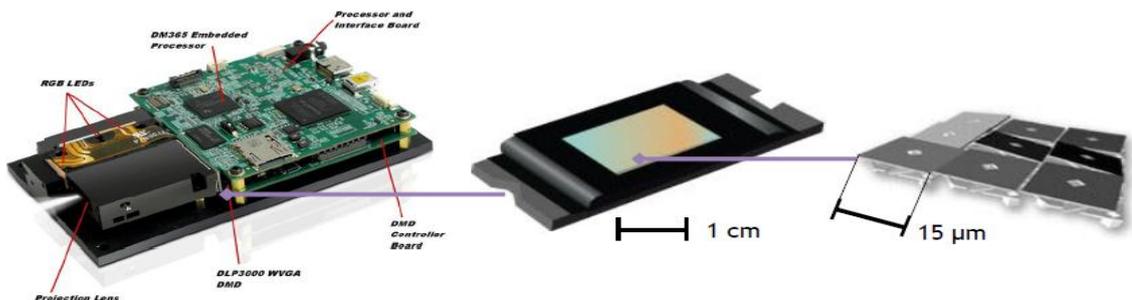


Figure 1.7 : Images de technologie DLP et DMD [14]

### 1. 3. Les Méthodes de micro-fabrication des MEMS

Les micro-technologies se sont développées pour répondre aux enjeux de miniaturisation et de production, s'appuyant sur les procédés de la micro-électronique [15].

Les étapes de fabrication s'enchainent selon un procédé collectif qui voit la réalisation de multiples dispositifs sur un même substrat, séparés et connectés en fin de processus. La fabrication commence sur une plaque fine d'un substrat semi-conducteur sur lequel sont associés un circuit électronique et une structure MEMS. Le substrat le plus utilisé dans le domaine du micro-électronique est le silicium. Nous parlons ici des principaux procédés de production liés aux microsystèmes comme :

- ✓ La photolithographie
- ✓ La gravure
- ✓ Le dépôt en couches minces
- ✓ Le principe de la couche sacrificielle
- ✓ Le dopage du silicium

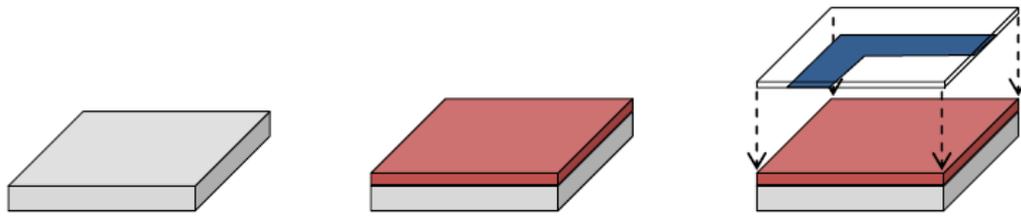
#### 1. 3.1. La photolithographie

La lithographie est une technique d'impression créée à la fin du 18e siècle par "Aloys Senefelde". Du grec lithos (pierre) et graphe in (écrire) le principe est de reporter sur une pierre calcaire plane un motif à l'aide d'un mélange gras (cire, suif et noir de fumée). La pierre est ensuite passée à l'eau forte (acide nitrique en solution aqueuse) le gras du motif repousse la solution, il sert de masque à l'attaque de la pierre. Le motif est alors en relief et une fois encré peut être imprimé. [16] La technique évolue ensuite tout le long du 19e siècle passant de la pierre, à la plaque de cuivre ou de zinc, les techniques du report de motif et de sa gravure s'industrialisent.

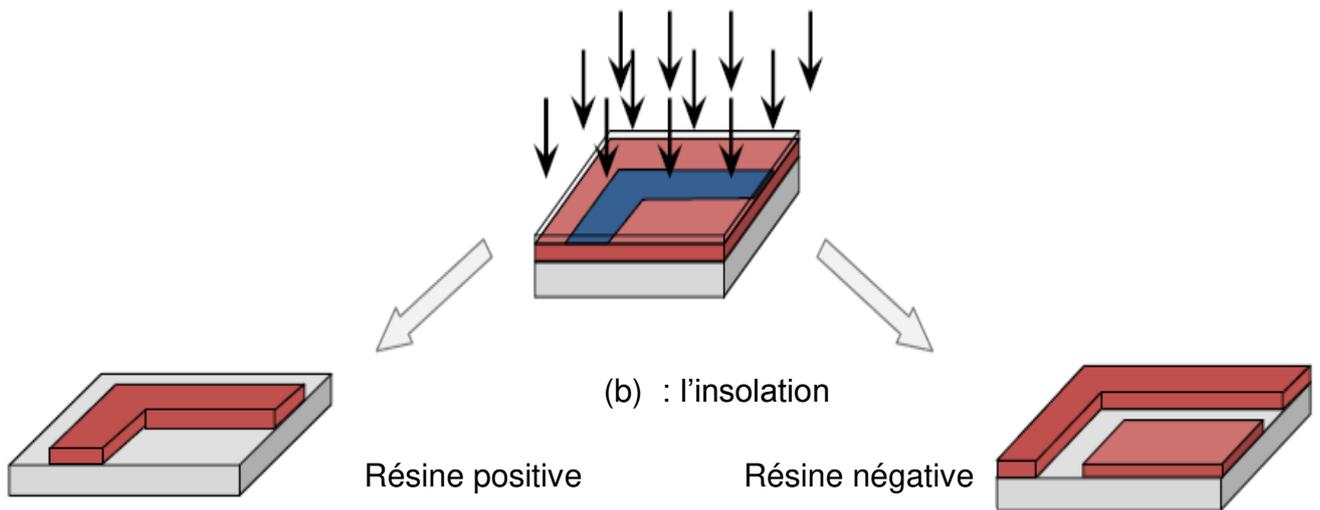


Figure 1.8 : Lithographie polychrome (une impression par couleur) [17]

Le procédé de photolithographie est employé pour la première fois par l'inventeur de la photographie « Nicéphore Niepce" vers 1815. Il permet le report d'une épreuve photographique sur une pierre lithographique. Celle-ci est recouverte d'une couche fine d'une émulsion sensible. Le négatif de la photographie est posé sur la surface séchée, puis lesté par une plaque de verre [18].L'ensemble est exposé à la lumière pendant quelques heures, les zones sombres du négatif protègent l'émulsion. Toutes ces parties non exposées sont ensuite dissoutes mettant à nu la pierre qui est ensuite attaquée par le mordant. Toute l'émulsion est ensuite évacuée avant encrage et impression. Le négatif a servi de masque pour délimiter les zones [19].La figure 1.9 Présente les étapes de la Photolithographie.



(a) : Sur le substrat dépôt de la résine photosensible puis du masque



(b) : l'insolation

(c) : Développement de dissolution en fonction du type de résine

Figure1 .9 : Les étapes de la photolithographie [20]

### 1.3.2. La gravure

La gravure ou le micro-usinage de matière (substrat ou matériaux dosés) permet de réaliser un motif ou de libérer les pièces mobiles (motif défini par la photolithographie) [21]. On distingue deux niveaux de techniques de micro-usinage :

✓ Le micro usinage de volume :

Utilisation du support silicium comme élément de la microstructure. Le résultat est une cavité contenant par gravure du substrat [22].

✓ Le micro usinage de surface :

Basé sur l'emploi de couches sacrificielles, et de couches structurales qui sont déposées successivement et progressivement gravées au cours de la progression de l'empilement sur le support de silicium. La microstructure est ainsi encapsulée dans une couche sacrificielle qui est dissoute à la fin du procédé, libérant ainsi la partie mobile du MEMS [23].

Selon la nature de la réaction avec le matériau, la gravure peut être :

✓ Isotrope :

Lorsque qu'un matériau n'a pas d'orientation cristalline, la vitesse de gravure est identique selon toutes les directions. On obtient alors des profils de gravure arrondis(Figure 1.7.b) .C'est le cas de la gravure humide .

✓ Anisotrope :

L'orientation cristalline du matériau modifie la vitesse de la gravure. On obtient alors des gravures dont les profils épousent les plans gravés les plus faiblement (Figure 1.7.a) .C'est le cas de la gravure humide de l'oxyde de silicium

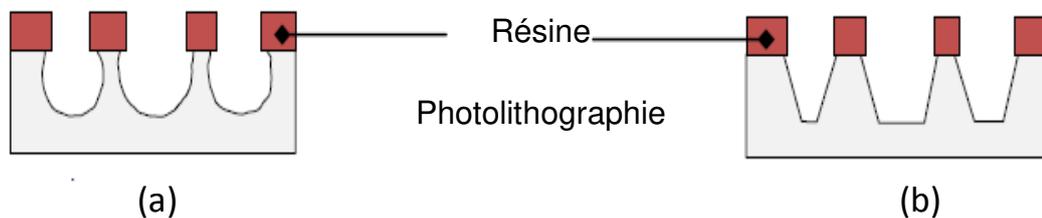


Figure1.10 : La gravure anisotrope et la gravure isotrope [24]

1.3.3. Procédé dit de couches sacrificielles

Ce procédé nécessite des dépôts successifs de couches minces sur le substrat de silicium [25]. A une couche sacrificielle dissoute à la fin, est associée une couche dite active qui va constituer le Microsystème(figure 1.11). Entre chaque dépôt, une étape de photolithographie permet de définir la forme finale.

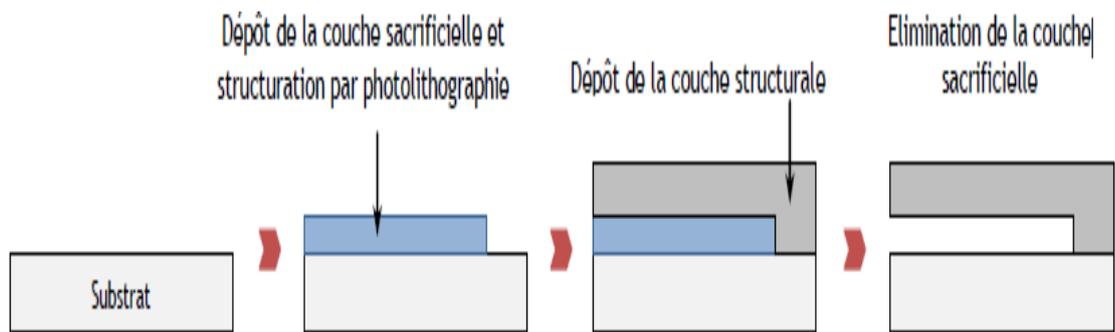


Figure 1.11: Schéma des phases du procédé de sacrifice de couche pour l'obtention d'une poutre [26]

#### 1.3.4. Le dopage du silicium

Le dopage du silicium permet, en ajoutant des atomes d'autres matériaux, de changer les propriétés (électriques et mécaniques) du substrat. Le dopage permet par exemple d'augmenter la raideur du matériau ( $k$ ) entraînant ainsi une augmentation de la fréquence de résonance de la microstructure [27]. On distingue deux dopages :

- ✓ le type N : qui produit un excès d'électrons (Négativement Chargés)
- ✓ le type P : qui génère des déficits d'électrons ou des trous (Positivement chargés)

#### 1.4. Matériaux pour la fabrication de MEMS

##### Silicium

Le silicium est le matériau utilisé pour créer des circuits intégrés les plus utilisés dans l'électronique, grand public dans l'industrie moderne. Les économies d'échelle, la disponibilité des matériaux de haute qualité à bas prix et la capacité d'incorporer la fonctionnalité électronique font du silicium un matériau attrayant pour un large éventail d'applications MEMS. Le silicium a également des avantages significatifs engendrés par ses propriétés matérielles. Sous la forme de monocristaux, le silicium est un matériau de Hooke presque parfait, ce qui signifie que, quand il est fléchi il ne subit

pratiquement pas d'hystérésis et par conséquent pratiquement aucune dissipation d'énergie. De plus, ce mouvement est répétable, ce qui rend également le silicium très fiable car il souffre très peu de fatigue et peut avoir des durées de vie de l'ordre de plusieurs milliards de milliards de cycles sans rupture [28].

### 1.5. Les NEMS

Les systèmes nano électromécaniques (NEMS) sont constitués de dispositifs électromécaniques qui ont des dimensions critiques de centaines à quelques nanomètres. Voir la figure (1.12). En explorant les effets à l'échelle nanométrique, les NEMS présentent des caractéristiques intéressantes et uniques qui s'écartent considérablement de leurs prédécesseurs MEMS. Par exemple, les périphériques basés sur NEMS peuvent avoir des fréquences fondamentales dans la gamme des hyperfréquences [29].

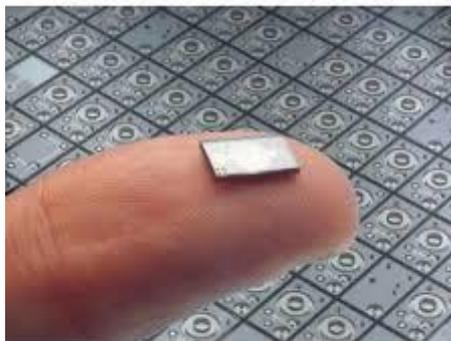


Figure1.12 : Visualisation de l'échelle d'un NEMS [30]

### 1.6. Méthodes de fabrication des NEMS

Les processus de fabrication des dispositifs NEMS peuvent être classés selon deux approches. Les approches descendantes issues de la fabrication des structures MEMS, utilisent des systèmes submicroniques. Techniques lithographiques, Processus d'auto assemblage [31]. On trouve ci-dessous un bref aperçu de quelques exemples supplémentaires.

- ✓ De haut en bas et de bas en haut
- ✓ Auto-assemblage
- ✓ Nanolithographie
- ✓ Nanomachining

#### 1.6.1. De haut en bas et de bas en haut

Le premier est la fabrication de nanostructures de haut en bas, tandis que le second est des robots qui sont appliqués à la fabrication de nanostructures de haut en bas. Comme dans la fabrication de miniatures, il s'agit d'une approche permettant de construire de nombreuses structures complexes en structurant des couches sur des couches, à partir de la surface de la couche à fond plat [32]. D'une manière ou d'une autre, la lithographie et le transfert de formes, y compris l'utilisation d'ions et de faisceaux électroniques, ainsi que de rayons de photons et d'atomes pour sculpter des matériaux à partir des dimensions nano structurantes des nanoparticules, tirent parti des techniques moléculaires.

#### 1.6.2. Auto-assemblage

En partie à cause du coût élevé de la Nanolithographie et du temps que prend l'atome-atome placement en utilisant des techniques de microscopie à sonde, l'auto-assemblage est une importante approche ascendante (bottom-up) de la fabrication NEMS. Compenser le temps nécessaire pour construire une unité et à la fois pour créer un appareil utile. L'avantage est l'assemblage qu'il se produit à des minimas thermodynamiques, en s'appuyant sur des phénomènes naturels qui régissent l'échelle nanométrique et créent des assemblages extrêmement parfaits. Les atomes, des molécules, des ensembles de molécules ou des nanoparticules s'auto-organisent en entités fonctionnelles en utilisant forces thermodynamiques et contrôlé cinétiquement [33].

### 1.6.3. Nanolithographie

Le micro-usinage de surface peut être réalisé à l'échelle nanométrique en utilisant la lithographie par faisceau électronique pour créer des objets mécaniques autonomes ou suspendus. Bien que l'approche générale soit parallèle à la lithographie à capacité à petite échelle. Cette technique est rendue possible par le fait qu'un faisceau d'électrons ayant une énergie dans la plage du kV qui n'est pas limité par la diffraction. Le faisceau d'électrons peut être balayé pour créer un motif souhaité dans la résine. La résolution à l'échelle nanométrique peut également être obtenue à l'aide de techniques lithographiques alternatives telles que stylo Nanolithographie (DPN). Cette technique utilise une pointe de sonde de microscope à force atomique (AFM) pour déposer une couche de matériau sur une surface, à la manière d'un stylo écrit sur du papier [34].

### 1.6.4. Nanomachine

Les microscopes à sonde à balayage constituent un ensemble précieux d'outils pour la caractérisation NEMS, mais également ces outils peuvent être utilisés pour la fabrication de NEMS. Ces microscopes partagent la caractéristique commune qu'ils utilisent un bout de sonde à l'échelle nanométrique au voisinage proximal d'une surface. Ils sont bien plus puissants que les microscopes électroniques à balayage, car leur résolution n'est pas déterminée par la longueur d'onde pour l'interaction avec la surface à l'étude. Le microscope à effet tunnel (STM) peut être utilisé pour créer un champ électrique puissant à proximité de la pointe de la sonde afin de manipuler des atomes individuels. Les atomes peuvent être amenés à glisser sur une surface afin de les déplacer dans un arrangement souhaité par « mécano synthèse ». La résolution correspond effectivement à la taille d'un seul atome, mais dans la pratique, le processus prend énormément de temps et l'échantillon doit être conservé à très basse température pour empêcher le déplacement des atomes hors de propos [35].

## Conclusion

Les capteurs, actionneurs et structures passives développés en tant que dispositifs MEMS et NEMS nécessitent une approche hautement interdisciplinaire pour leur analyse, conception, développement et fabrication. La mécanique expérimentale joue un rôle essentiel dans le développement de la conception, la sélection des matériaux, prévision des limites de fonctionnement admissibles, caractérisation des appareils, validation des processus et réalisation inspection de contrôle de qualité. Il existe des dispositifs commerciaux et des recherches dans le domaine des MEMS / NEMS est extrêmement actif, mais de nombreux défis restent à relever.

