

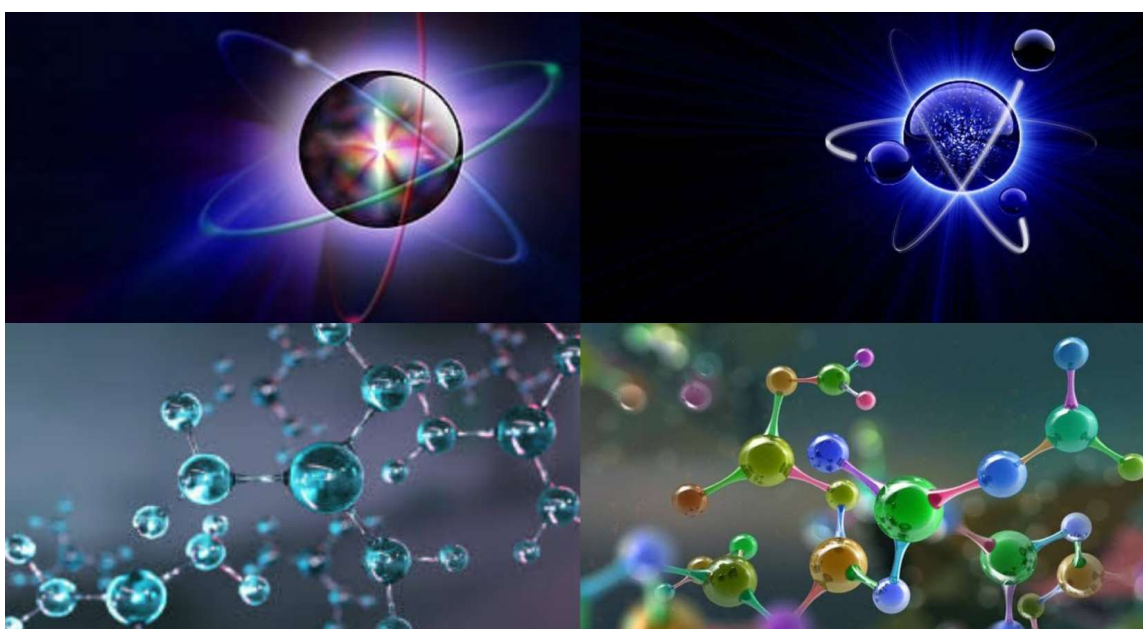


ISSN : 2830-8085

DOI : <https://doi.org/10.58452/jpcr.v3i1>

Journal of Physical & Chemical Research

Volume 3, Issue 1, June (2024) 1-69



Pr. Kahoul Abdelhalim
Editor-in-Chief

First Legal Deposit: June, 2024

Journal homepage: <https://ojs.univ-bba.dz>

Journal of Physical and Chemical Research

- **Honorary Director:**
Pr. Bouazza Boudersaya
Rector of Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria
- **Director :**
Pr. Kahoul Abdelhalim
Head of Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN)
- **Editor-in-Chief:**
Pr. Kahoul Abdelhalim
a.kahoul@univ-bba.dz; ahalim.kahoul@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- **Associate Editors:**
 - In Physical Research**
 - Khalfallah Farid
f.khalfallah@univ-bba.dz ; khal.far@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Daoudi Salim
s.daoudi@univ-bba.dz ; salzdg@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Sahnoune Yassine
yassine.sahnoune@univ-bba.dz ; sahnoun.y34@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - In Chemical Research**
 - Khelladi Mohamed Ridha
mohamedridha.khelladi@univ-bba.dz ; redha2022@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Tabti Salima
salima.tabti@univ-bba.dz ; thabti_sa@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Chikouche Imene
imene.chikouche@univ-bba.dz ; chikouche_imene@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- **Secretariat**
 - Hama Amel
amel.hama@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Akmoum Khemisti
khemisti.akmoum@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Benchiheb Nadjat
nadjat.benchiheb@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Messaoudi Yazid
Messaoudi.yazid@univ-setif.dz
Ferhat Abbas University -Sétif 1-, Algeria.

- **Scientific committee**
- Laraoui Abdelghani
alaraoui2@unl.edu
Department of Mechanical & Materials Engineering, University of Nebraska – Lincoln,
USA.
- Nuray Kup Aylikci
nuray.aylikci@iste.edu.tr
Department of Energy Systems Engineering, Faculty of Engineering and Natural
Sciences.
Iskenderun Technical University, Iskenderun, Hatay, Turkey.
- Volkan Aylikci
volkan.aylikci@iste.edu.tr
Department of Metallurgical and Materials Engineering,
Faculty of Engineering and Natural Sciences, Iskenderun Technical University,
Iskenderun, Hatay, Turkey.
- Latrache Abdelhakim
abdelhakim.latreche@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Abdelhalim Bencheikh
abdelhalim.bencheikh@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Bentabet Abdelouahab
abdelouahab.bentabet@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria
- Lebgaa Nodjoud
nodjoud.lebga@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Bahloul Ahmed
ahmed.bahloul@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Hellati Abdelhak
abdelhak.hellati@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Boufassa Samia
samia.boufassa@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Benamrani Ammar
ammar.benamrani@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Daoud Salah
salah.daoud@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Riad Ayache
riad.ayache@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Khelladi Mohamed Ridha
mohamedridha.khelladi@univ-bba.dz ; redha2022@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Tabti Salima
salima.tabti@univ-bba.dz ; thabti_sa@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Chikouche Imene
imene.chikouche@univ-bba.dz ; chikouche_imene@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria.
- Khalfallah Farid
f.khalfallah@univ-bba.dz ; khal.far@gmail.com

- Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Daoudi Salim
s.daoudi@univ-bba.dz ; salzdg@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Sahnoune Yassine
yassine.sahnoune@univ-bba.dz ; sahnoun.y34@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Bioud Nadhira
nadhira.bioud@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria
- Kasri Yazid
yazidkasri@yahoo.fr
University of Béjaia.
- Deghfel Bahri
badeghfel@gmail.com
University of M'sila
- Baadji Nadjib
nadjibbaadji@gmail.com
University of M'sila
- Lamiri Leila
l.lamiri@crti.dz
Unité de Développement des Couches, Minces et Applications (UDCMA-CRTI), Sétif.
- Laidoudi Samiha
s.laidoudi@crti.dz
Unité de Développement des Couches, Minces et Applications (UDCMA-CRTI), Sétif.
- Belgherbi Ouafia
o.belgherbi@crti.dz
Unité de Développement des Couches, Minces et Applications (UDCMA-CRTI), Sétif.
- Kaabi Ilhem
Kaabi.ilhem@univ-setif.dz
Ferhat Abbas University -Sétif 1-, Algeria.
- Boudour Samah
s.boudour@crti.dz
Unité de Développement des Couches Minces et Applications (UDCMA-CRTI)
- Belhadj Hamza
email: hbelhadj@cdta.dz , belhadjhamza@gmail.com
Unité de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologies
Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA)
- Hamza Djamel
Email : djamel.hamza@univ-setif.dz
Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Ferhat ABBAS- Sétif 1
- Hayette Faïd
hayettefaïd@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Fares Nor El Houda
norelhouda.fares@univ-bba.dz; fares_houda@yahoo.fr
Département Recherche Opérationnelle, Faculté Mathématiques et Informatiques
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria
- Hamla Mariem
Email : meriem.hamla@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Amamra Samra
Email : samra.amamra@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.