## CHAPITRE2: ETUDE ET CARACTERISATION DU PROCEDE D'ELECTRODEPOSITION

### Introduction

Ce chapitre présente l'étude de la structure de l'interface électrode/électrolyte et montre que la des procédés de dépôt d'électrodéposition a nécessité, mise au point de méthodes analytiques de plus précises et sélectives.

### 2.1. Procédés de fabrication de MEMS

#### 2.1.1. Couches mince

La différence essentielle 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 le rôle des limites dans les propriétés [36]. Tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces qui peuvent être prépondérants. Cependant, lorsque l'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif .La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite.

#### 2.1.2. Principe général du procédé de couches mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physique [37]. Il est assez évident que plus l'épaisseur n'est faible et plus cet effet n'est important. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la Procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur laquelle elle est construite. Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage, etc.)[38]. Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure2.1 :

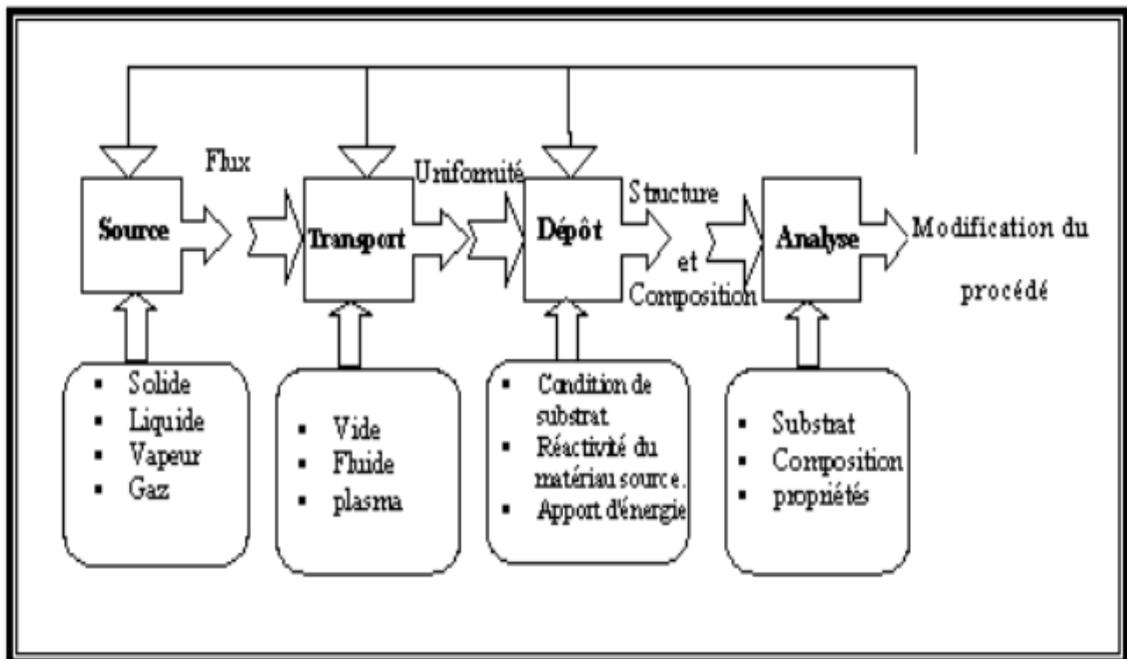


Figure 2.1: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [39]

- ✓ La source : qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer. Il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide, son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition). Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD (Chemical vapor deposition).
- ✓ Le transport : Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important. Plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport.
- ✓ Le dépôt : La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de

déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont : l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage", l'énergie déposée sur la surface et la "Température de substrat".

- ✓ L'analyse : La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu [39]. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes.

## 2.2. Méthode de dépôt de couche mince chimique et physique dans les MEMS

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure2.2.

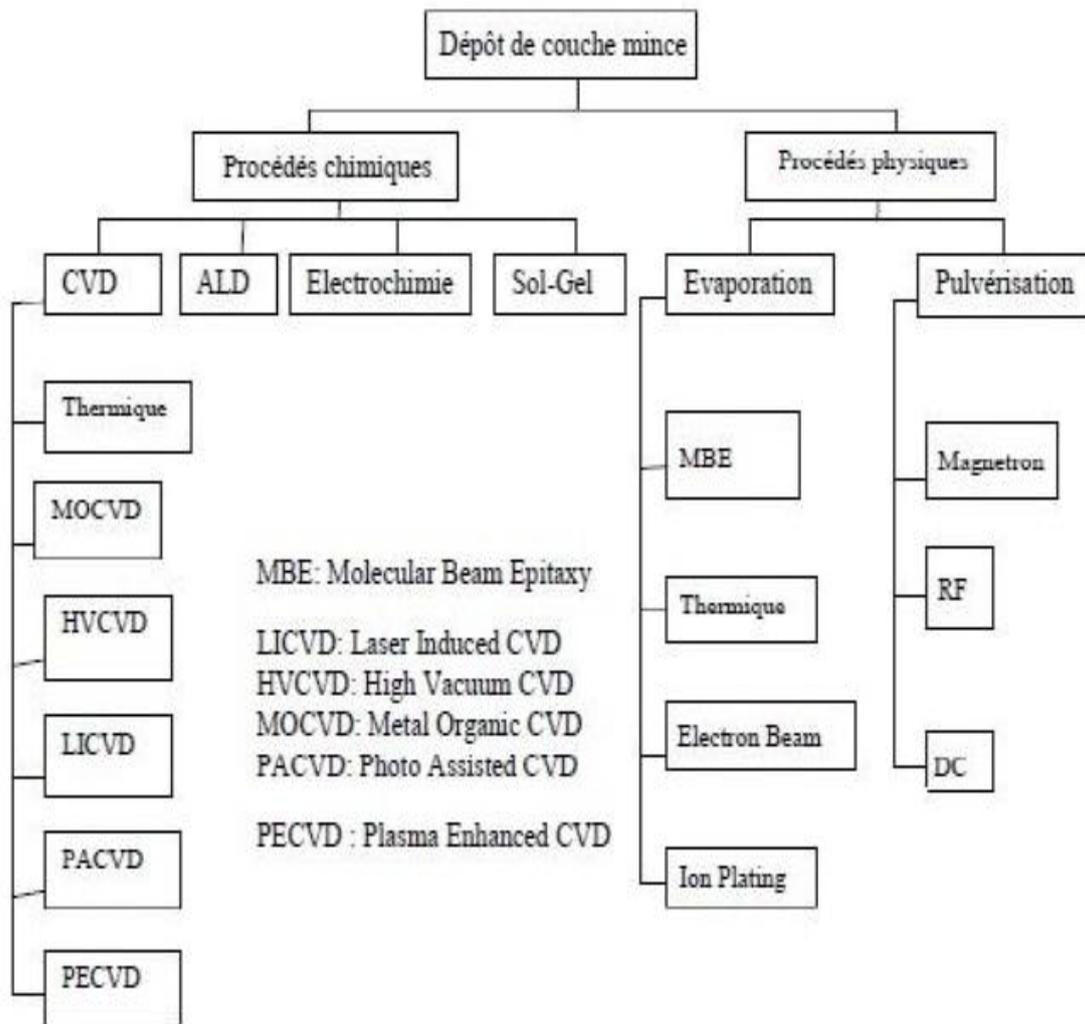


Figure 2.2: Techniques et procédés de dépôt de couches minces [40]

### 2.2.1. La technique Sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite

transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) les étapes principales sont présentées sur la figure2.3.

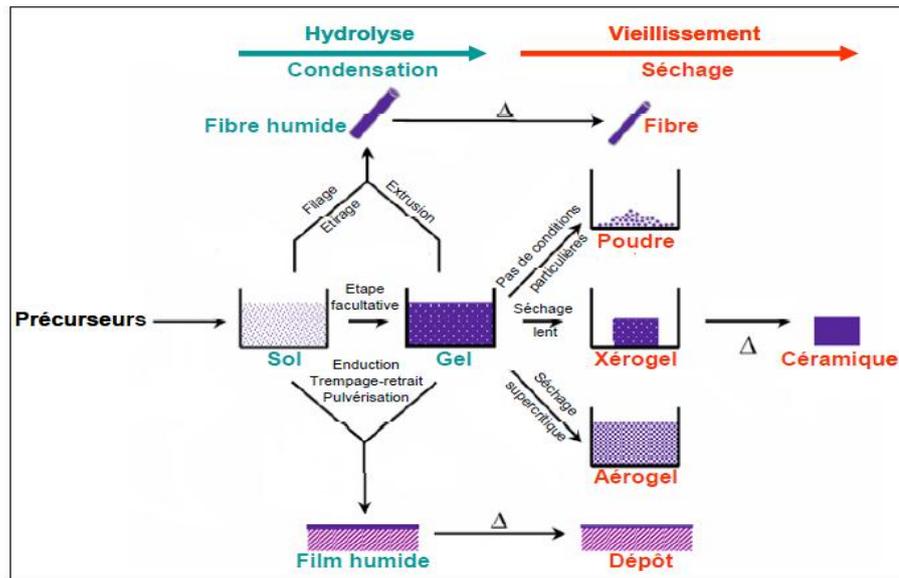


Figure2.3 : Principales étapes de synthèse d'un matériau pour la voie sol-gel [41]

### 2.2.2. Ablation laser

L'ablation laser PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non [39]. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [42]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante comme le la figure2.4.

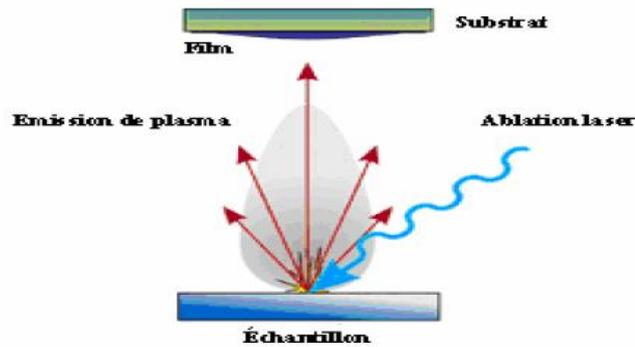


Figure2.4 : Schéma de principe d'ablation laser [43].

### 2.2.3. La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression [39], dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [44] comme il est présenté sur la figure2.5.

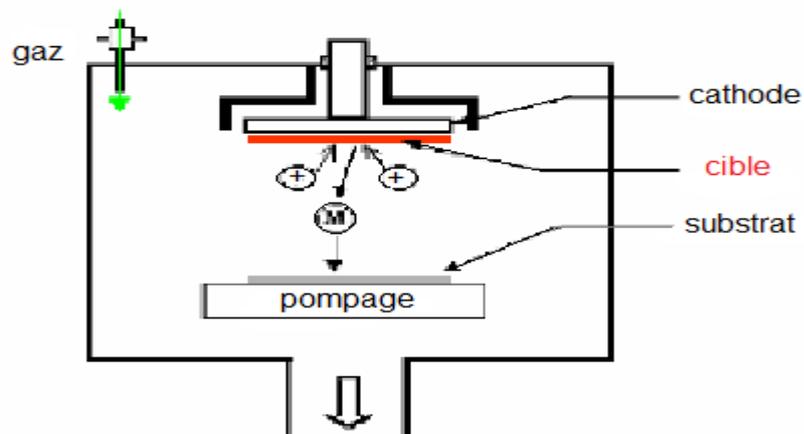


Figure2.5 : schéma de principe la pulvérisation cathodique [45].

### 2.2.4. La technique ALD

Le procédé ALD, est une technique particulière du dépôt en phase vapeur ou CVD. Dans les procédés CVD, les précurseurs gazeux des éléments à déposer sont mélangés, transportés ensemble et de façon constante pendant le dépôt

d'une couche mince [46]. Par contre, dans les procédés ALD, ils sont introduits chacun à leur tour au contact de la surface du substrat. Dans le procédé ALD, la croissance de la monocouche est assurée par la succession des pulses du précurseur du métal à déposer sur la surface du substrat. Le réacteur est purgé après chaque dépôt pour éliminer toutes les espèces qui n'ont pas réagi et qui sont physio sorbes, ainsi que les sous-produits éventuels de la réaction de chimisorption. Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour produire l'épaisseur désirée.

### 2.2.5. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser des dépôts à partir des précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les précurseurs utilisés sont des organométalliques tels que des acétylacétonates ou dipivaloylméthanate. Ces derniers sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. (Figure2.6).

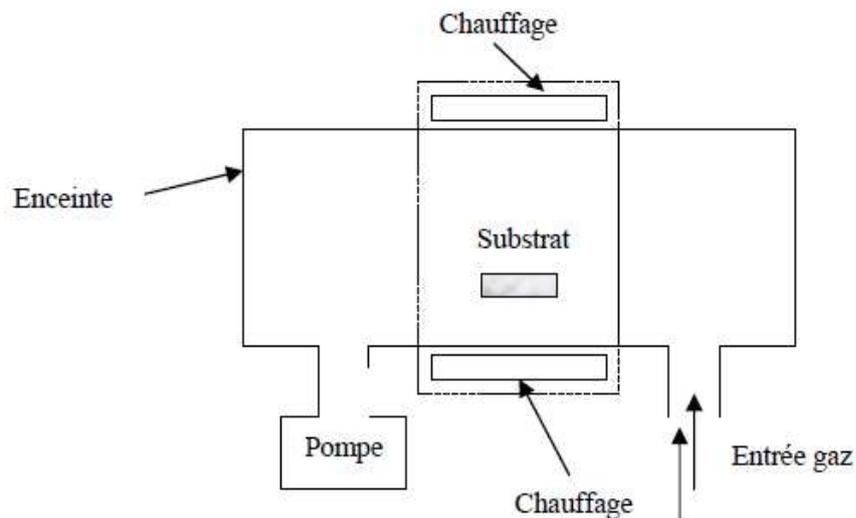


Figure2.6: schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD [47].

### 2.2.6. La pulvérisation DC

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode DC est décrit sur la Figure2.7. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue de quelques kilovolts. L'anode sur laquelle se

trouve le substrat, est reliée à la masse. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts métalliques ou semi-conducteurs [45]. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, et si cette dernière est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire [48].

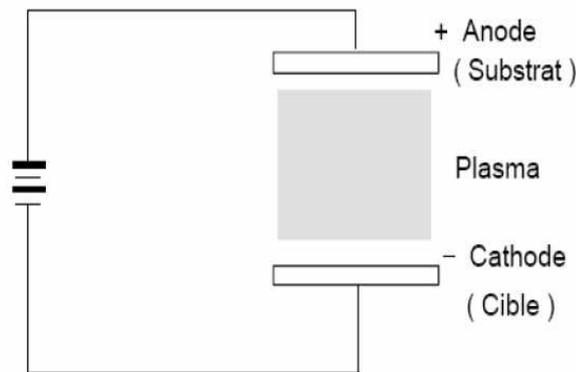


Figure2.7 : Le système de pulvérisation de type diode [49].

### 2.2.7. Le dépôt électrochimique

Le dépôt électrochimique est généralement utilisé pour la croissance des métaux et la réalisation d'oxydes métalliques en raison des avantages suivants :

- ✓ L'épaisseur et la morphologie de la nanostructure peuvent être contrôlées avec précision en ajustant les paramètres électrochimiques
- ✓ Des dépôts relativement uniformes
- ✓ Des taux de dépôt plus élevés sont obtenus et l'équipement est peu coûteux

L'électrodéposition (ou la galvanoplastie) est un procédé qui utilise un courant électrique pour réduire les cations métalliques dissous afin qu'ils forment un revêtement mince métallique cohérent sur une électrode. L'électrodéposition est principalement utilisée pour modifier les propriétés de surface d'un objet par exemple l'Abrasion et la résistance à l'usure, la protection contre la corrosion, la lubrification, les qualités esthétiques, etc.). Dans ces techniques, les ions du métal

à plaquer doivent être périodiquement réapprovisionnés dans le bain car ils sont retirés de la solution [50]. Généralement, une cellule électrolytique (composée de deux électrodes, électrolyte et source de courant externe) est utilisée pour l'électrodéposition. En revanche, un procédé de dépôt sans courant utilise une seule électrode et aucune source externe de courant électrique (figure2.8). Cependant, la solution pour le procédé sans courant doit contenir un agent réducteur de sorte que la réaction de l'électrode ait la forme :

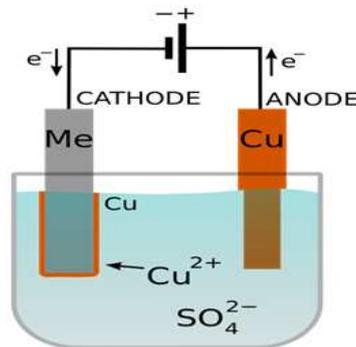
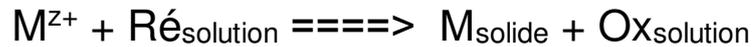


Figure2.8 : Électrodéposition d'un métal (Me) avec du cuivre dans un bain de sulfate de cuivre [51].

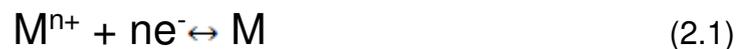
### 2.3. L'électrodéposition et ces applications

#### 2.3.1. Objet de l'électrodéposition

L'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Depuis quelques années déjà, l'électrodéposition est en voie d'expansion pour la réalisation d'objets dont au moins une de leurs dimensions est de taille nanométrique. Ainsi, pour réaliser des dépôts de couches minces et de nano-fils, nous avons retenu cette voie qui présente en effet plusieurs avantages conséquents vis à vis des techniques d'élaboration sous vide :

- ✓ Technologie de mise en œuvre économique.
- ✓ Gamme de vitesses de synthèse importante.
- ✓ Formes de substrats et dimensions larges.

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intensiostatique et en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu. Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte [52].



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst détermine le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Mn^{+}} \quad (2.2)$$

Avec  $E^0$  : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V).

$a_{Mn^{+}}$  : l'activité de l'ion  $M^{n+}$

$n$  : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

$F$  : la constante de Faraday (96500 C·mol<sup>-1</sup>)

$T$  : la température absolue (K)

et  $R$  : la constante des gaz parfaits (8,31 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

### 2.3.2.Électrolyte

Un électrolyte est une substance conductrice, elle contient des ions mobiles. Il existe des électrolytes liquides et solides. Les électrolytes liquides sont les électrolytes aqueux dans lesquels les ions proviennent d'un sel soluble et les sels fondus qui ne sont constitués que d'ions. Les électrolytes solides sont en cristaux mobile utilisé le médicament dans les membranes comme échangeuses d'ions. Une substance non électrolytique ne conduit pas le courant électrique une fois dissoute dans l'eau traditionnellement l'électricité est générée par le mouvement

des électrons. Le même principe appliquée ici, mais au lieu d'avoir les électrons en mouvement, ce sont les ions d'une solution. Une solution électrolytique est une solution contenant des ions [53].

### 2.3.3. Mécanismes de l'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro cristallisation (figure 2.9) peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

✓ Le transfert de masse :

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution, trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

- La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.
- La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode.
- La convection de la solution (agitations mécaniques, thermiques...etc.)

✓ Le transfert de charge :

Depuis plusieurs décennies, une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à  $300 \text{ \AA}$  considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils.

S'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'atome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites.

✓ La cristallisation :

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contamination, additifs, température, surtension...). L'adon se

développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer. Le processus de la formation du dépôt peut se décomposer en deux processus principaux : la germination et la croissance des germes formés. L'électro cristallisation du métal se produit à l'interface d'un substrat conducteur électronique et d'une solution (conducteur ionique).

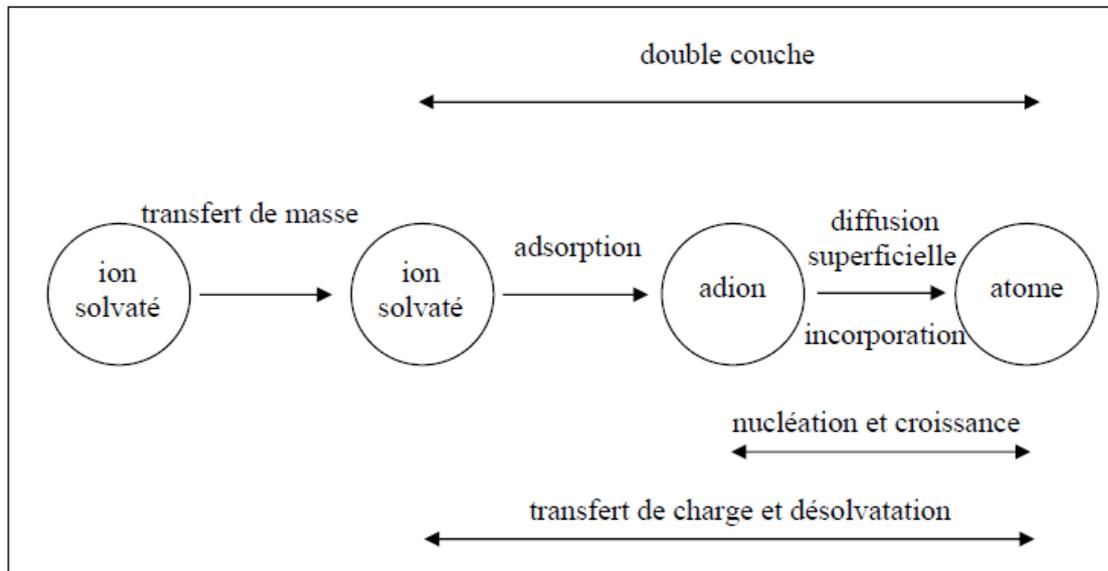


Figure 2.9 : Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [54]

## 2.4. Etude de la structure de l'interface

### 2.4.1. La cellule traditionnelle de Hull

La cellule de Hull est une cellule de test trapézoïdale pour la galvanoplastie, elle a été introduite pour la première fois en 1939 [55] et a été utilisée à titre expérimental comme outil pour les recherches sur des métaux simples, des alliages et des dépôts composites. Elle consiste en une anode, cathode inclinée et deux murs isolants. La conception permet une large gamme de densités de courant à atteindre en une seule expérience. Bien que la cellule de Hull classique soit utilisée depuis de nombreuses années, en particulier dans les laboratoires de contrôle de processus de galvanoplastie, elle a beaucoup limitations expérimentales. Ceux-ci peuvent inclure les conditions hydrodynamiques mal définies où la dimension trapézoïdale peut introduire une agitation non uniforme de l'électrolyte et des variations locales de température, pH, conductivité et

composition peuvent se produire. Ces lacunes ont limité l'utilisation de la cellule de Hull pour des conditions de transport de masse contrôlables et reproductibles.

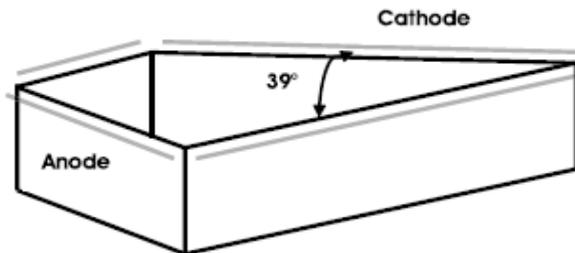


Figure 2.10 : La cellule traditionnelle de Hull [56].

#### 2.4.2. Création d'une Cellule RCH.

Une lacune de la cellule de coque traditionnelle est l'absence de conditions de transport de masse contrôlées. En effet, pour de nombreux procédés de dépôt, le transport de masse est une étape cruciale ; des exemples incluent le dépôt de métaux en présence d'agents de nivellement ou le dépôt d'alliage avec un composant étant présent à faible concentration [56]. Dans de tels cas, l'interprétation d'une plaque cellulaire de Hull est difficile et la cellule ne peut pas être utilisée efficacement. Pour résoudre ce problème, plusieurs auteurs ont proposé des cellules de type Hull comportant des conditions hydrodynamiques contrôlées [57].

#### 2.4.3. La cellule de la coque à cylindre rotative.

Une cellule RCH (cylindre de Hull rotative) récente, mise au point dans le commerce, consiste en une électrode de travail cylindrique rotative, un cylindre isolant concentrique fixe et une contre-électrode concentrique (Fig. 2.11). Cette cellule permet d'étudier une vaste plage de densités de courant au cours d'une seule expérience, dans des conditions de transport de masse bien contrôlées. Ceci est particulièrement bénéfique pour les études quantitatives d'électrodéposition car il permet une qualité reproductible des dépôts et une surveillance de l'électrolyte dans des conditions de fonctionnement contrôlées. Les dimensions ont été choisies pour donner une distribution de courant primaire similaire à la cellule de Hull trapézoïdale classique. Une équation empirique pour

la distribution du courant primaire sur une cellule RCH similaire a été rapportée dans la littérature [58].

$$\frac{j_x}{j_{ave}} = \frac{0.535 - 0.458 \times (x/y)}{[0.0233 + (x/y)^2]^{1/2}} + 8.52 \times 10^{-5} \times \exp(7.17 \times (x/y)) \quad (2.3)$$

$j_x$  : La densité de courant locale sur l'électrode de travail

$j_{ave}$  : La densité de courant moyenne (appliquée) sur l'électrode de travail

$\frac{x}{y}$ : La distance sans dimension le long de l'électrode de travail.

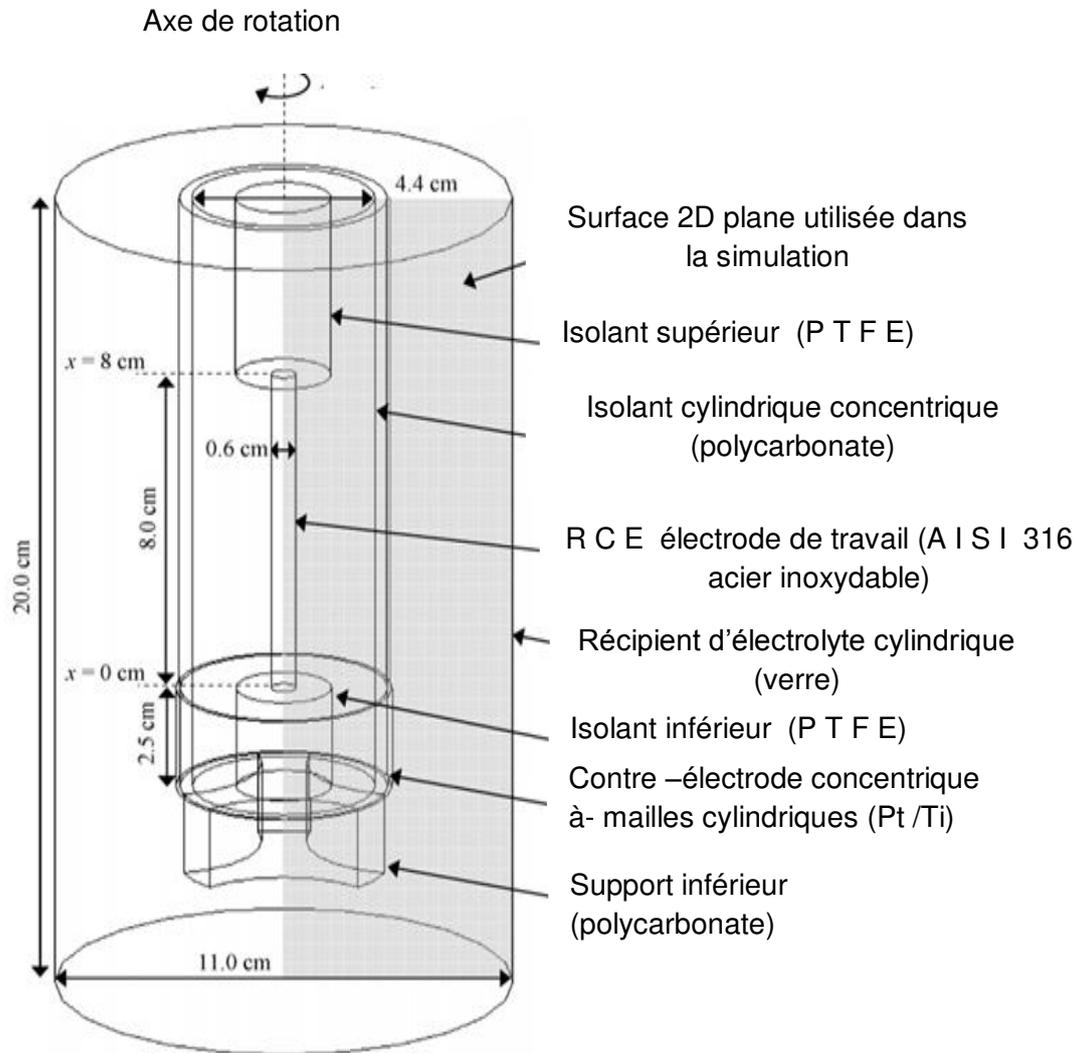


Figure2.11 : La cellule de la coque à cylindre rotatif (RCH) [59].

✓ Leur composition

Elle consiste en une électrode rotative cylindrique de travail (acier inoxydable 316, de hauteur 8,0 cm , de diamètre 0,6 cm), une contre-électrode concentrique (Pt / Ti, d'épaisseur 0,1 cm, de hauteur 2,5 cm , de diamètre intérieur 5,2 cm), deux isolants cylindriques en PTFE (supérieur de diamètre 2,3 cm et inférieur de diamètre 4,5 cm ou longueur 2,5 cm) respectivement), un isolant concentrique en polycarbonate (diamètre intérieur de 4,4 cm, diamètre extérieur de 5,0 cm, longueur de 15,0 cm), un support en polycarbonate à fond fixe et un récipient cylindrique de verre pour l'électrolyte (diamètre intérieur de 11,0 cm, hauteur de 20,0 cm). L'électrode de travail était positionnée au centre ; l'isolant supérieur et inférieur dépassait de 0,85 cm de l'électrode de travail et faisait un angle de 90 ° avec elle [60].

#### 2.4.4. Le principe de leur application

La contre-électrode a été placée à l'extérieur de l'isolant concentrique en polycarbonate et les répartitions de courant et de potentiel dans l'électrolyte ont été fournies via une ouverture située au bas de l'isolant concentrique en polycarbonate. La distance de la face circumférentielle de l'isolant inférieur en PTFE à l'intérieur la face de l'isolant concentrique en polycarbonate était de 1,05 cm. Avec cette conception de cellule RCH, une distribution volontairement non uniforme du courant, du potentiel et de la concentration se produira sur la longueur de l'électrode de travail. Cela est dû à la distance variable entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La position à  $x = 0$  a la densité de courant et le potentiel d'électrode les plus élevés car elle est la plus proche de la contre-électrode. À  $x = 8$ , la densité de courant et le potentiel d'électrode les plus bas sont les plus éloignés de la contre-électrode. Le support inférieur en polycarbonate n'a qu'un effet de blindage mineur du courant et de la potentielle distribution longue de la cathode. Distributions actuelles et potentielles dans la direction radiale le long de l'électrode de travail sont uniformément réparties [58]. Les figure (2.12) sont réelles.

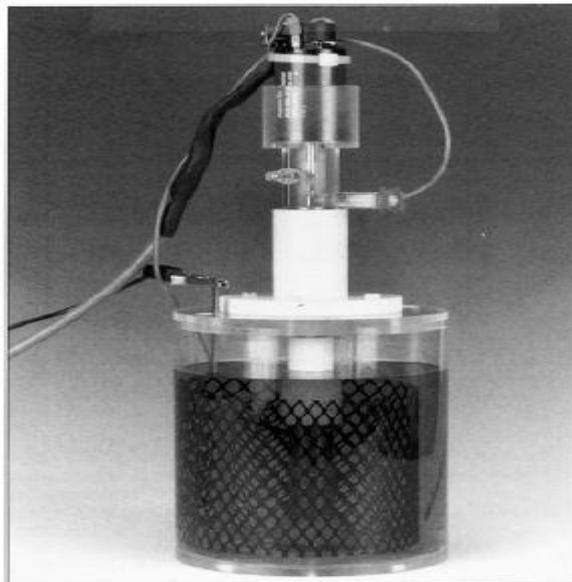


Figure2.12 : La cellule RCH [55].

✓ Ses avantages

L'avantage de la conception actuelle est que les bulles de gaz, qui se forment parfois au niveau de la cathode densité de courant élevée, peut quitter la surface de l'électrode sans perturber les réactions se déroulant sur la partie à faible densité de courant de la surface. La figure 3 montre une photographie du présent assemblage de cellules, comprenant un moteur, une cathode rotative et fixe. contre-électrode. Ce dernier est un maillage commercial en titane revêtu d'oxyde placé de manière concentrique l'extérieur du cylindre séparateur. D'autres matériaux d'anode sous la forme de feuilles de mailles peuvent également être utilisés.

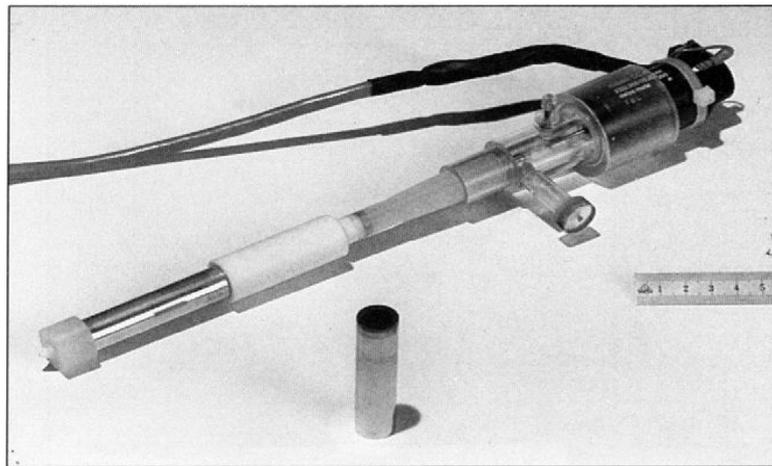


Figure2.13 : Ensemble d'électrodes rotatives [57].