Physical Research

- **Daily Forecasting of Photovoltaic Power Generation with Multi-Technological data Using Enhanced Long Short-Term Memory Networks**
Ferial El Robrini, Badia Amrouche
Article p:1-25.
- **Thermodynamic Grüneisen parameter and thermal expansion coefficient of β -SiC**
Nadhira Bioud, Nadjima Benkara-Mohammed and Nadjat Benchiheub
Article p:26-33.
- **Mechanical anisotropy and Debye temperature in c-BN material**
Rabie Mezouar, Nacer Logzit and Abdelfateh Benmakhlouf
Article p:34-38.

Chemical Research

- **Effet de concentration de tungstène lors de revêtement de l'alliage Ni-W**
Boutheina Zerouni, Imene Laabidi, Soundes Belalmi, Yazid Messaoudi, Mohamed Redha Khelladi
Article p:39-53.
- **Effet des paramètres d'électrodéposition des nanoparticules de cuivre sur une surface Ru/Si-n (100)**
Imene Abid, Naoual Benferhat, Khaoula Laidoudi, Yazid Messaoudi, Mohamed Redha Khelladi
Article p:54-69.



Daily Forecasting of Photovoltaic Power Generation with Multi-Technological data Using Enhanced Long Short-Term Memory Networks

Ferial El Robrini^{1*}, Badia Amrouche²

^{1,2} Laboratory of electrical systems and remote control (LabSET), Renewable Energies Department, Faculty of technology, Blida 1 University.(09000), Algeria.

* Corresponding author: Tel.: +213558780269; E-mail address: elrobrinferial@univ-blida.dz/
ferialelrobrini@gmail.com

Article history

Received May 6, 2024

Accepted for publication November 23, 2024

Abstract

The spotlight on Algeria's efforts to tap into its solar resources and enhance its photovoltaic capabilities has sparked widespread interest. With current achievements totaling 567.1 MW, the country plans for a surge to 3000 MW in the foreseeable future. This increasing reliance on intermittent solar energy underscores the importance of precise PV power forecasting for ensuring grid flexibility and reliability. Deep learning methods have demonstrated promising outcomes in handling intricate data and understanding systematic biases, surpassing conventional approaches. This study explores the effectiveness of LSTM in predicting PV power output across diverse PV technologies. Our methodology involves training the LSTM model extensively on large-scale Poly-Silicon module data and subsequently applying this pretrained model to forecast power output in regions with similar climatic conditions but different PV technologies. Specifically, the model, initially trained on extensive data from the Djelfa power plant (January 2018 to December 2019), is tested using data from the Ghardaïa PV station (July to December 2014) on four other PV technologies with different structures, including Cadmium Telluride (CdTe), Amorphous Silicon, Mono-crystalline and Poly-crystalline with fixed structures, and Mono-crystalline and Poly-crystalline equipped by a tracker system. This approach demonstrates the substantial benefits of applying a pretrained model to smaller datasets in similar climatic regions, particularly when dealing with varying PV technologies. The performance of our LSTM model, evaluated using metrics such as $RMSE \leq 0.2090$, $NRMSE < 21.36\%$, $r \leq 0.9475$, and $MAE \leq 0.1516$, confirms its robust prediction capability across different technological setups, highlighting its practical applicability in diverse PV forecasting scenarios

Keywords: Grid-Connected Photovoltaic power plant, Long Short-Term Memory, deep learning, prediction.

Nomenclature

ANN: Artificial Neural Networks	NARX: Non-Linear Autoregressive Neural Network with Exogenous Inputs
Bilstm: Bidirectional Long Short-Term Memory	nRMSE : Normalized Root Mean Squared Error
BMO: Barnacle Mating Optimization	P _a :Atmospheric Pressure
Cdte: Cadmium Telluride	PCA: Principal Component Analysis
CEEMDAN: Complete Ensemble Empirical Mode Decomposition With Adaptive Noise	PDPP: Partial Daily Pattern Prediction
CFNN: Cascade-Forward Neural Network	PL :Power-Law
CNN: Convolutional Neural Networks	P _{PV} : Output Power (Kw)
ConvLSTM: Convolutional LSTM	Principal Components Analysis: PCA
D: Day Number	PV: Photovoltaic
ELM: Extrem Learning Machine	r: Coefficient of correlation
FFNN: Feed-Forward Neural Network	R ² : Coefficient of Determination
GA: Genetic Algorithm	RBFN: Radial Basis Function Neural Network
GHI: Global Horizontal Irradiance (W/M2)	RBM: Restricted Boltzmann Machine
GNI : Direct Normal Irradiance (W/M2)	RBM: Restricted Boltzmann Machine
GRNN: General Regression Neural Network	RE: Relative Error
GRU: Gated Regression Unit	Resnet: Residual Networks
GSA: Grid Search Algorithm	RF: Random Forest
GSR: Global Solar Irradiance (W/M2)	RMSE: Root Mean Squared Error
H: Humidity	RNN: Recurrent Neural Network
H _r : Relative Humidity (%)	RPL: Rational-Power Law
IAMFN: Inception-Embedded Attention Memory Fully-Connected Network	rRMSE: Relative Root Mean Squared Error
IEDN: Inception Embedded Deep Neural Network	SAE: Stacked AutoEncoder
IEDN-RNET: Inception Embedded Deep Neural Network	SVM : Support Vector Machine
IEDN-RNET: Inception Embedded Deep Neural Network with Resnet	Std : Standard deviation
IF: Terative Filtering Decomposition Method	T _a : Ambient Temperature (°C)
IMF: Intrinsic Functions	TCM: Time Correlation Modification
LR: Linear Regression	Time2Vec: Time To Vector
LSTM: Long-Short-Term-Memory	TVF-EMD: Time-Varying Filter-Empirical Mode Decomposition
L _T : Local Time	VAE: Variational Auto-Encoder
MAE: Mean Absolute Error	W _d : Wind Direction
MLR: Multiple Linear Regression	WDCNN: Convolutional Neural Network With A Wider First Layer Kernel
MWSO: Modified White Shark Optimization Algorithm	Wind Speed (M/S)
	Wp: Wind Output Power (Kw)
	WS: White Shark
	Ws: Wind Speed (M/S)
	WSOA: White Shark Optimization Algorithm