En l'absence d'effets sur le transport de masse, l'uniformité de la distribution du courant dans les cellules électrochimiques dépend du rapport entre résistance de polarisation à la surface de l'électrode et résistance ohmique de l'électrolyte. Ce rapport est exprimé par le Numéro de Wagner. Pour la cinétique de Tafel, le nombre de Wagner est donné par l'équation :

$$W_a = \frac{d\eta/di}{pe} = \frac{B_{CK}}{i_{avgl}} \quad (2.4)$$

$\eta$  : Le sur tensions

$L$  : une longueur sans dimension

$i_{se}$  : La densité de courant moyenne

## Conclusion

Une nouvelle conception de cellule, la cellule RCH, a été décrite et testée. Elle peut avantageusement remplacer la cellule de Hull classique pour les applications d'électrodéposition impliquant une ou plusieurs réactions à contrôle de transport de masse. Optimisé de telle sorte que la distribution du courant primaire correspond étroitement à celle de la cellule de Hull conventionnelle. L'utilisation d'une cathode à cylindre rotatif permet d'obtenir des conditions de transport de masse uniformes et bien contrôlées. En raison de sa conception simple, la cellule RCH.

## CHAPITRE 3 : ETUDE ET SIMULATION DE TECHNIQUE

### RCH PAR LA METHODE DES ELEMENTS FINIS

#### Introduction :

Au fil des années, diverses techniques ont été adaptées au domaine de l'étude de l'interface électrode/électrolyte, bien que les modèles de base qui régissent le procédé d'électrodéposition sont bien connus. Dans cette partie, on va s'intéresser aux mesures stationnaires des processus de dépôt qui peuvent produire des matériaux avec propriétés standard à faible coût [62] utilisant un processus de dépôt de cuivre relativement simple. Le contenu de ce chapitre porte sur la modélisation et la simulation de la technique (RCH) d'un point de vue théorique à l'aide de l'outil des éléments finis COMSOL Multiphysics.

#### 3.1. Principe de la RCH d'un point de vue théorique.

La cellule de la coque à cylindre rotatif est une technique nouvellement développée dans l'électrodéposition (comme on la présenter dans le chapitre précédent). Elle est utilisée pour étudier Cette cellule permet l'investigation d'un large éventail de gamme de densité de courant dans une seule expérience, sous bien contrôlé conditions de transport de masse. Ceci est très bénéfique pour études quantitatives d'électrodéposition car il permet reproductible qualité des dépôts et surveillance de l'électrolyte sous contrôle des conditions de fonctionnement. De nombreuses modifications de conception de la cellule de Hull ont été explorées. Celles-ci comprennent une étude préliminaire sur l'électrodéposition à haute vitesse par Graham et Pinkerton [63]. Leur conception consistait d'une contre-électrode conique placée symétriquement autour l'électrode cylindrique en rotation. De nombreuses variantes modernes de la cellule de cylindre de rotation (RCH) sont disponibles et ont fourni un outil expérimental important pour les études de l'électrodéposition. Ces géométries ont été utilisées pour la mesure distribution de courant non uniforme, transport de masse et la puissance de projection des bains de galvanoplastie dans des conditions d'écoulement turbulent contrôlé. Et pour les études quantitatives et à

grande vitesse d'électrodéposition, Afshar et al. [63] ont fourni des mesures expérimentales de dépôt de cuivre dans quatre variantes de la cellule de Hull en rotation [63]. La conception a utilisé des cathodes coniques verticales ou inversées et une anode extérieure cylindrique, une cathode RCE à segment cathode inclinée et une électrode cylindrique rotative (RCE) cathode avec l'anode réglée à 52 et au-dessous du RCE. Un autre par exemple, Kadija et al. ont étudié une cathode RCE avec une anode Co-rotative sur la partie inférieure de l'arbre (en l'absence et présence de déflecteurs coniques ou à disque isolant) .

### 3.1.1. La méthode des éléments finis COMSOL

COMSOL Multiphysics : est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de simuler de nombreuses applications physiques en ingénierie, et tout particulièrement les phénomènes couplés ou simulation multi-physiques [62]. Il a été créé en 1986 par des étudiants de Germund Dahlquist, à l'institut royal de technologie à Stockholm en Suède[61]. La première version de COMSOL Multiphysics est sortie en 1998. L'utilisateur définit ses couplages ou sélectionne les interfaces prédéfinies, les différentes étapes du processus de modélisation, définir la géométrie, les propriétés des matériaux, la ou les physiques de maillage, choisi, résoudre et afficher les résultats. Des modules d'applications optionnels offrent des interfaces spécialisées notamment en mécanique linéaire et non linéaire, acoustique, écoulement, transfert de chaleur, génie chimique , géophysique, électromagnétisme, corrosion ,etc. La figure 3.1 présente un exemple d'application par cette méthode.

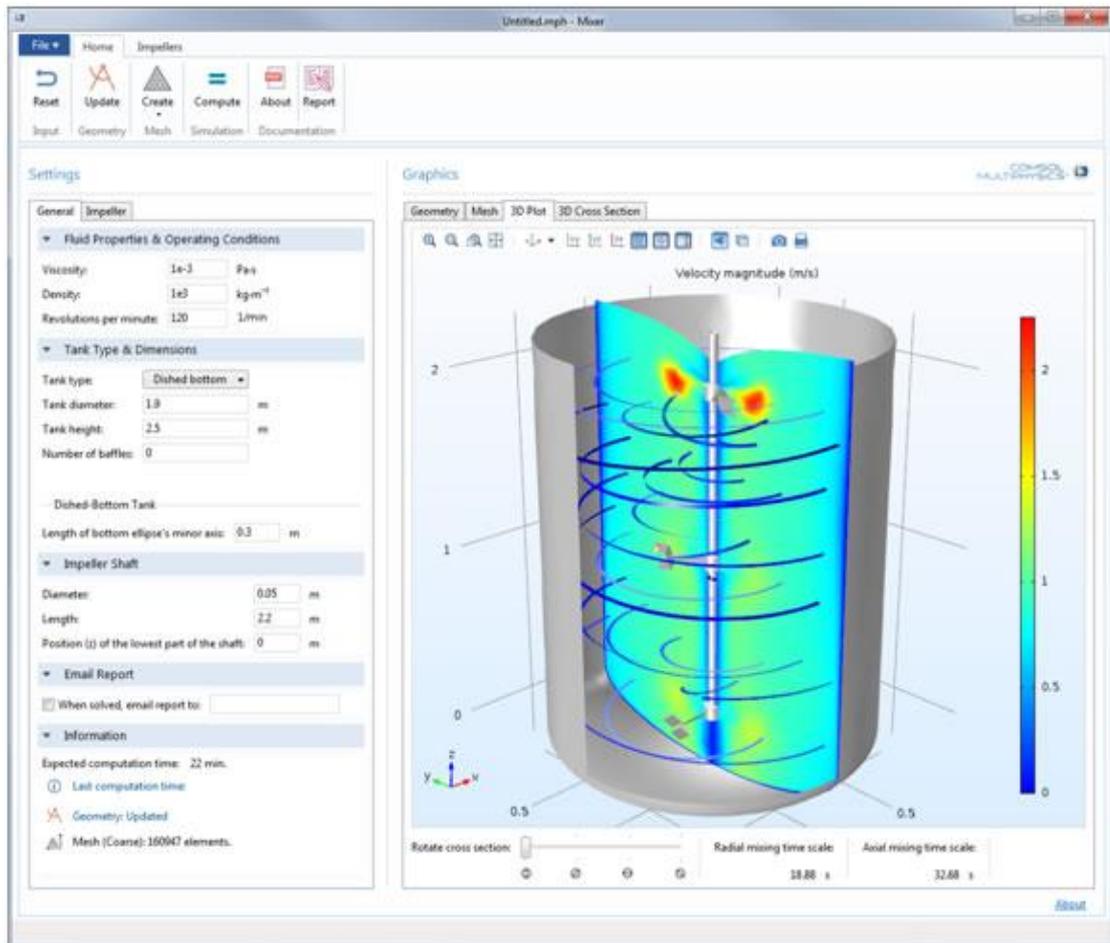


Figure 3.1: Simulation électrique d'une électrode de pacemaker [64]

### 3.1.2. Principe de diffusion et la loi de Fick :

La loi de Fick décrit la diffusion de la matière dans un milieu binaire. Elle a été établie par Adolf Fick [65] en 1855. Reliant le flux de la matière  $J_j$  au gradient de concentration  $C_j$ , Ce type de loi nommée loi de diffusion en mathématiques apparaît dans les systèmes décrivant un transport (masse, énergie, etc.). La loi exprime une relation linéaire entre le flux de matière  $J_j$  et le gradient de concentration  $C_j$  de celle-ci :

$$J_j = -\rho D_{ij} \nabla C_j \quad (3.1)$$

Avec

$D_{ij}$  : coefficient de diffusion binaire (unité  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$C_j$  : fraction massique.

$J_j$  : flux massique (unité  $\text{kg}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )

$\rho$  : Masse volumique (unité  $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ )

### 3.1.3. Principe de diffusion et la loi de Tafel :

La loi de Tafel en électrochimie relie la surtension entre les électrodes à la densité de courant. L'équation de Tafel fut tout d'abord une loi empirique, déterminée expérimentalement, et qui a fait l'objet, plus tardivement, d'une mise en contexte théorique [66]. Cette loi doit son nom au chimiste suisse Julius Tafel (1862-1918). Elle s'applique à diverses applications de l'électrochimie : pile à combustible, électrolyseur ou galvanoplastie.

Elle peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = \frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

Avec :

$\Delta E = E - E_0$ : La surtension

$R$  : Constante universelle des gaz parfaits

$T$  : Température absolue

$\alpha$  : Coefficient de transfert de charge

$F$  : constante de Faraday

$I_0$  : La densité de courant d'échange

$I$  : La densité de courant effective

## 3.2. Création du modèle de simulation

### 3.2.1. Définition du modèle

Ce modèle contient un seul domaine 2D. La longueur du domaine,  $L$  (m), est basée sur le vecteur de densité de courant d'électrolyte,  $i_L$  ( $A/m^2$ ) et l'électrolyte de conductivité,  $\sigma_L$  (s/m), qui est supposé être une constante.

$$i_L = -\sigma_L \nabla \varphi_L \quad (3.3)$$

### 3.2.2. Domaine des équations :

Nous supposons la présence d'une grande quantité d'électrolyte support. C'est un sel inerte qui est ajouté dans des expériences d'électrodéposition pour augmenter la conductivité de l'électrolyte sans interférer avec la chimie de réaction. Dans ces conditions, la résistance de la solution est suffisamment faible pour que le champ électrique soit négligeable, et on peut supposer  $\varphi_L=0$ .

L'interface d'électroanalyse met en œuvre des équations de distribution de courant de base. Les distributions de courant primaire, secondaire et tertiaire (aussi connu comme une Loi d'Ohm). L'équation de champ est l'équation de propagation pour décrire le transport chimique des espèces électroactives A et B:

$$N = -D \nabla c \quad (3.3)$$

D : Coefficient de propagation

N : Le vecteur de flux

### 3.2.3. Équations aux limites :

Les deux espèces oxydées et réduites sont également concentrées à  $i_0 = 1$  v dans le cœur de la solution ( $x = L$ ).

A la surface de l'électrode de travail ( $x = 0$ ), l'espèce réactive A s'oxyde (perd un électron) pour former le produit B.

Par convention, les réactions électrochimiques sont écrites dans la direction réductrice:



Le coefficient stœchiométrique est -1 pour B, le "réactif" dans la direction réductrice, et +1 pour A, le "produit" dans la direction oxydative. Le nombre d'électrons transférés, n, équivaut à deux (dans le cas de cuivre).

La densité de courant pour cette réaction est donnée par l'équation électro - analytique Butler-Volmer pour une oxydation :

$$i_{Loc} = -i_0 10^{-\eta/A_C} \quad (3.5)$$

Dans laquelle :

$i_{Loc}$  : est la densité du courant de réaction électrique individuel local.

$i_0$  : est la densité du flux d'échange.

$\eta$  : est le surtension à l'électrode de travail.

$A_C$  : est le coefficient de transfert cathodique.

Ce potentiel est la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre (potentiel de réduction formel) du couple redox des espèces A et B,  $E_{eq}$ :

$$\eta = \varphi_{s,ext} - \varphi_L - E_{eq} \quad (3.6)$$

Selon les lois d'électrolyse de Faraday, Définit le débit proportionnel à la densité de tension :

$$n \cdot N = \frac{V i_{Loc,cu}}{nF} \quad (3.7)$$

Pour la distribution à courant élevé, plus la distribution de courant secondaire à l'interface, une solution pour concentrer les ions cuivre en utilisant une interface de transfert d'espèce diluée. Pour le modèle de transport en diffusant du Fickian dans une couche de diffusion épaisse d'une épaisseur de 30um.

Ajuster la cinétique de l'électrode pour que la mise au point soit prise en charge en utilisant l'expression :

$$i_{lco,cu} = -\left(\frac{c}{c_b}\right) i_0 10^{\frac{-\eta}{Ac}} \quad (3.8)$$

Dans laquelle :

$c_b$  : est la concentration d'ions cuivrique en solution.

$C$  : est la concentration d'ions.

Concentration d'ions de cuivre en vrac. A la surface du pôle de travail, un couple d'ions cuivre s'infiltré dans la frontière pour la densité de courant locale utilisant la limite de couplage interface électrolyte.

### 3.3.Aspects expérimentaux de la RCH

Les composantes réelles et imaginaires de distribution de courant non uniforme donnent des informations sur la cinétique et les propriétés de transport de masse de la cellule, ainsi que ses propriétés capacitives, en mesurant (RCH) à une gamme de fréquences, l'influence relative des différents constituants de la physique du système peut être interprétée comme une fonction à l'échelle de temps. La composante réelle de densité de courant correspond à une résistance en phase avec la tension appliquée. Ensemble de Densité de courant moyenne. Cette condition aux limites se traduit par un potentiel de travail stable. Les limites de l'électrode qui respectent la valeur de densité de courant moyenne. Arriver Concentration d'ions de cuivre en vrac. A la surface du pôle de travail, un couple d'ions cuivre s'infiltré dans la frontière pour une densité de courant locale utilisant la limite de couplage interface électrolyte. Ceci détermine que le débit est proportionnel à la densité de tension.

#### 3.3.1 Mesure expérimentale

Le montage pour effectuer les mesures de RCH repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, Contre-électrode fixe, et séparateur d'isolant concentrique (figure3.2). L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la mesure des distributions des courants et concentration et potentiel irréguliers. La contre-électrode fixe permet la

mesure du potentiel dans la cellule. Dans les exemples traités dans ce mémoire, le choix d'une électrode de travail (RCE) se fera en fonction de l'électrolyte et du matériau étudié présent dans la cellule. En présence d'une concentration d'ions de cuivre en vrac. A la surface de l'électrode de travail, un couple d'ions cuivriques s'infiltrera dans la frontière pour une densité de courant locale. La figure (3.3) présente le schéma du montage de cette mesure [67].



Figure 3. 2 : Photographie de l'outil d'électrodéposition et de la RCH in situ [67].

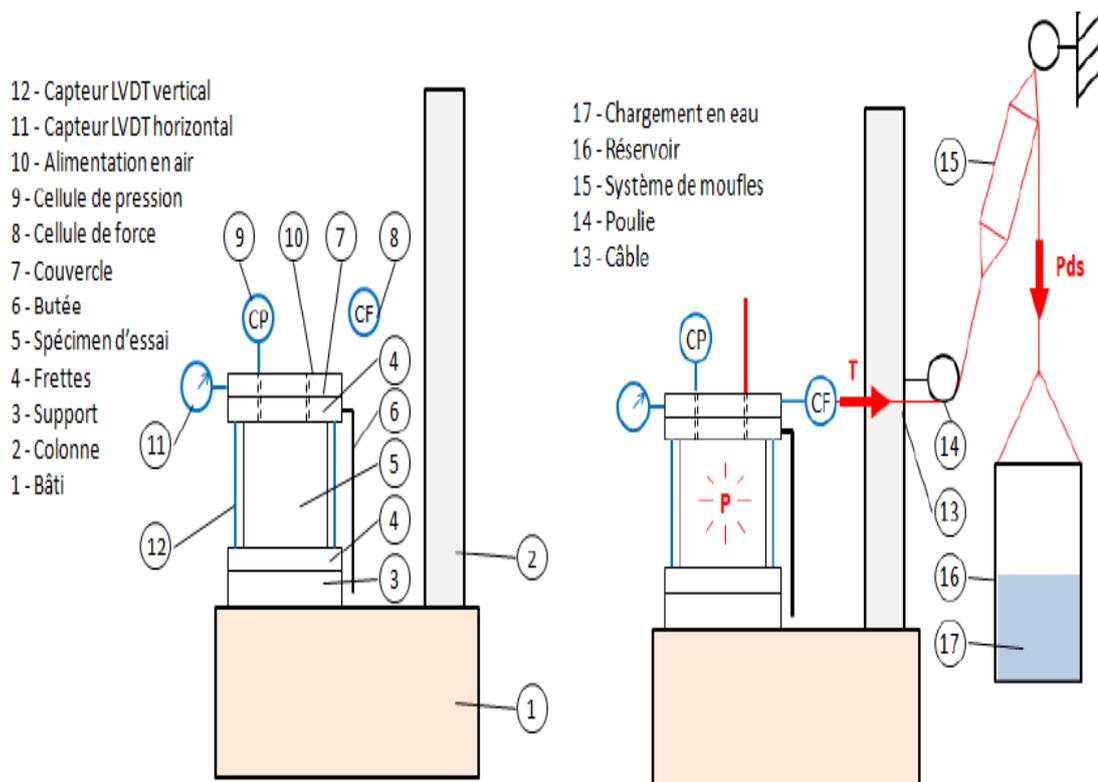


Figure 3. 3: Schéma du montage pour les mesures de RCH [67]

### 3.4. Les étapes de simulation

Le système modélisé représente une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode.

#### 3.4.1. Modèle assistant (modèle wizzard)

Nous avons sélectionné le model assistant " Model Wizzard", cette option permet de définir pas à pas les modalités du problème, en suite nous avons choisis un modèle en 2D [63].

#### 3.4.2. Etude d'électroanalyse.

Nous avons par la suite choisi le modèle du physique approprié sélectionnant la catégorie Electrochimie> Electroanalyse. L'interface d'électroanalyse comporte les équations, les conditions aux limites et les termes d'expression des taux pour la modélisation du transport massique des espèces et ions diluées. En dans la

couche de déploiement, Précision des concentrations d'espèces électriquement actives. L'interface physique contenir possède des fonctionnalités dédiées à la modélisation RCH électrochimique. Nous avons utilisé cette interface physique pour modéliser les problèmes électro-analytiques avec des solutions électrolytiques contenant une grande quantité d'électrolyte "support", et ajuster la cinétique de l'électrode. Les paramètres de cette interface physique peuvent être choisis pour simuler le transport d'espèces chimiques par diffusion (loi de Fick, Expression de Tafel) et la migration[66], appliquer (loi de Faraday), (Lorsque couplé avec un flux électrique) et la convection (lorsqu'elle est couplée au flux de fluide).

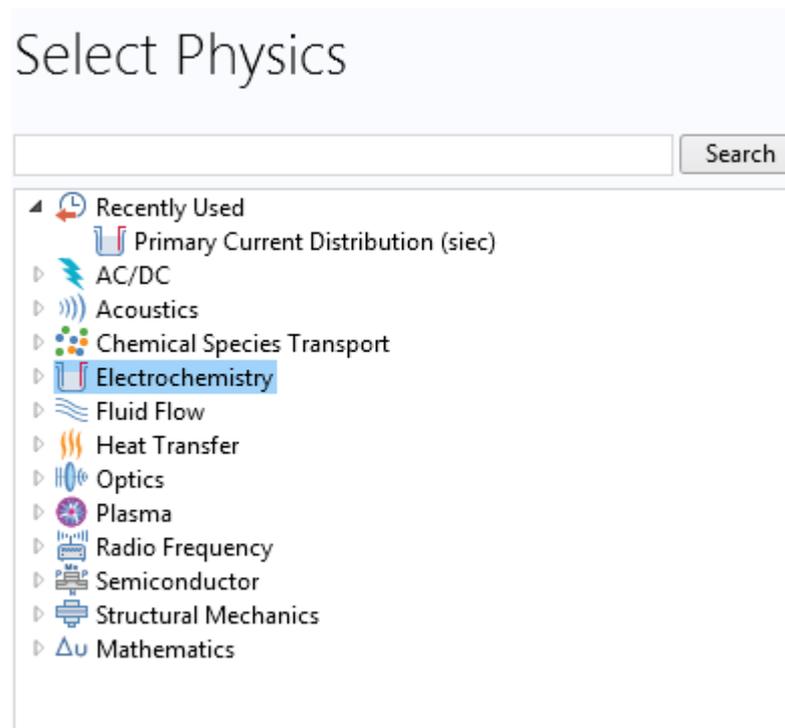


Figure 3. 4: L'analyse de l'interface

Après avoir sélectionné le modèle, nous devons entrer les concentrations des espèces oxydées et réduites ainsi le nombre des espèces comme il est représentées dans la figure.3.4

# Review Physics Interface

Primary Current Distribution (siec)

Dependent Variables	
Electrolyte potential:	<input type="text" value="phil"/>
Electric potential:	<input type="text" value="phis"/>

Figure.3.5: Représentation des concentrations de couple

Dans l'étude de ce modèle, nous avons utilisé une série de courants appropriée pour notre problème. Dans l'arborescence nous devons sélectionner l'étude prédéfinie, cette étude est utilisée pour les distributions le long de l'électrode de travail de la cellule RCH primaire, secondaire et tertiaire dans les cellules électrochimiques qui résout les perturbations dans des procédés d'électrodéposition. On utilise cette étude de l'interface de distribution de courant primaire pour résoudre le potentiel électrolytique

### 3.4.3. Définition des paramètres globaux

Le système modélisé représente le transport de masse des espèces oxydées et réduites. Il a été décidé de modéliser la cinétique de transport de décharge pour une géométrie de dimension 2D, c'est-à-dire sur une ligne d'écoulement représentant le transport de masse sur la surface de l'électrode de travail où l'une des extrémités est l'interface électrode électrolyte /, et l'autre représente l'interface électrode/décharge.

On a créé la géométrie du modèle comme un seul intervalle de longueur (Le paramètre était inclus dans la liste des paramètres qui ont été chargés à partir du fichier texte.)

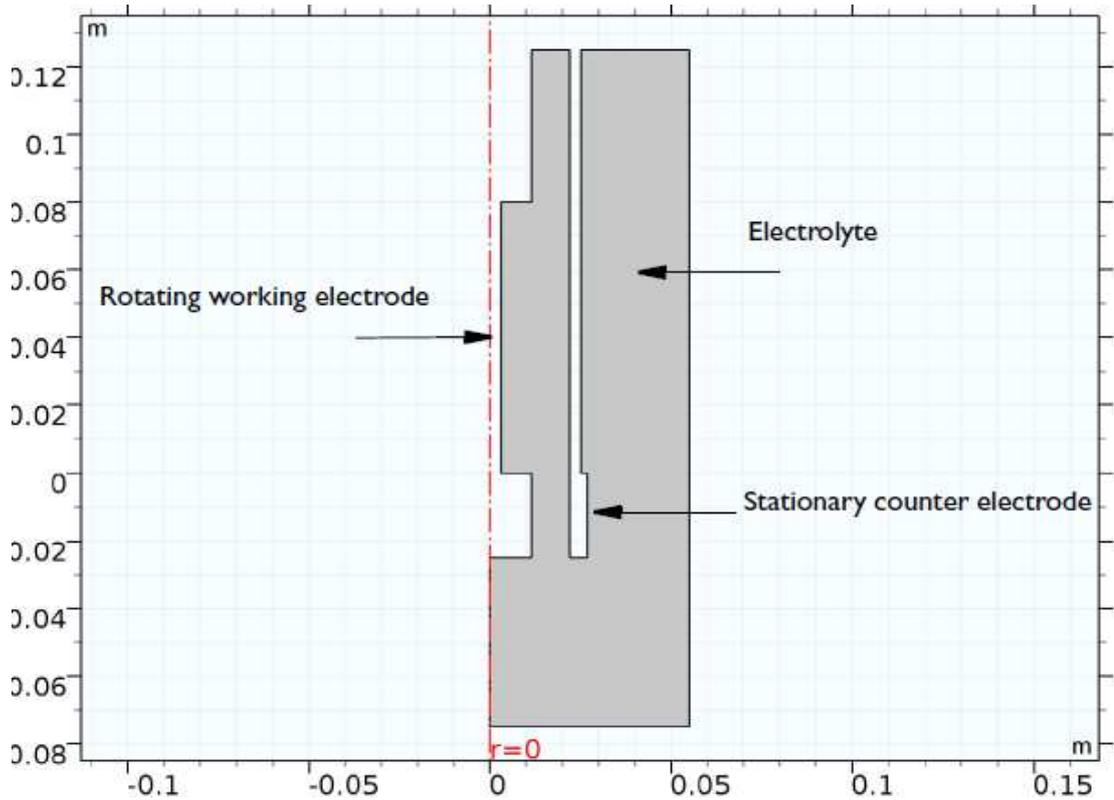


Figure 3. 6 : Surface de l'électrode représentée en géométrie 2D sous COMSOL

Nous avons utilisé les paramètres montrés dans la figure 3.7. Prenons l'exemple d'électrodéposition de cuivre.

- ✓ Le vecteur de densité d'électrolyte ( $i_L$ ) :  $A/m^2$
- ✓ Conductivité de l'Électrolyte ( $\sigma_l$ ) :  $(s/m)$
- ✓ Tension d'Électrolyte ( $\varphi_l$ ) :  $0v$
- ✓ Couche de déploiement (30 $\mu$ m)
- ✓ Concentration d'ions ( $c$ ) :  $(mol/m^3)$
- ✓ Le vecteur de flux ( $N$ ) :  $(mol / m^2)$
- ✓ Coefficient de propagation( $D$ ) :  $(m^2/s)$
- ✓ Concentration d'ions de soufre en vrac ( $c_b$ ) :  $(mol/m^3)$
- ✓ Constante de Faraday( $F$ ) :  $(96485 C/mol)$
- ✓ Conductivité électrolytique :  $(0.35 S/cm)$
- ✓ Longueur de l'électrode de travail ( $H$ ) :  $(8cm)$
- ✓ Densité de courant appliquée ( $i_{app}$ ) :  $(-100 A/m^2)$

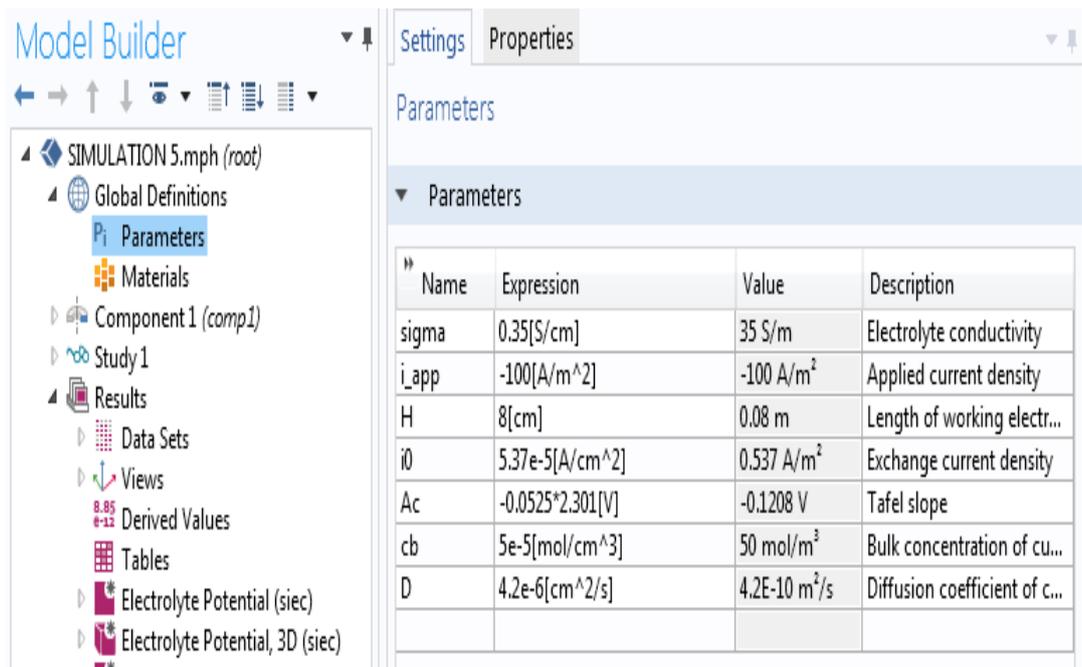


Figure 3. 7: Paramètres du modèle

#### 3.4.4. Diffusion

Dans la fenêtre de propriétés de transport, nous avons ajouté le coefficient de diffusion défini dans les paramètres sous l'onglet de Diffusion, nous configurons la physique commençant par les coefficients de diffusion pour les ions.

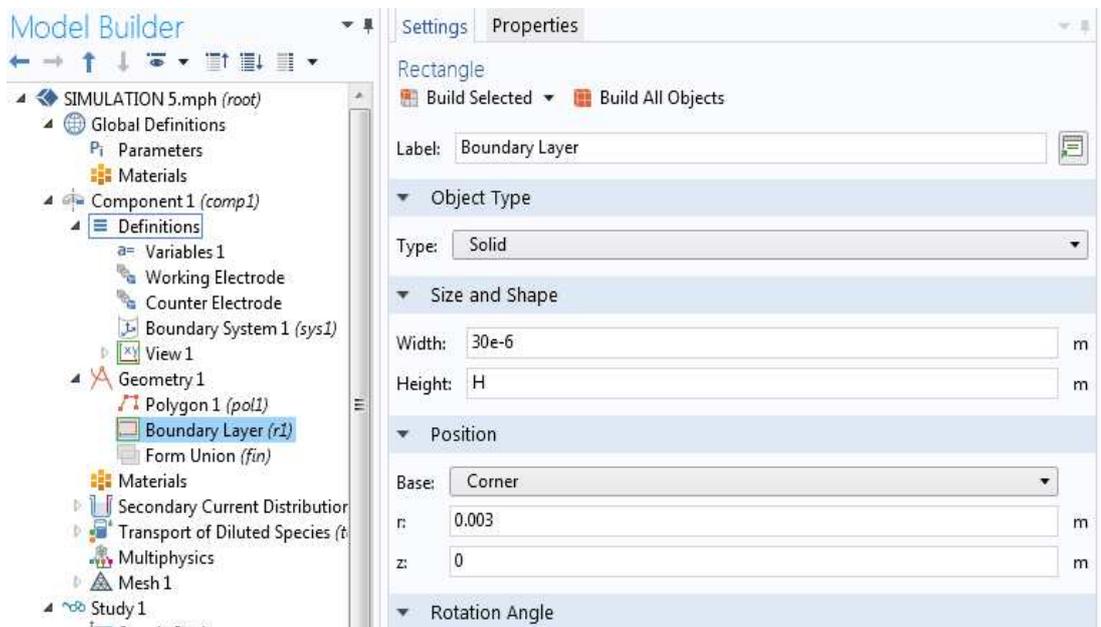


Figure 3 .8: Définition des conditions aux limites

### 3.4.5 Géométrie

Dans cette étape, nous modifions le maillage par défaut en spécifiant la taille maximale de l'élément sur l'électrode, il est maintenant possible de voir le maillage de notre surface d'électrode, Il est possible de définir manuellement les paramètres de maillage, mais nous n'aurons pas à le faire dans le cadre de cet exemple.

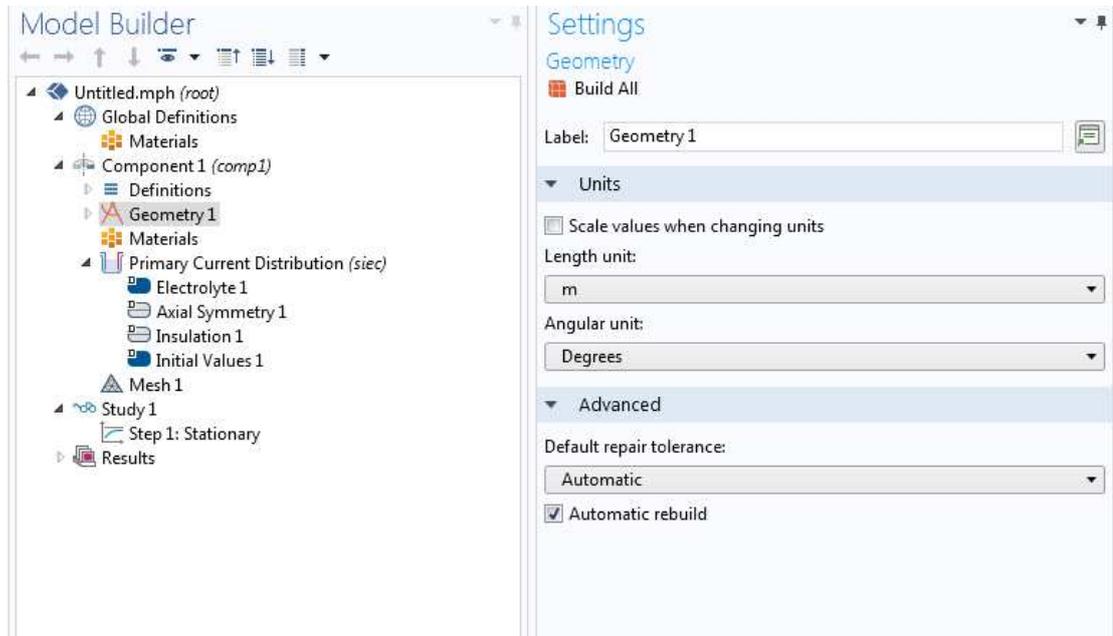


Figure3.9. Définition de taille de maillage

### 3.4.6. Etude de simulation

Pour étudier l'effet de paramètre de la variation de valeur  $i_{app}$ , dans le modèle de simulation on ajouté les variables dans le tableau suivant :

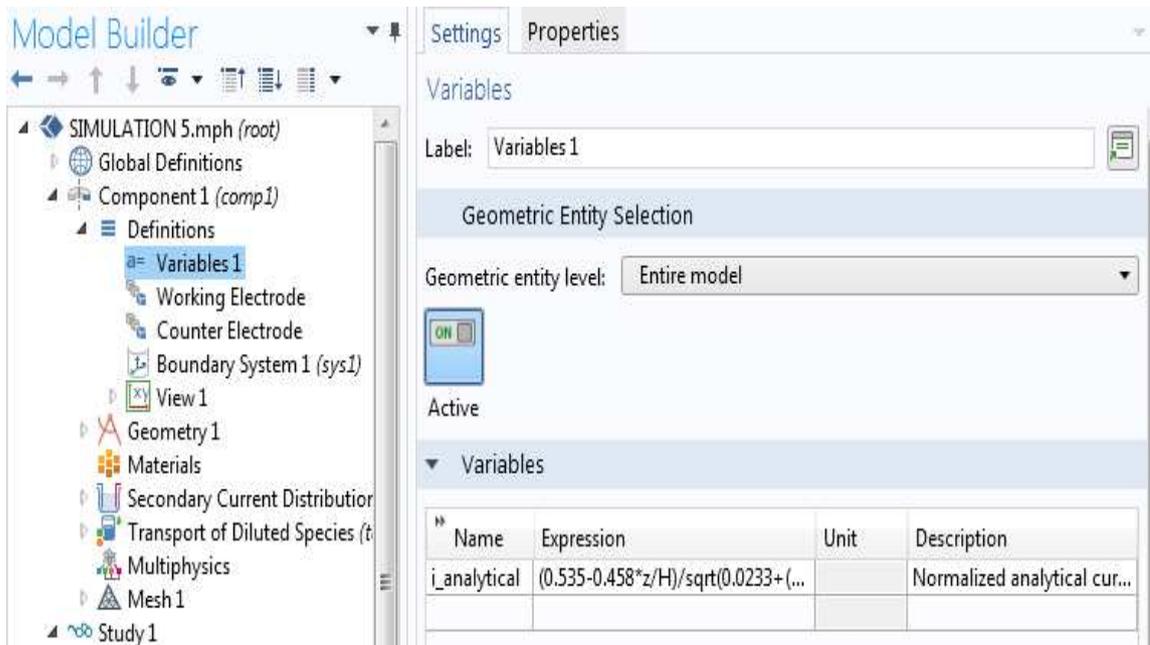


Figure 3.10 : Variables du modèle

### 3.4.7. Le courant secondaire

Dans cette étape nous avons ajouté le potentiel d'électrolyte et la surface de l'électrode pour créer le courant secondaire comme il est représentées dans la figure 3.11 et la figure 3.12 .