Introduction

The availability of power system data – including large-scale renewable energy generation and aggregate demand – has improved in recent years. However, there are major challenges given the system's growing complexity. The surge in the adoption of batteries, heat pumps, and electric vehicles is transforming a multitude of assets associated with the transmission and distribution of electricity into a vast ecosystem teeming with millions of data points. For industries and businesses procuring their clean electricity, it is increasingly difficult to securely match real-time consumption data with information on the state of the grid, emissions intensity, and the power mix at the point of consumption – all of which are crucial for effective decarbonization strategies [1]. For utility-grid-connected renewable systems, particularly solar and wind, data availability and transparency of their generation are critical for power system suppliers.

For utility-grid-connected renewable systems, particularly solar and wind, data availability and transparency of their generation are critical for power system suppliers. Given the intermittency inherent in these sources impacting the power system's voltage, frequency, protection, harmonics, rotor angle stability, and flexibility requirement, there is an increasing need for robust and consistent data tools to process and present their information coherently, ultimately facilitating seamless integration within the power system [2]. Accurate photovoltaic (PV) forecasting is one of the proposed data tools aiming to guarantee resource adequacy within a power system. Inadequate resource planning may result in limited reserve capacity to address unexpected system conditions. Breaching these limits can jeopardize voltage stability. PV fluctuations caused by factors like cloud cover can lead to undesirable voltage fluctuations in distribution feeders. Accurate PV power forecasting enables generation companies and system operators to plan operations effectively, ensuring the power supply aligns with the load demand. As PV penetration increases, precise forecasting becomes paramount for reserve allocation and grid stability [3].

The prediction of photovoltaic generation involves estimating the future energy output of a specific PV station. This estimation is based on diverse factors, including spatial and temporal resolution [4,5], geographical location, meteorological conditions, seasonal variations, solar panel efficiency, power plant area, and other technologies used for solar energy conversion. Predictions are generated by analyzing historical data, identifying trends and patterns, specifying correlations, and extrapolating this information to create accurate projections or forecasts. In the literature, many photovoltaic power prediction models have been introduced, all of which aim to achieve better forecast accuracy with less computational cost [4]. They are classified mainly into persistence methods[6,7], physical techniques [4], statistical techniques (empirical [8,9] machine learning [10–12]), and hybrid models [13–15].

1.1. Related work

In the past few years, several approaches and results related to forecasting photovoltaic generation have been published. There are fundamental differences between these methods, mainly due to their use of various input data such as PV, solar irradiation, temperature, humidity, air pressure, wind speed, and direction, among others. Additionally, these methods differ in their forecasting horizons, methodologies, and algorithms. Nowadays, hybrid methodologies that combine different types of models have proven to be effective solutions for improving prediction performance. Table 1 and 2 depicts relevant hybrid models used in this context and their appropriate analysis according to their results.

In the work of Gang et al. [16] a hybrid forecasting model is developed for photovoltaic and wind power generation. This model incorporates a Time2Vec embedding layer for data preprocessing, a Convolutional Neural Network with a wider first layer kernel (WDCNN) for feature extraction, and a Bidirectional Long Short-Term Memory (BiLSTM) network for predictive modeling. The Time2Vec layer plays a crucial role in simplifying the input data preprocessing by decomposing the time series data into both non-periodic and periodic components. One notable characteristic of the WDCNN is the utilization of a wider first convolutional kernel to achieve a larger receptive field, while smaller kernels are employed in subsequent layers to enhance network depth and expand the receptive field. Additionally, stacked BiLSTM layers are incorporated to extract temporal correlations from past and future datasets through an information-encoding mechanism. The performance of the proposed

Time2Vec-WDCNN-BiLSTM model has been compared to various other combinations, including WDCNN, BiLSTM, Time2Vec-WDCNN, Time2Vec-BiLSTM, Time2Vec-CNN-BiLSTM, Time2Vec-WDCNN-LSTM, and Time2Vec-WDCNN-GRU. The results demonstrate the superior predictive accuracy and ability to uncover complex relationships of the proposed model.

Nature-inspired meta-heuristic algorithms exhibit significant potential for addressing optimization problems. The adaptability of these optimization algorithms is closely linked to their tuning parameters. The White Shark Optimization Algorithm (WSOA) has been employed as a standard optimization technique, effectively addressing control applications without substantial modification to its tuning parameters. The white shark (WS) is a top-tier predator and a highly agile navigator, possessing a streamlined physique that enables rapid tracking of its targets. Numerous attributes underlie the excellence of WS behavior in nature as an optimization process, primarily pertaining to its ability to track, explore, and search for prey in close proximity. Mansoor et al. [17] proposed two new hybrid models using a modified white shark optimization algorithm-based General regression neural network (MWSO-GRNN) and radial basis function neural network (MWSO-RBFN) for short-term wind power forecasting. Seasonal results are compared graphically and statistically through 15 min ahead forecasting with four hybrid ANN topologies in combinations with Particle Swarm Optimization (PSO) and Barnacle Mating Optimization (BMO) stochastic optimization algorithms that are respectively: PSO-RBFN, PSO-GRNN, BMO-RBFN, and BMO-GRNN. The results show that the proposed MWSO-RBFNN model outperforms the classic models in all cases for point forecasting and interval forecasting with a higher convergence rate and lower stochastic error. The model achieves an average Nash-Sutcliffe constant score of 0.979 and exhibits superior performance with the least RMSE, RE, R^2 , and MAE.

The study of Feroz Mirza et al. [18] introduced a hybrid inception embedded deep neural network with ResNet architecture termed IEDN-RNET, combining Inception modules with various kernel sizes for capturing diverse abstraction levels, ResNet blocks for addressing gradient vanishing issues and capturing local and global patterns, Bidirectional weighted LSTM and Bidirectional weighted GRU layers for handling sequential data's long-term dependencies and dynamics from historical and forthcoming information simultaneously, and Time2Vec method for capturing periodic patterns. Comparative analysis against IAMFN, CNN-RNN, and CNN-BiLSTM shows IEDN-RNET outperforming others with 12% lower mean absolute error, 13% lower root mean square error, 19% lower normalized mean absolute error, 20% lower normalized root mean square error, higher R-Square, and correlation coefficients. Despite its accuracy, the model's training time is relatively high (3805 s), suggesting room for future research in optimizing its architecture for efficiency.

Kedouda et al. [19] explored the utilization of a Feed-Forward Neural Network (FFNN) along with two regression models: the Rational-Power Law (RPL) and Power-Law (PL). The objective was to predict the power output of a 160 W photovoltaic (PV) panel in El-Oued, Algeria, based on a dataset encompassing six days of experimental data ($172,800 \times 7$ data points). The study identified solar irradiation, ambient temperature, and module temperature as key factors strongly correlated with PV power generation. Notably, the Levenberg-Marquardt algorithm delivered the best results for training the ANN model. Results demonstrated that both the ANN and the RPL and PL models achieved a remarkable level of precision, with R^2 values of 0.997, 0.998, and 0.996 and Mean Absolute Error (MAE) values of 1.998, 1.156, and 1.242, respectively. It is important to note that while the models from this study exhibit considerable accuracy and robust predictive ability, further investigations are advisable, especially in scenarios involving significant changes in climatic conditions, which should be considered.

Wang et al. [20] developed an independent day-ahead PV power forecasting model based on a Long Short-Term Memory Recurrent Neural Network (LSTM-RNN) to address the issue of PV power fluctuations using data from the previous day. Subsequently, the Time Correlation Modification (TCM) principle is applied to adjust the output of the LSTM-RNN model based on trends and regularities observed in historical data from previous years. Since the proportions of periodic and random components of PV power can vary with different weather conditions, a Partial Daily Pattern Prediction (PDPP) model is introduced to predict the patterns of forecasting days. This allows for the selection of optimal parameters for the TCM process, further enhancing the accuracy of the proposed day-ahead PV

power forecasting model. Simulation results based on actual data confirmed the performance of the LSTM-RNN model and the TCM method, as well as the effectiveness of the PDPP framework in improving accuracy, particularly for days with partially accurate patterns.

Sahin et al. [21] presented a comparative analysis between Feed-Forward Neural Networks (FFNN) and multiple linear regression (MLR) to investigate the forecasted energy production of a 500 kWp photovoltaic (PV) solar power plant in the Igdir province. The performance evaluation demonstrates the effectiveness of artificial neural networks in capturing the complex relationships between features and efficiency, even in cases of limited data availability. Principal Component Analysis (PCA) was used to reduce feature dimensions, and the results show that accurate efficiency prediction remains achievable even with a reduced set of features. The findings indicate that the system performed well despite limited data availability. Among a total of seven detailed features used, only three parameters; solar irradiation, module power, and module temperature had the most significant impact on the efficiency of the PV generation.

Matera et al. [22] developed a network of Artificial Neural Networks (ANNs) to forecast the hourly worldwide electrical power produced by eight PV modules with different electrical characteristics. They created six different ANNs based on six PV modules, using hourly temperatures and hourly solar radiation data from 24 different localities worldwide obtained through TRNSYS simulation. The validation and generalization performances were assessed by considering the six PV modules in an additional 24 localities and by including two more PV modules in all 48 localities. The excellent results in terms of accuracy metrics confirm that the network of ANNs is a reliable, simple, and accurate tool that can be used to predict the hourly performance of any PV module in any location worldwide.

Khelifi et al. [23] analyzed the implementation of a time-varying filter-empirical mode decomposition (TVF-EMD) and an extreme learning machine (ELM) model. The suggested TVF-EMD-ELM approach has been established to a maximum horizon of 30 minutes and has been assessed and verified on four separate Algerian PV power datasets with varying climate conditions. The use of decomposition algorithms allows the identification and separation of different components in time series data, such as trend, seasonality, and noise. The combination of EMD-TVF is used to enhance the performance of addressing unexpected events or changes, such as sudden changes in weather conditions or equipment failures, and to maximize the hyperparameter tuning. In all the regions examined, the TVF-EMD-ELM model generates less than 4% error in terms of normalized root mean square error (nRMSE).

Melit [24] utilized a recurrent neural network (RNN) to forecast daily electricity generation in a PV system located in Tahifet, Algeria's southern region. The RNN effectively interpolated solar PV output and key parameters, showing strong performance even with unusual cases.

Variational AutoEncoder (VAEs) are powerful unsupervised generative techniques known for automatically extracting information from data. They excel at dimensionality reduction, compressing high-dimensional data effectively. VAEs also approximate complex data distributions efficiently through stochastic gradient descent. They mitigate overfitting issues through built-in regularization during training, making them effective for diverse applications involving complex data. Dairi et al. [25] provided a Variational AutoEncoder (VAE) for single- and multi-step-ahead forecasting of a 9 MW grid-connected PV power plant in Timimoune. They compared the VAE-based method's forecasting outputs with seven deep learning approaches (RNN, LSTM, BiLSTM, ConvLSTM, GRU, SAE, RBM) and two traditional machine learning methods (LR and SVM). The results highlight the strong performance of deep learning techniques in solar power forecasting, with the VAE consistently outperforming other methods. This underscores the VAE's ability to learn high-level features that enhance forecasting accuracy.

Bouchouicha et al. [26] conducted a comparative forecasting analysis of ANN (Artificial Neural Network) models and MLR (Multiple Linear Regression) models in a 20 MW grid-connected PV plant. The performance analysis demonstrates that all the ANN-based models outperform the MLR models in terms of prediction accuracy and stability. Among these ANN models, the Cascade Forward Neural Network-based models (CFNN) yield the most accurate results.

Hassan et al. [27], implemented a hybrid model based on a non-linear autoregressive neural network with exogenous inputs (NARX) and utilized a genetic algorithm for gradient-free training (GA) to forecast the power output of PV systems. Through an evaluation of the NARX-GA models at various locations and time horizons in Algeria and Australia, the study found that these models provide highly accurate estimates, with relative RMSE ranging between 10% and 20%. Moreover, the introduction of exogenous models improved the forecasting accuracy of corresponding endogenous models by up to 19% when considering only day number and local time as external variables. When additional external parameters, including ambient temperature, relative humidity, wind speed, and global horizontal irradiance, were incorporated, the performance of endogenous NAR-GA models increased by up to 22.3%. Across the different forecasting horizons considered (ranging from 5 to 60 minutes), the NARX-GA models consistently outperformed persistent models by up to 58.41%.