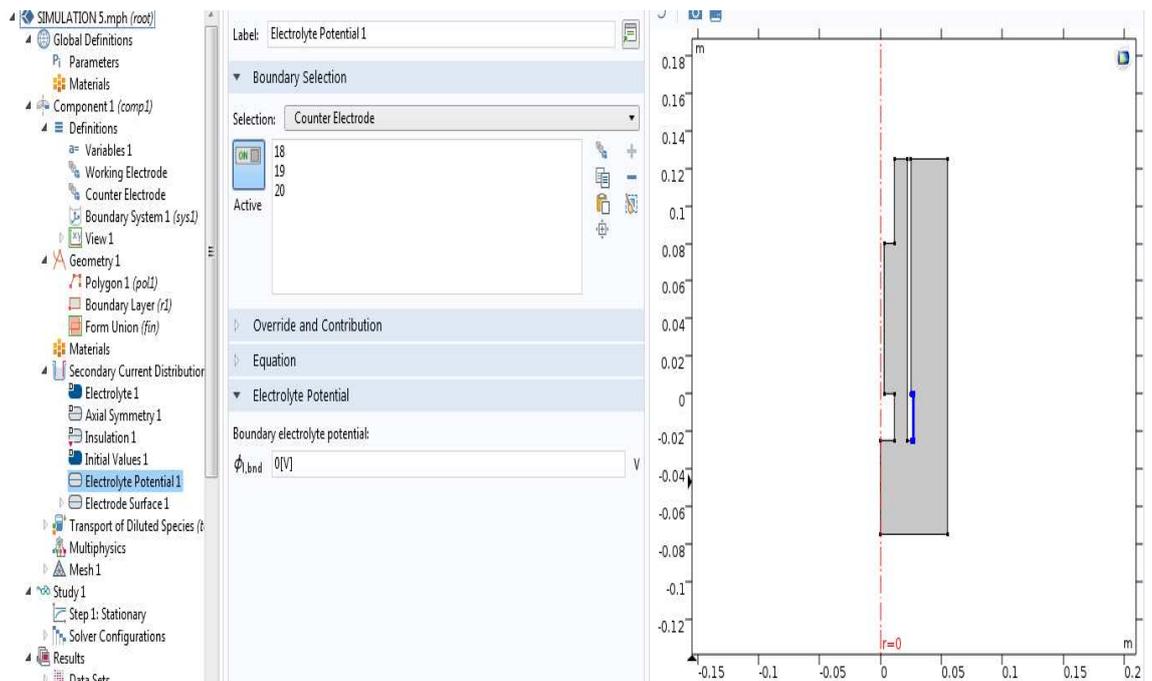


Figure 3.11 : Le potentiel d'électrolyte

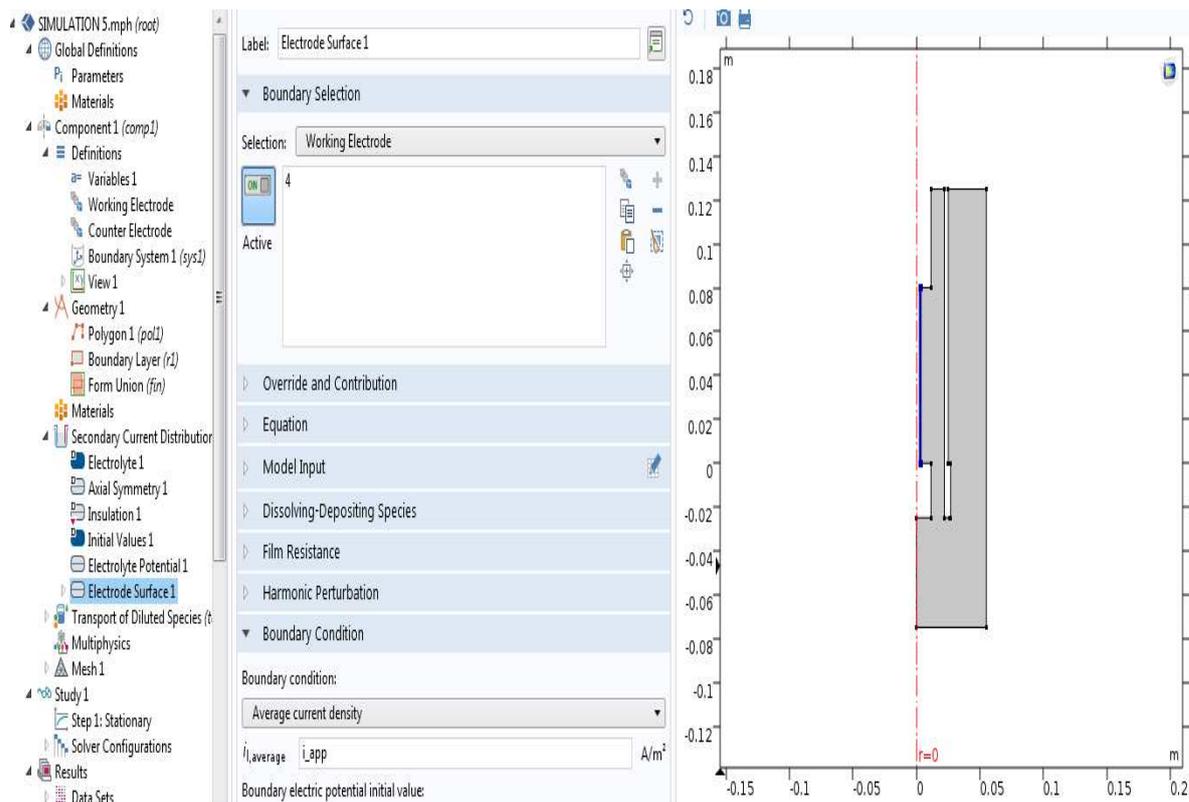


Figure 3.12 : La surface de L'électrode

## Conclusion

Des simulations numériques des distributions de courant, de potentiel et de concentration non uniformes le long de la cathode d'une cellule de Hull à cylindre rotatif (cellule de RotaHull) sont effectuées à l'aide de méthodes par éléments finis. L'électrodéposition de cuivre à partir d'un électrolyte de sulfate acide est utilisée comme système de test. Les distributions de courant primaire, secondaire et tertiaire sont examinées [68]. L'importance d'une hydrodynamique contrôlable et uniformément accessible sur toute la longueur de la cathode RCH est démontrée. La cinétique de transfert de charge est décrite par une approximation de Tafel, tandis que le transport de masse est considéré en utilisant une expression de couche de diffusion nernstienne. Les effets de la densité de courant appliquée et des vitesses de rotation des électrodes sur la distribution du potentiel et du courant le long de la cathode RCH sont étudiés. Une expression de la distribution de courant primaire et une corrélation de transport de masse sans dimension facilitent les comparaisons avec les simulations.

## CHAPITRE 4 : RESULTATS DE LA SIMULATION

### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'apport des mesures de RCH par simulation sur COMSOL et l'amélioration de l'interprétation des phénomènes à l'interface électrode/électrolyte dans le cas d'électrodéposition. Ce processus a été sélectionné parce que c'est l'un des processus les plus étudiés dans le domaine [62]. Les résultats de simulation ont pour but d'évaluer les performances suivantes:

- ✓ Analyser distributions de courant le long de l'électrode de travail de la cellule RCH : Primaire, secondaire et tertiaire
- ✓ Analyser l'effet de la diffusivité, et la couche de déploiement
- ✓ Analyser les courants non uniformes
- ✓ Analyser la densité de courant moyenne.

### 4.1. Discussion et traitement des résultats :

La simulation des distributions de courant primaire, secondaire et tertiaire ont été effectuées. Une zone ombrée dans la (figure 4.1) a été utilisée comme un champ pour les simulations numériques. Fondamentalement, la distribution réelle, le profil de distribution réel n'est pas uniforme, il est influencé par la géométrie des cellules RCH et les distributions de courant. Pour les courants de Tafel a été utilisée pour la cinétique électrochimique.

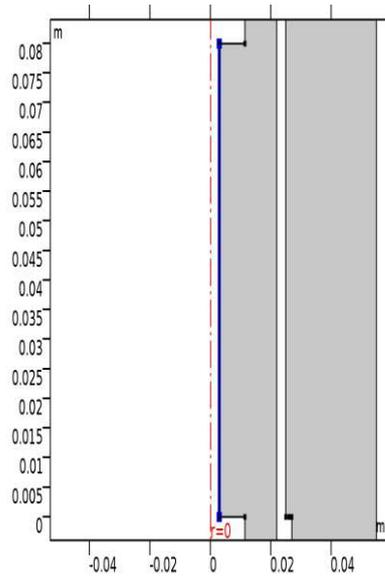


Figure4.1 : électrode de travail

#### 4.1.1. Les Conditions de travail

Dans ce travail, une contre-électrode concentrique fixe un électrolyte et une électrode rotative de travail à cylindre sont mis à des conditions :

On a utilisé la condition d'isolement par défaut pour toutes les limites de l'électrode de travail sauf le compteur. On a utilisé une condition de limitation de tension pour appliquer une tension de 0 volt. L'utilisation de l'interface électrolyte en limitant le couplage avec l'électrolyte. On a utilisé les conditions par défaut, donc, pas de flux pour les limites supérieure et inférieure de l'écriture.

#### 4.2. Effet de divers paramètres.

Nous pouvons maintenant changer les différents paramètres de la simulation. En particulier, la modification du maillage de réglage. Pour étudier la simulation, nous pouvons évaluer une certaine quantité, par exemple la concentration en un point ou une ligne, en prenant comme référence la solution présentant le meilleur réseau. Ce modèle a été simulé en utilisant différentes valeurs de paramètres [64] telles que la distribution de courant de base, les coefficients de diffusion, le potentiel de turbulence et la capacité de déployer en couche, pour analyser leurs effets sur le transport de masse.

#### 4.2.1. La densité de courant normalisé primaire

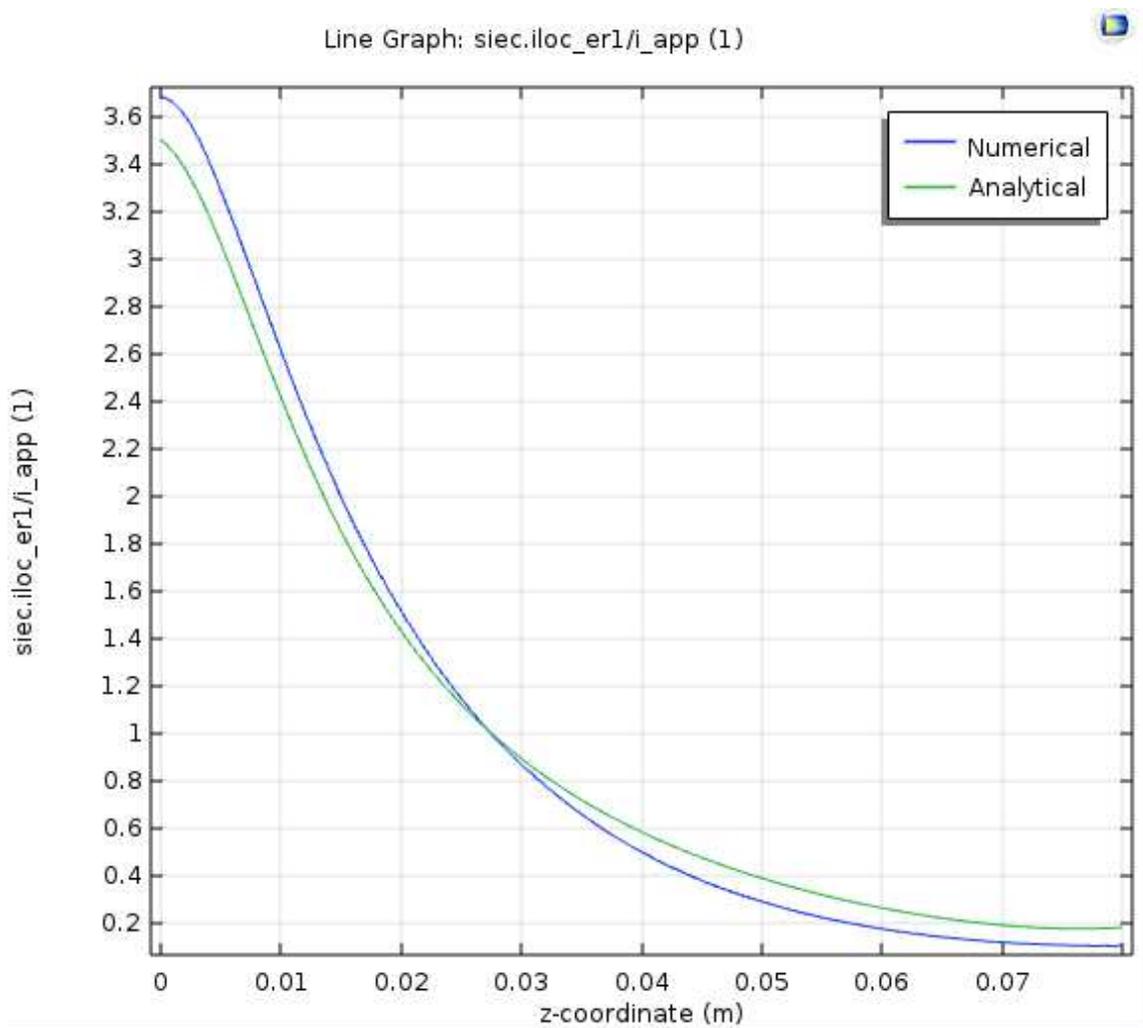


Figure4.2. Densité de courant normalisée (1)

La figure 4.2 montre la distribution de densité de courant primaire normalisée le long de la surface de l'électrode de travail, obtenue à partir du modèle numérique ainsi que d'une expression analytique rapportée. La densité de courant normalisée décroît avec l'éloignement de la surface de la contre-électrode ce qui indique sa dépendance à la géométrie de la cellule RCH.

#### 4.2.2. La surtension secondaire

La figure 4.3 indique la variation de surtension sur la surface de l'électrode de travail obtenue du modèle pour les densités de courant appliquées variables ; la surtension est relativement uniforme sur la surface de l'électrode de travail et de faible amplitude. Cependant, pour les densités de courant appliquées plus élevées, la surtension est considérablement non uniforme et de magnitude élevée, en particulier dans une région plus proche de la surface de la contre électrode.