Guermoui et al [28] conceived a new integrated model based on the Recursive Intrinsic Functions decomposition technique (Recursive-IF) and the Extreme Learning Machine (ELM). The methodology is adapted for a maximum forecasting horizon of 60 minutes. Time series PV power was decomposed into various IMFs functions through the IF method, from high- to low-frequency sequences. Then, the decomposed IMFs were used as inputs for the ELM forecasting model to generate the desired PV power output. The effectiveness of the proposed methodology was validated on three different PV plants worldwide, each with distinct technology, capacity, climate conditions, and forecasting horizons. The Recursive IF-ELM approach shows promising results, significantly improving upon direct IF-ELM and outperforming the Complete Ensemble Empirical Mode Decomposition with Adaptive Noise (CEEMDAN).

Ziane et al.[29], explored the relationship between the meteorological variables and the output of the grid-connected PV station of Zawiet Kounta (Adrar) in terms of performance assessment and production estimation. Feature selection and Principal Components Analysis (PCA) analysis were used as dimensional reduction techniques and pre-processing input data for training random forest models. The results revealed that pre-processing reduced the computing duration from 6,12 s to 2,65 s for the feature selection and 3,99 s for the (PCA).

1.2. Motivation and main contribution

In examining the challenges of improving daily and intraday PV power forecasting models, several key research gaps have been identified. Firstly, there is an over-reliance on data from polysilicon technology, with a lack of model testing and validation for other PV technologies. Secondly, there's a notable absence of data from PV stations with tracker systems, as most studies focus on fixed-structure stations, overlooking the influence of tracking systems on power generation forecasts. Thirdly, existing research is predominantly limited to small-scale PV systems, disregarding the increasing importance of large-scale PV plant data in the renewable energy sector. Finally, most studies focus on very short-term (less than 1 hour) or medium-term (daily) forecasting, neglecting the crucial 2 to 4-hour timeframe required for conventional power plants to initiate. This timeframe is essential to understand for effective photovoltaic energy compensation during peak hours.

This work is intended to explore the forecasting ability of deep learning techniques across different PV data. We applied a Long Short-Term Memory (LSTM) to forecast intraday PV power. The distinctive contributions of this paper include:

1. **Technology and structure diversity:** The scope of our analysis was expanded beyond the confines of a single technology by incorporating data from six different photovoltaic technologies and configurations: polysilicon, mono-silicon, CdTe, and amorphous which are installed on fixed structures, and Poly and Mono-silicon that are equipped with tracker systems.
2. **Applying a Pretrained Large-Scale PV Model to a Small-Scale Plant in Similar Climatic Conditions:** Our approach involves the application of a pretrained model, initially developed using data from a large-scale 53MW PV system, to a smaller-scale PV plant with

a capacity of 1.1 MW. Both PV stations, despite their size difference, share similar climate conditions. This strategy allows for an effective evaluation of the model's scalability and adaptability across PV systems of varying capacities within the same climatic environment.

- 3. Extended Forecasting horizon:** To provide a comprehensive understanding of photovoltaic generation potential, we employed a forecasting horizon of three hours (3h). This extended timeframe offers valuable insights, especially in the context of energy compensation during peak hours, considering the startup durations of conventional power plants.

By addressing these research gaps and employing a comprehensive approach, this study aims to significantly enhance the accuracy and applicability of PV power forecasting models, contributing to the advancement of photovoltaic energy integration in the broader renewable energy field. The rest of the paper is arranged as follows: Section 2 describes the methodology architecture, including an explanation of the LSTM model, the PV station's characteristics, and the main data processing steps. In Section 3, the model evaluation is processed and discussed. Finally, Section 4 provides the concluding results and perspective research.

Table 1: Some related work from different localities around the world

Location	Forecasting Horizon	Input variables	Methods	Performance coefficients	Comment
China [16]	1h	GHI, DNI T _a , H _r , W _s , P _a , PV, W _p	Time2Vec- WDCNN- BiLSTM	NMAE : $1.8308.10^{-2}$ NMSE : $1.6348.10^{-3}$ NRMSE : $4.0432.10^{-2}$	(+) Accurate prediction for sunny days (-) Lower precision for rainy days (-) Low interpretability
Malaysia [17]	15 min	GHI, T _a , H, P _a , W _s , W _d , W _p	MWSO- RBFNN	RMSE: $5,73.10^{-4}$ MAE: $2,01.10^{-8}$ R ² : 0,99731	(+) Higher predictability (+) Good stability
Turkey [17]				RMSE: $6.42.10^{-5}$ MAE: $2,01.10^{-8}$ R ² : 0.99731	(+) Higher convergence rate (+) Lower stochastic error (-) Overhead costs:
China [18]	15min	GHI, DNI, GSR, H _r , T _a , P _a , P _{pv}	IEDN-RNET	MAE: 0.723 RMSE: 1.914 NRMSE : 0.0451 R ² : 0.98052	(+) Accurate prediction (+) Enhanced Feature Extraction (-) Complex architecture (-) Time consuming (3805 sec)
Nevada, USA [20]	24h	P _{pv-1} , P _{pv-2} , P _{pv-3} ,	PDPP-TCM- LSTM- RNN	RMSE: 5,68 MAE: 2,35 R ² : 97,76	(+) Accurate prediction (+) Captures the trend and regularity reflected by historical data.
Marroco [21]	Short therm	GSR, T _a , H _r , W _s P _a , T _{pv} P _{pv}	FFNN	R ² : 0,9628 RMSE :23,89 MAE :25,09	(+) Successful performance (-) Limited data availability
48 localities around the world[22]	1h	GHI, T _a ,	FFNN	Localities validations $0.8975 < R^2 < 0.9971$ $0.013 < RMSE < 0.075$ $0.008 < MAE < 0.039$	(+) High accuracy (+) Reliability (+) Simple network (+) Generalization capacity

Table 2: Related work from different localities in Algeria

Location	Forecasting Horizon	Input variables	Methods	Performance coefficients	Comment
ElOued, [19]	3 sec	GSR, $T_a, H_r,$ $W_s, W_d,$ T_{pv}, P_{pv}	FFNN	$R^2: 0,997$ MAE:1,998 RMSE :4,10	(+) High accuracy (-) Period of study too short, doesn't consider climatic conditions among the seasons
Djelfa, Ghardaia, Laghouat, Sidi BelAbbes [23]	30min	P_{pv}	TVF-EMD-ELM	$99,80 < R^2 (\%) < 99,94$ $0,509 < RMSE < 585,31$ $2,27 < nRMSE < 3,64$ $1,54 < nMAE < 2,70$	(+) High precision (+) Easy to build (+) Fast convergence
Tahifet [24]	daily	GHI, T_a	RNN	r: 0.97 RMSE: 0.07087	(+) High accuracy
Timimoune [25]	15 min - 30 min 45 min - 60 min	P_{pv}	VAE	$0.977 < R^2 < 0.995$ $199.645 < RMSE < 420.03$ $99.838 < MAE < 193.157$	(+) Ability to learn higher-level features (+) High accuracy
Adrar [26]	15 min	$W_s, T_a, H_r, G,$ P_a	CFNN	RMSE: 9,546%, MAE: 6,37% r: 0,984	(+) Accurate results (+) Stable precision among the seasons
Adrar [27]	15 min - 30 min 45 min - 60 min	$D, L_T, W_s, T_a,$ H_r, G, P_{pv}	NARX - GA	$0.952 < R^2 < 0.956$ $10.033 < rRMSE < 11.595$	(+) High accuracy (+) Generalization capacity
Adrar [28]	15 min - 30 min 45 min - 60 min	P_{pv}	Recursive IF-ELM	$12,44 < RMSE(kW) < 3,77.103$ $0.339 < nMAE < 4,144$ $0,9792 < r (\%) < 0,9999$	(+) Simple implementation (+) Speed convergence (+) Very high forecasting score
Zaouiet Kunta [29]	Not mentioned	$W, T_a, H_r,$ GSR, T_a	RF FS+ RF PCA+RF	$R^2 = 0.9965, t = 06.12 s$ $R^2 = 0.9959, t = 02.65 s$ $R^2 = 0.9807, t = 03.99 s$	(+) Fast computing time (-) Black Box

2. Material and methods

2.1. The forecasting architecture

The objective of this study is to investigate the effectiveness of data mining techniques in deep learning algorithms, particularly Long Short-Term Memory (LSTM) models, for intraday PV power forecasting over an extended three-hour horizon. We utilized datasets representing various PV technologies, each with its distinct characteristics, to evaluate the predictive capability of the LSTM model for different technological setups. The research question we address is whether a deep learning model, once developed, can reliably forecast PV output across these diverse technologies. As depicted in Figure 1, our methodology involves collecting the data from multiple PV technologies, pre-processing this data to ensure its suitability for analysis, selecting representative data samples, training the LSTM algorithm on these samples, and finally, validating the algorithm's performance across different technology types.

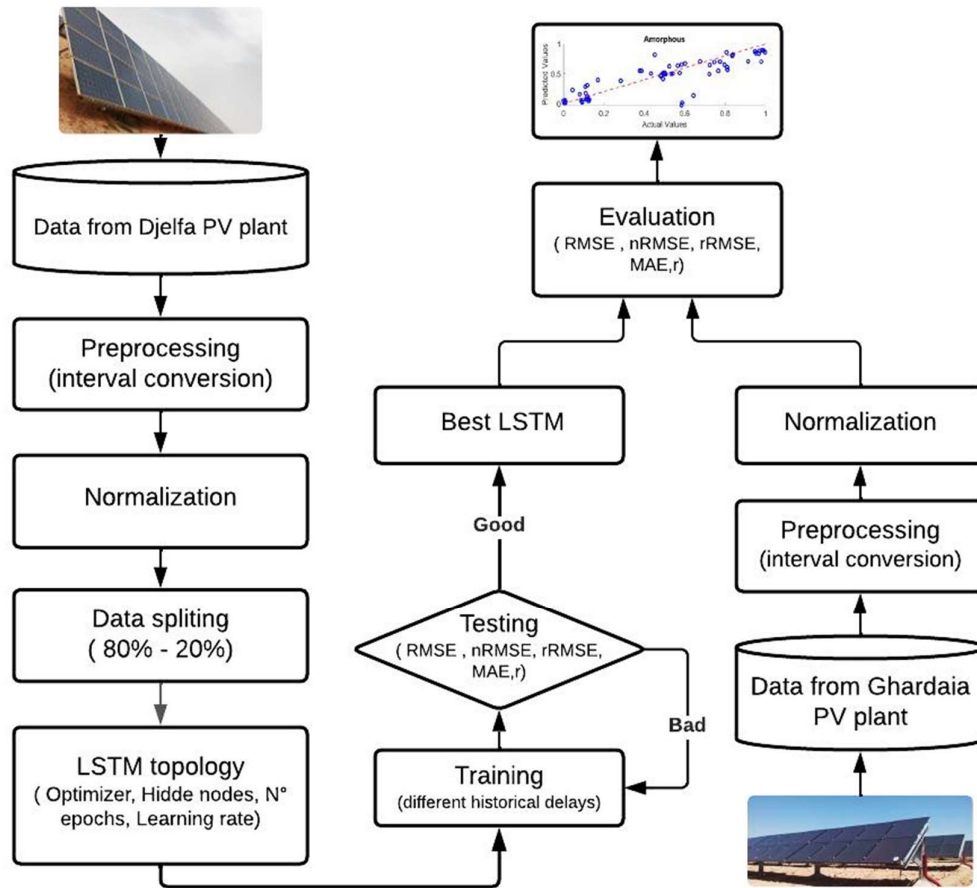


Figure 1: Flowchart of the investigation methodology

This comprehensive approach aims to ascertain the adaptability and accuracy of the LSTM model in forecasting PV output under varying technological conditions. The detailed steps of the proposed study's methodology are the following:

- 1. Data Collection and Enhancement:** The initial phase of the study is focused on detailed data collection and comprehensive processing. Essential activities in this stage encompass rectifying missing values, identifying and removing anomalies, and excluding non-essential nighttime data.