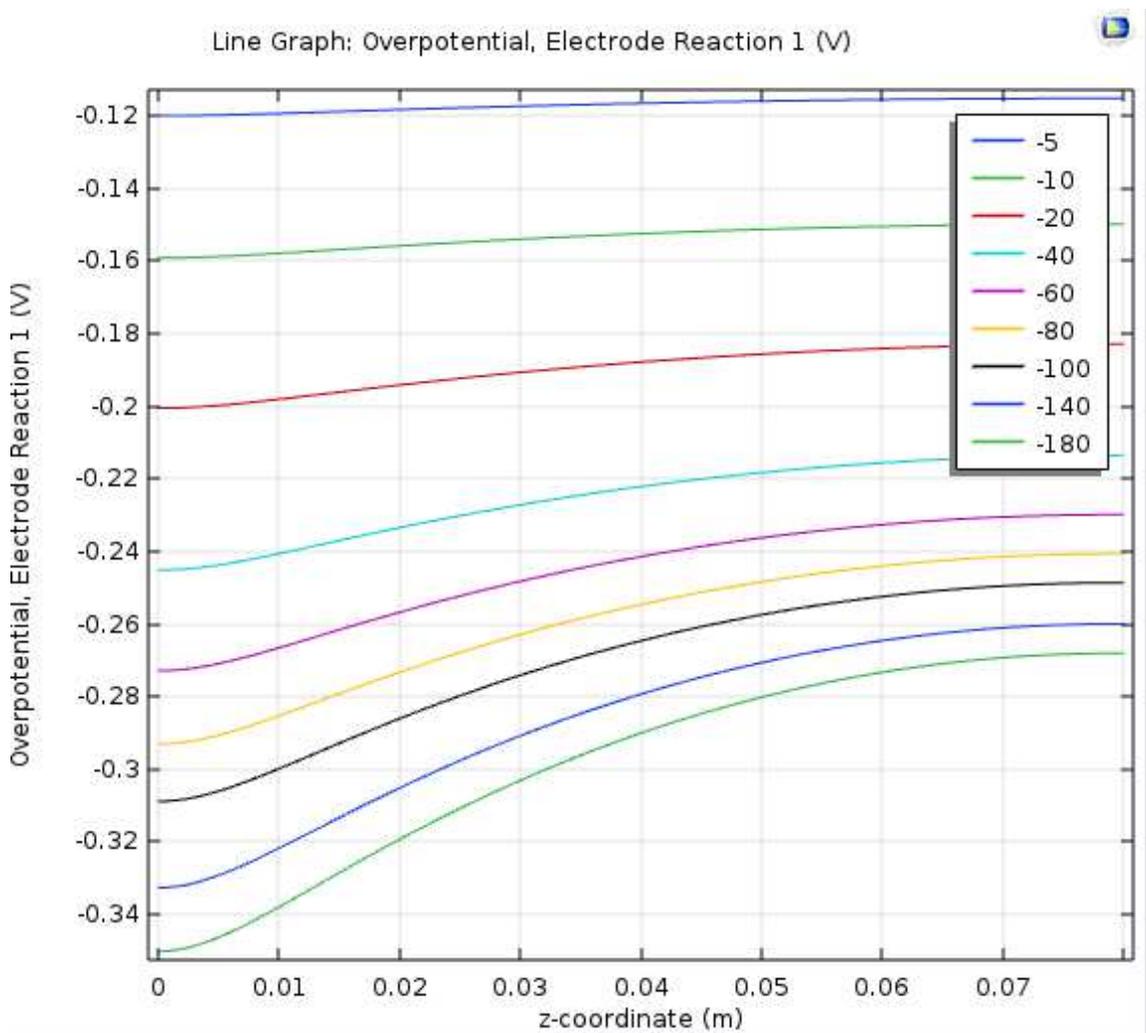


Figure4.3: la surtension de réaction d'électrode 1 (V)

### 4.2.3. Effets de densité de courant normalisée secondaire

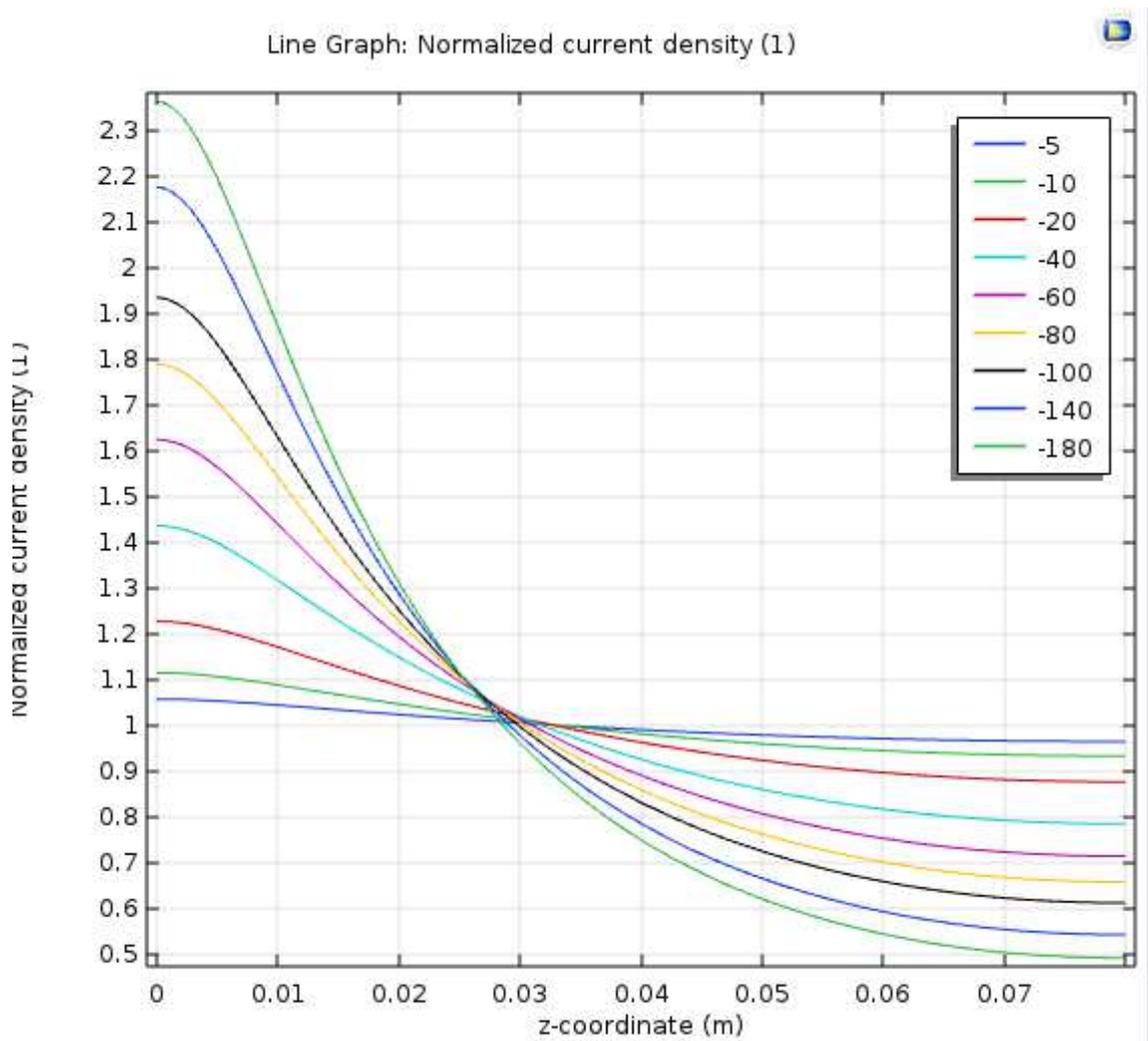


Figure4.4 : Densité de courant normalisée (1)

La figure 4.4 montre la variation de densité de courant normalisée le long de l'électrode de travail surface obtenue à partir du modèle pour les densités de courant appliquées variables, dans le cas de distribution de courant secondaire, La variation densités de courant normalisée est assez uniforme pour les densités de courant appliquées les plus faibles, et non uniforme pour les densités de courant appliquées les plus élevées, en correspondance avec la variation de surtension .

#### 4.2.4. La surtension tertiaire

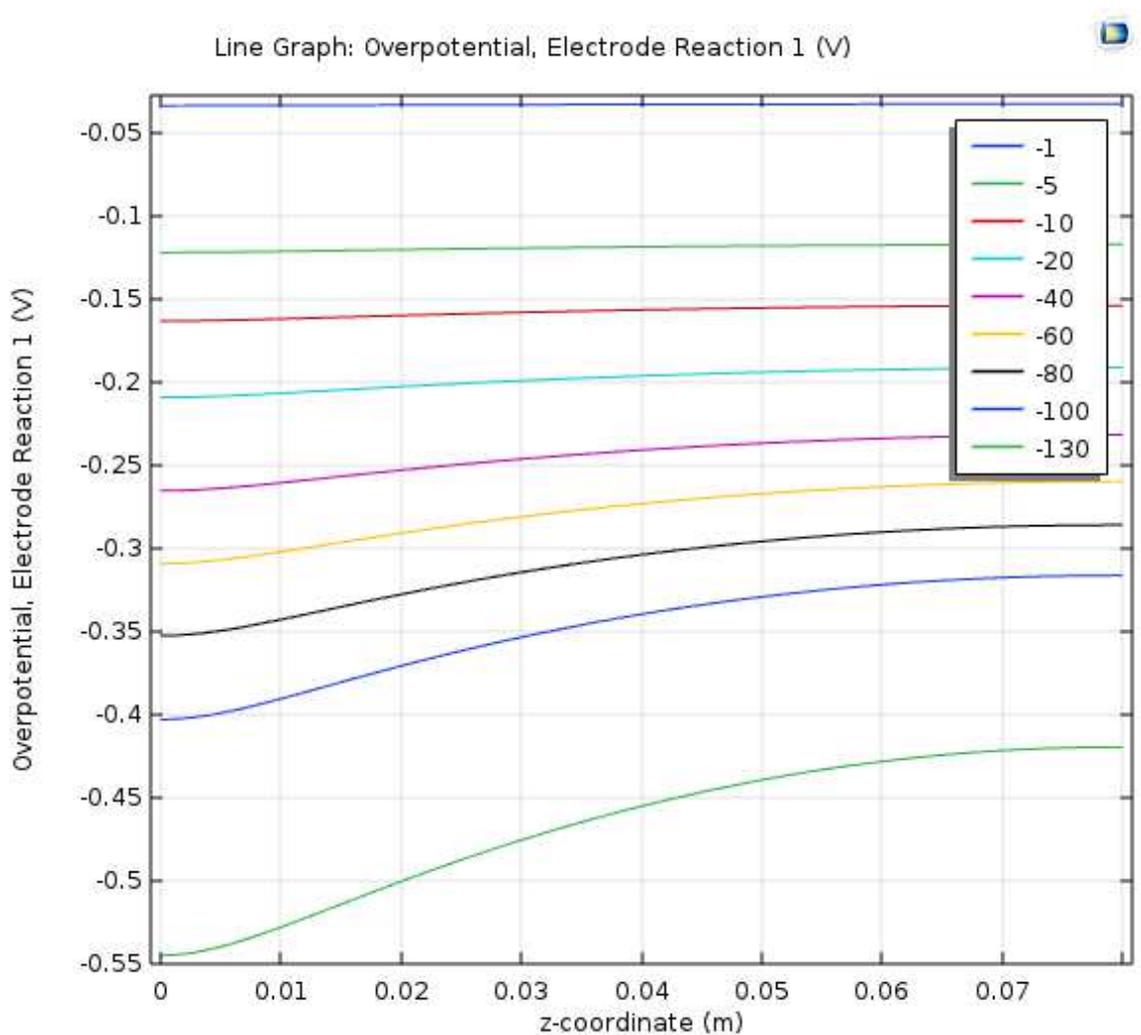


Figure4.5 : surtension de réaction d'électrode 1 (V)

La figure 4.5 montre la variation de surtension sur la surface de l'électrode de travail obtenir à partir du modèle pour des densités de courant différentes appliquées, dans le cas de distribution de courant tertiaire. La forme de la variation surfacique obtenue pour la distribution de courant tertiaire est similaire à la distribution de courant secondaire. Cependant l'amplitude généralement plus élevée dans le premier cas, en particulier dans une région plus proche de la surface de la contre électrode

#### 4.2.5. La densité de courant local tertiaire

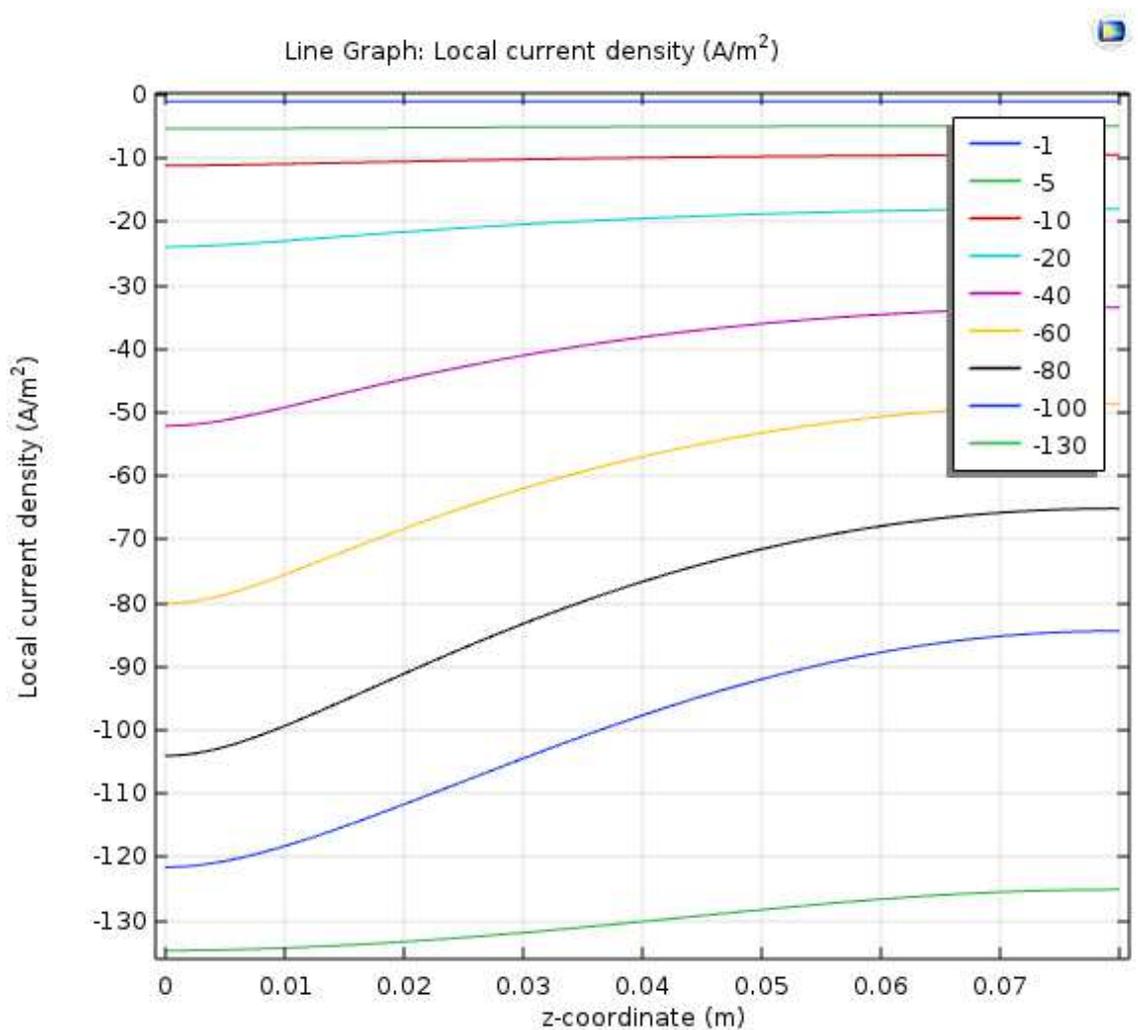


Figure4.6: Densité de courant locale (A / m<sup>2</sup>)

La figure 4.6 montre la variation de la densité de courant locale le long de la surface de l'électrode de travail obtenu à partir du modèle des densités de courant appliquées variables dans le cas de distribution tertiaire réelle.

#### 4.2.6. Concentration normalisée

La concentration normalisée est 0 dans une région la plus proche de la surface de la contre-électrode, confirmant que la réaction d'électrodéposition est un transport de masse limité.