2. **Data splitting Strategy:** The dataset is strategically divided into training and testing segments. For the Djelfa station, 80% of the data is allocated for training the LSTM model, while the remaining 20% is reserved for testing its performance. Conversely, at the Ghardaïa station, the entire dataset, spanning a six-month period, is exclusively used as a testing ground for the trained LSTM model, providing a unique evaluation environment.
3. **Optimizing the LSTM Model:** In this stage, the deep LSTM model undergoes a rigorous tuning process through grid search methodology. This process is aimed at identifying the most effective hyper-parameters, ensuring the model's ability to deliver precise and reliable PV power forecasts.
4. **Model Evaluation and Validation across Stations:** The optimized LSTM model is then subjected to a thorough evaluation and validation process. This is done using the test sets from both Djelfa and Ghardaïa stations, allowing for a comprehensive assessment of the model's forecasting accuracy and generalizability across different datasets.
5. **Comparative Analysis and Performance Metrics Assessment:** Additional steps include conducting a comparative analysis of the model's forecasts against actual data, and evaluating its performance using a range of metrics such as RMSE, MAE, and others. This analysis is crucial in understanding the model's strengths and limitations in real-world scenarios.
6. **Scalability and Transferability Testing:** The study also tests the model's scalability and transferability by applying it to datasets of varying sizes and characteristics. This helps in determining the model's effectiveness in diverse operational contexts.
7. **Technological Diversity Consideration:** Finally, the study takes into account the diversity of PV technologies. It examines how the LSTM model performs across different PV technology types, thereby evaluating its versatility and applicability in a broader spectrum of photovoltaic systems.

2.2. Long Short-Term Memory Theory

The LSTM model, a form of recurrent neural network, incorporates distinctive features such as weighted connections, memory, and feedback functions [30]. A pivotal element within LSTM is the memory cell (MC), which functions as enduring storage throughout the computational process. The MC facilitates information transfer across the entire sequence, regulating the flow based on decisions made by gate mechanisms. In contrast to traditional RNNs, LSTM excels in efficiently managing valuable information over extended durations, thereby mitigating the vanishing issues associated with conventional RNNs [31].

In its detailed version, LSTM involves adding three gate structures: input, output, and forget gates, as represented in Figure 2. Forget Gate helps to forget the redundant information and save only the relative information to proceed with prediction [32]. The input gate (i_t) is responsible for controlling the flow of new information and specifies whether and, if so, to what extent new information should be used in the current state cell (c_t). The output gate (o_t) determines how much of the information from the previous time step is transferred to the next along with the information from the current time step [33]. The calculated values are in the 0 to 1 forget gate range. When the f_t is close to 1 and the i_t is close to 0, LSTM can achieve the long-term memory function; otherwise, it can realize the short-term memory function [30,31]. The mathematical formulations used in the LSTM network are the following [31,33–35]:

To calculate the gate units

$$i_t = \sigma(W_i x_t + U_i h_{t-1} + b_i) \quad (1)$$

$$f_t = \sigma(W_f x_t + U_f h_{t-1} + b_f) \quad (2)$$

$$o_t = \sigma(W_o x_t + U_o h_{t-1} + b_o) \quad (3)$$

To update the memory unit

$$\bar{c}_t = \tanh(W_c x_t + U_c h_{t-1}) \quad (4)$$

$$c_t = f_t * c_{t-1} + i_t * \bar{c}_{t-1} \quad (5)$$

To calculate the output of the LSTM unit:

$$h_t = o_t * \tanh(c_t) \quad (6)$$

The output of the MC is denoted c_t , and the candidate MC is expressed as $\tilde{c}_t$, where c_{t-1} represents the cell state at time t-1. Additionally, x_t refers to the input components, and h_t corresponds to the hidden nodes. W_i , W_f , W_o , and W_c are the weights for the i_t , f_t , o_t , and c_t , respectively. U_i , U_f , U_o , and U_c represent the weight matrices for the hidden layers. Additionally, b_i , b_f , and b_o stand for the bias vectors associated with the three gates. The activation function utilized includes the sigmoid function (σ) and the hyperbolic tangent function ($\tanh$).

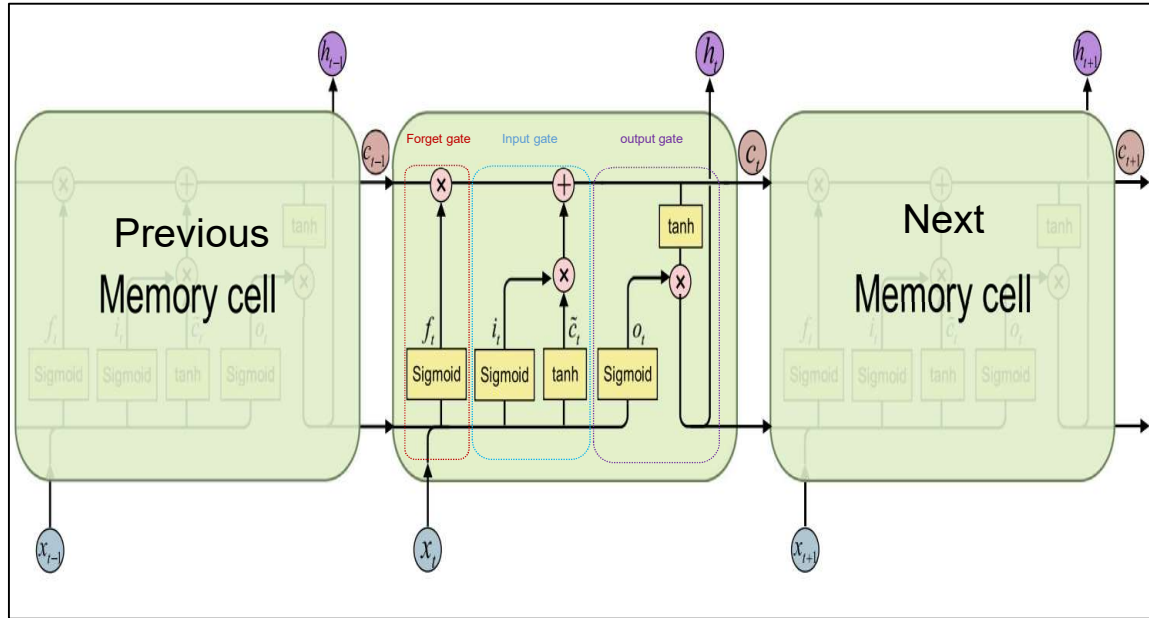


Figure 2: The structure of a LSTM unit [31,35–37]

2.3. PV station description

In this study, a dataset comprising two grid-connected photovoltaic (PV) stations located in distinct regions within Algeria was utilized, with each station employing diverse technologies. The first station (Figure 3), situated in Djelfa province (34°20'42"N 3°09'49"E) and characterized by considerable photovoltaic potential (Figure 5), utilizes polycrystalline silicon panels, generating a total capacity of 53MW and covering an area of 120 hectares. The second PV plant (Figure 4), located in Ghardaïa (32°36'02"N 3°41'58"E) characterized by a high photovoltaic potential (Figure 5), has two implemented structures. The fixed structure incorporates four different technologies: amorphous (a-Si), Cadmium Telluride-based thin film (Cd-Te), polycrystalline silicon (Poly-Si), and monocrystalline silicon (Mono-Si). Additionally, the motorized structure (tracker system) is employed for the Poly-Si and Mono-Si technologies. More features of the two power stations are listed in Table 3, while their related PV power statistical indicators are represented in Table 4.