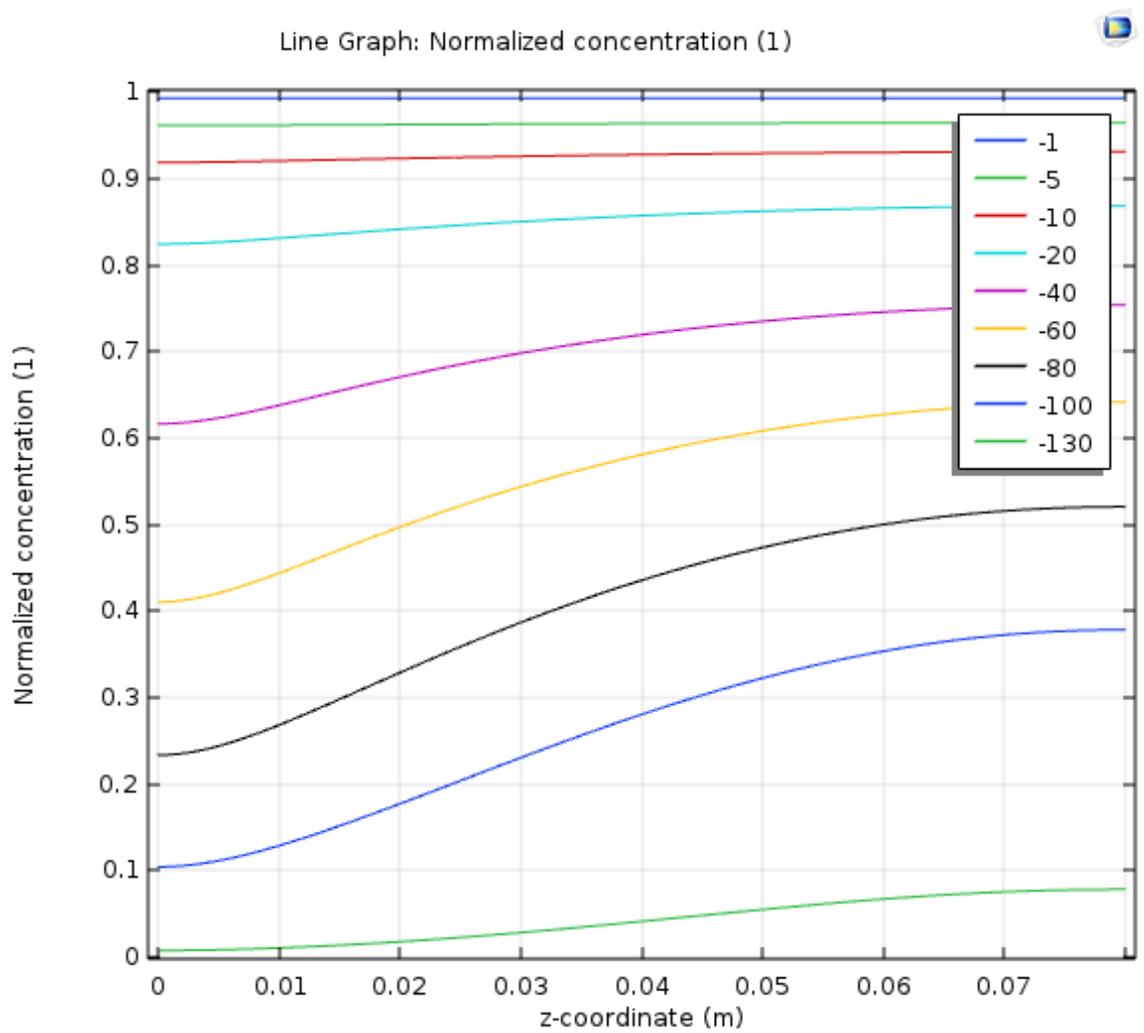


Figure4.7: Concentration normalisée (1)

#### 4.2.7. La comparaison de densité de courant

La figure 4.7 montre la concentration normalisée fixée le long de l'électrode de travail surface obtenue à partir du modèle pour les diverses densités de courant appliquées dans le cas de distribution de courant tertiaire.

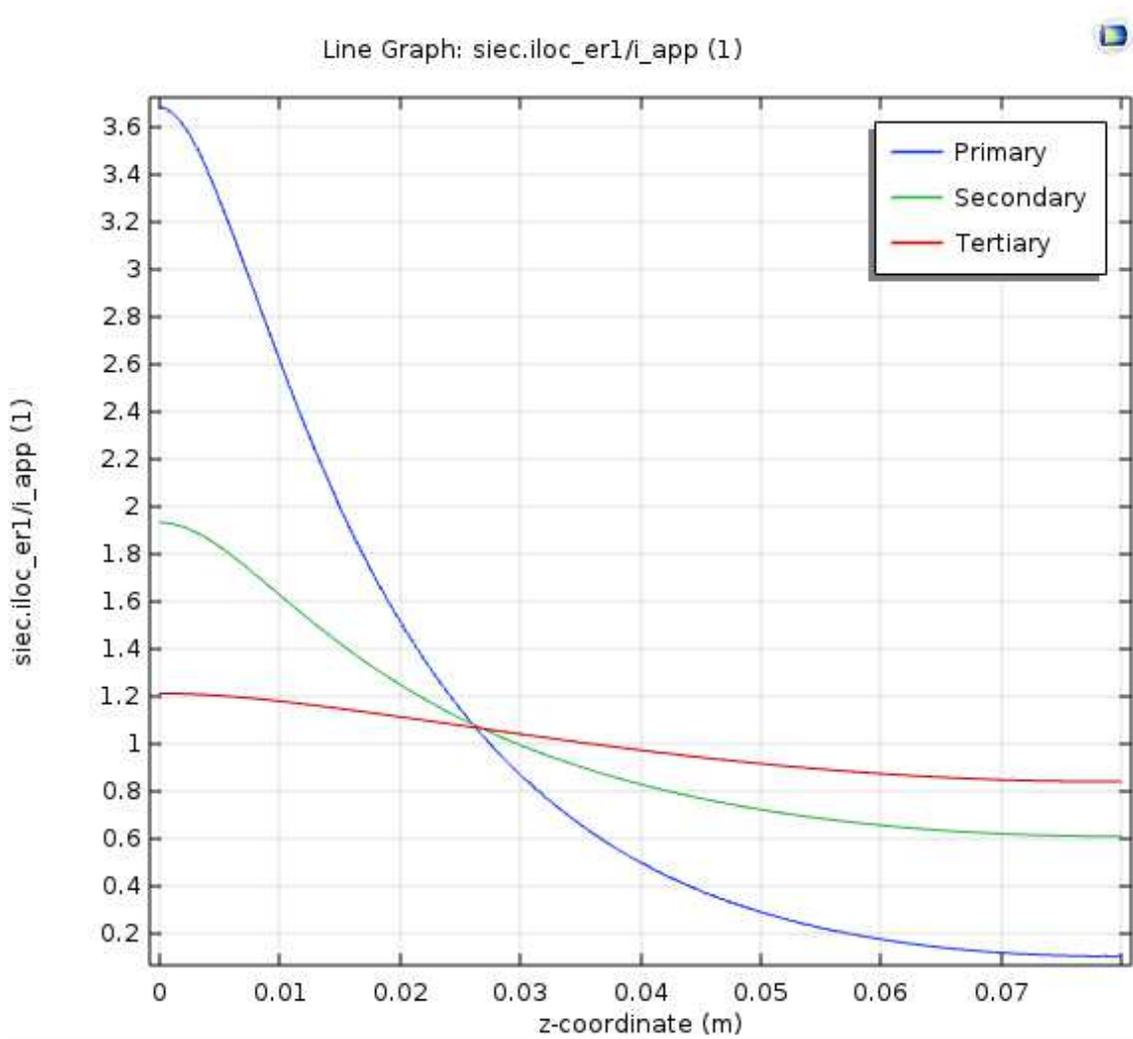


Figure4.8 : La variation de Densité de courant normalisée primaire, secondaire et tertiaire

La Figure4.8 montre la variation de densité de courant normalisée le long de l'électrode de travail surface obtenue à partir du modèle pour les distributions de courant primaire et tertiaire à la densité de courant appliquée représentative de  $100 \text{ A} / \text{m}^2$ . La distribution de courant primaire est les distributions de courant tertiaire les plus non uniformes. La distribution du courant primaire ne permet pas de capturer le processus d'électrodéposition dans les conditions de non-équilibre. La distribution du courant tertiaire est la plus appropriée pour la réaction.

## Conclusion

La différence entre les densités de courant simulées et les valeurs calculées en utilisant Eq. (3.8) la plage de vitesses de rotation des électrodes étudiée et, dans tous les cas, les densités de courant simulées étaient plus élevées que prévu. L'accord concorde bien avec la précision de la corrélation généralisée du transport de masse sans dimension utilisée dans une large gamme de conditions d'écoulement. La figure 8 présente une comparaison des trois types de distribution de courant. La densité de courant sans dimension la moins uniforme Par contre, le profil de distance était la distribution de courant primaire, suivi de la distribution de courant secondaire et la distribution de courant tertiaire était le profil le plus uniformément distribué [69]. Il était clair que la distribution du courant tertiaire était la plus appropriée. simulation à utiliser lorsque l'effet du gradient de concentration ne peut être négligé. Grâce à ces simulations, diverses réactions sur la cellule RCH peuvent être modélisées, par exemple un dépôt d'alliage et une galvanoplastie à grande vitesse. Il peut être particulièrement utile de simuler l'effet de transport de masse dans des conditions d'écoulement turbulent.

## Conclusion générale

De ce travail, on peut conclure que la technique Cellule de coque cylindrique rotative (RCH) est une option idéale des procédés d'électrodéposition, dans des conditions d'écoulement turbulent.

L'introduction de l'outil COMSOL Multiphysics permet d'élargir le champ des essais de dépôt par électrodéposition d'un rythme plus important que dans le cas de l'expérimental. Il permet en outre de donner une idée sur l'effet de différents paramètres intervenant dans le système électrode/électrolyte et de discerner les possibles mécanismes ayant lieu. L'examen des différents paramètres a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ À faibles courants appliqués, conditions cinétiques limitées potentiel et donc une densité de courant relativement uniforme la distribution a été obtenue.
- ✓ À mesure que le courant appliqué augmente, Les différences distributions sont devenues plus significatives, La densité de courant local est observée le long de l'électrode.
- ✓ Dans les courants forts, l'électrode a approché les conditions de la limite de transfert de masse. Une distribution uniforme réelle a été obtenue.

A la fin nous recommandons la poursuite ce sujet afin d'élargir l'étude des résultats en intervenant dans les tracés NYQUISTE pour mieux expliquer les mécanismes et l'étude d'autres métaux tels que le nickel, l'argent, l'or, le plomb, etc. Faire une étude comparative des résultats du logiciel de simulation et les résultats expérimentaux (test de validation des modèles).

## Table des références

- [1] S\_everin larfaillou .Application de la spectroscopie d'impedance electrochimique a la caracterisation et au diagnostic de microbatteries .Energie electrique. Thèse Université de paris.2015 « tel-01162409 »
- [2] Liver Micro and Nano Fabrication Technology, With 817 Figures and 72 Tables, <https://doi.org/10.1007/978-981-13-0098-1>, Library of Congress Control Number: 2018942026 ,Springer Nature Singapore Pet Ltd. 2018
- [3] M. Mosbah DAAMOUCHE thèse de magister en pgysique des matériaux métalliques et semi-conducteurs « Mise en point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie electrochimique » 2009.
- [4] thèse de Jean-Baptiste JORCIN SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE LOCALE 14 mars 2007
- [5] Hélène HORSIN MOLINARO – Olivier FRANÇAIS 18/12/2014
- [6] <http://www.theautochannel.com/news/2009/10/06/480308.html>
- [7] <http://www.geekmomprojects.com/gyroscopes-and-accelerometers-on-a-chip/>
- [8] <http://www.dlp.com/>
- [9] <http://eduscol.education.fr/sti/sites/eduscol>
- [10] <http://www.unilim.fr/spcts/Depot-d-oxyde-d-aluminium-par.html>
- [11] Denso Corporation, <http://www.denso-int.com>
- [12] StevenS.Saliterman (2006).Fundamentals of bio-MEMS and medical microdevices. Editéle 18/12/2014
- [13] <http://www.unilim.fr/spcts/Depot-d-oxyde-d-aluminium-par.html>
- [14] <http://www.satie.ens-cachan.fr/>
- [15] PereRocaiCabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988) .
- [16] G. Hodes, AAlbu-Yaron. Proc. Electrochem. Soc. 298 (1988) 88–14..
- [17] [http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these\\_front.html](http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these_front.html)
- [18] <http://www.cilas.com/cilas/defense-securite.gif>

- [19] [http://www.upsud.fr/fr/les\\_formations/les\\_formations\\_par\\_diplome/liscences/sciences\\_technologies\\_sante/liscences.mht](http://www.upsud.fr/fr/les_formations/les_formations_par_diplome/liscences/sciences_technologies_sante/liscences.mht)
- [20] [http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap\\_cm5.htm#intro](http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm#intro)
- [21] N.Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H, Thèse de Doctorat. Olivier FRANÇAIS-Hélène Molinaro
- [22] Abdelkader HAFDALLAH Université Mentouri Constantine - Magister 2007 Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique
- [23] Géraldine HUERTAS « EtudedesNouveauxMatériauxD'électrodePositiveet D'électrolyteSolideVitreuxSousFormedeCouchesmincespoudesCouchesMinces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [24] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579.
- [25] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [26] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992)
- [27] L. Fadel, F. Lochon, I, Dufour, O. Français. Microcapteurs à structures mobiles pour la détection d'espèces gazeuses. Revue I2M, Instrumentation, Mesure, Métrologie, Hermès, 5, 107-129. <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00203743>
- [28] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Microsystème\\_électromécanique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microsystème_électromécanique)
- [29] pereroicabarrocas thèse de doctorat paris VII (1988)
- [30] W. Crone, "A Brief Introduction to MEMS and NEMS," in *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics*, W.N. Sharpe, Editor, Springer-Verlag, New York. In press.
- [31] D. Gruen: Films de diamant nanocristallin, Annu. Rev. Mater. Sci, 29, 211-259 (1999)
- [32] T. Ikeda: Fondements de la piézoélectricité (Oxford University Press, New York, 1990)
- [33] W.R. DeVries: Analyse des processus d'enlèvement de matière (Springer-Verlag, New York, 1992)
- [34] R.G. Knobel, A.N. Cleland: Détection de déplacement à l'échelle nanométrique à l'aide d'un seul électron transistor, Nature, 424 (6946) 291-293 (2003)

- [35] N. Attaf, Thèse de Doctorat, (2003), Université de Constantine1.
- [36] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [37] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [38] N .Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H ,Thèse de Doctorat . C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-1. Par Dr. Ramadoss, Fomfactor, San Jose, Clifornie <http://lab.univ-batna.dz/lepcm/images/files/magister/magistr.pdf>
- [39] Par Dr. Ramadoss, Fomfactor, San Jose, Clifornie. <http://lab.univ-batna.dz/lepcm/images/files/magister/magistr.pdf>
- [40] A.R. Elshabini-Riad and .F.D.Barlow, Thin Film Technology Handbook, III Series McGraw-Hill, 640 p. 1998
- [41] ELECTROCHIMIE ET APPLICATIONS EDITION 2009 Prof. M.-G. OLIVIER
- [42] thèse de Jean-Baptiste JORCIN SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE LOCALE 14 mars 2007
- [43] I. WuledLengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys. (1998) pp. L 288–L 290.
- [44] Par Dr. Ramadoss, Fomfactor, San Jose, Clifornie Hélène HORSIN MOLINARO – Olivier FRANÇAIS 18/12/2014
- [45] N.-T. Nguyen, SAM Shaegh, N. Kashaninejad et D-T Phan, "Conception, fabrication et caractérisation des systèmes de distribution de médicaments basés sur la technologie de laboratoire sur puce", Revues de livraison de médicaments avancées (2013).
- [46] O. van der Straten, Y. Zhu, J. Rullan, K. Topol, K. Dunn and A. Kaloyeros, 'Atomic Layer Deposition of Tantalum Nitride On Organosilicate and Organic Polymer-Based Low Dielectric Constant Materials', Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 812, pp. 165 - 170, 2004.
- [47] A . S. Riad, S. A. Mahmoud and A. A. Ibrahim Physica B 296(2001)319
- [48] M. S. Aida. Cours post graduation (2004).
- [49] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) pp. 3.
- [50] L.D. Landau, E. M. Lifshitz, "Quantum Mechanics", Pergamon Press, London (1958).
- [51] ELECTROCHIMIE ET APPLICATIONS EDITION 2009 Prof. M.-G. OLIVIER
- [52] ELECTROCHIMIE ET APPLICATIONS EDITION 2009 Prof. M.-G. OLIVIER

- [53] L. Lacourcelle Dépôt chimique. Technique de l'ingénieur. Paris 1995.M5.p 1565
- [54] Electrochimie et applications 2009 Université de Mons© 2006 TMG Form-Auth Microsoft Corporation\_p.
- [55] R.O. Hull, *AES Monthly Review*, 26, 753-767 (Oct. 1939).
- [56] Madore C and Landolt D (Nov., 1993) The rotating cylinder Hull cell: Design and application. *Plat. and Surf. Fin.* 80, 73-8.
- [57] C. Madore, A.C. West, M. Matlosz and D. Landolt, *ElectrochimicaActa*, 37, 69-74 (1992).
- [58] C. Madore, D. Landolt, C. Hasenpflug, J.A. Hermann, *Plat. Surf. Finish.* (August) (1995) 36.
- [59] D. Pletcher, *A First Course in Electrode Processes*, The Electrochemical Consultancy, Romsey, 1991.
- [60] RotaHull®, The Hull Cell with the Rotating Cylinder Electrode, Windsor Scientific Ltd., Slough, United Kingdom, 2001.
- [61] D. Tabor, R.H. S. Winterton, *Proc. Roy. Soc. A* 312 (1969) 451
- [62] . N. Israelachvili, G. J. Adam, *Chem. Soc. Faraday Trans. I* 74 (1978) 975.
- [63] 1. C.T.J. Low, E.P.L. Roberts, and F.C. Walsh, "Numerical simulation of the current, potential and concentration distributions along the cathode of a rotating cylinder Hull cell," *ElectrochimicaActa*, vol. 52, pp 3831–3840, 2007.
- [64] J. N. Israelachvili, D. Tabor, *Proc. Roy. Soc.A* 331 (1972)19.
- [65] Adolf Fick, « *Über Diffusion* », *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 94, 1855, p. 59–86 ([lire en ligne \[archive\]](#))
- [66] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/DevillierMahe.pdf> [[archive](#)]
- [67] Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0069/these.pdf> © [J. Didier], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés
- [68] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 51 (1955) 1.
- [69] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, *J. Electrochem. Soc.* 101 (6) (1954) 306.