Figure 3: Djelfa solar PV plant [38]



Figure 4: Ghardaïa Solar PV plant [38]

Table 3: Main features of the studied PV plant

PV plant	Sub-field	Photovoltaic technology	Structure Type	Capacity (MW)		No. Panels	Tilt angel
Djelfa I + II		Crystalline poly (YL250P-29b)	Fixed	53		212212	33°
Ghardaïa	01	Mono-Si (SOLARIA S6M-2G)	Tracker	0.102	1.13	420	17° ± 55°
	02	Poly-Si (ATERSAA-235P)	Tracker	0.098		420	17° ± 55°
	03	CdTe (FIRST SOLAR FS-380)	Fixed	0.108		1260	30°
	04	Amorphous (SCHOTT ASI 103)	Fixed	0.100		972	30°
	05	Mono-Si (SOLARIA S6M-2G)	Fixed	0.103		420	30°
	06	Poly-Si (ATERSAA-235P)	Fixed	0.113		480	30°
	07	Mono-Si (SOLARIA S6M-2G)	Fixed	0.249		1020	30°
	08	Poly-Si (ATERSAA-235P)	Fixed	0.256		1100	30°

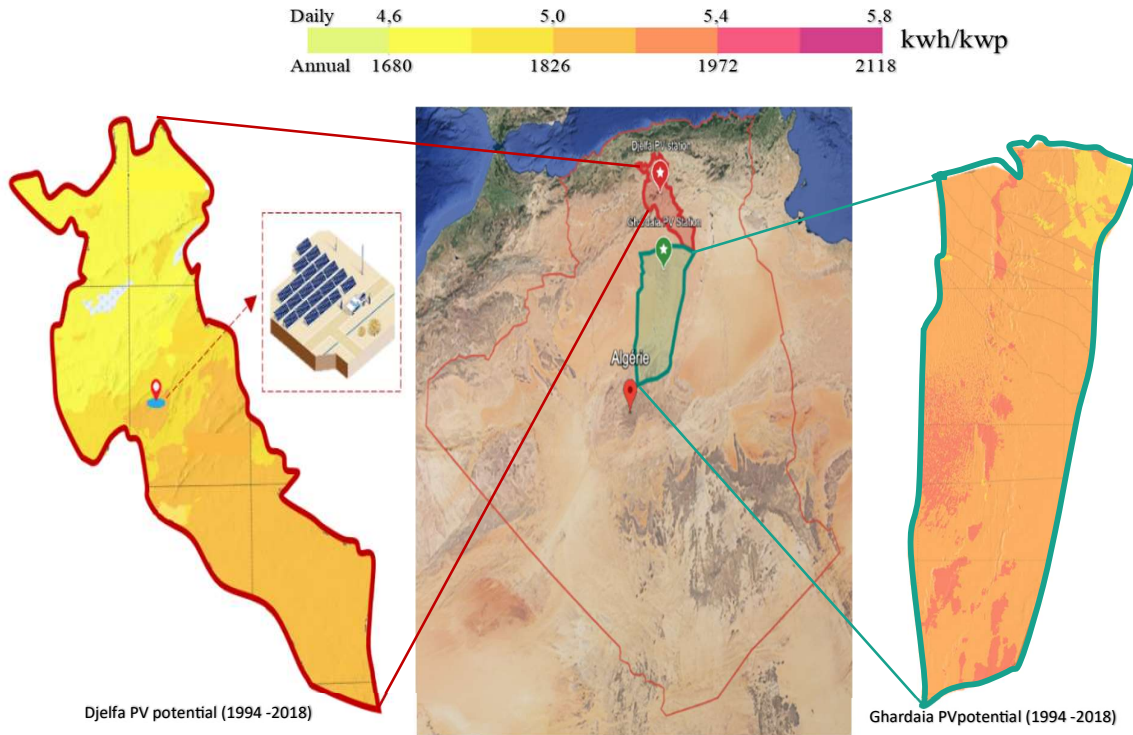


Figure 5: PV potential for the studied regions calculated from 25 recent years historical data (1994 -2018) [39]

Table 4: Statistical parameters of the PV generation

Region	Mean	Mean	Max.	Std	Skewness	Kurtosis
Djelfa (MW)	Djelfa	22.23	58.34	14.82	-0.03	1.58
Ghardaia (kW)	Motorized Mono-Si (kW)	51.52	87.36	27.65	-0.67	1.90
	Motorized Poly-Si	39.11	78.39	23.91	-0.33	1.53
	CdTe	56.60	91.47	25.07	-0.50	1.97
	Amorphous	53.83	93.25	29.20	-0.28	1.71
	Mono-Si	44.88	81.36	24.33	-0.20	1.67
	Poly-Si	41.10	84.60	24.66	-0.24	1.61

2.4. Data collection, preprocessing, and splitting

This study is founded on 21,046 measurements of photovoltaic (PV) generation data recorded between 2018 and 2019 at the Djelfa PV plant. The recordings span from early morning (6 a.m.) to evening (20:00) at 30-minute intervals. For the Ghardaïa power plant, a total of 52,706 measurements for each technology, were recorded at 5-minute intervals, covering the entire day from 00:00 to 23:55, over the period from July to December 2014. Hence, to standardize the data interval, we took only the data from (6 a.m.) to evening (20:00) at 30-minute intervals. The recording process at the Ghardaïa power plant encountered numerous disturbances, resulting in a substantial portion of the recorded data points being excluded. Instead of removing this data, which would introduce discontinuity and data offset in the input layer, we opted to retain one clean and continuous interval for each technology. While this shortens the dataset for each technology, it preserves the integrity of data mining processes. Despite the robust support of power supply systems for the intraday forecast horizon, we adjusted the temporal step from 30 minutes to 3 hours, as depicted in Figure 6. This modification is deemed more practical for assessing the intraday potential of the Djelfa PV plant and, consequently, for grid scheduling.

In constructing the model, 80% of the entire dataset associated with the Djelfa Power Plant was allocated for the training phase, while the remaining 20% was reserved for testing purposes. To evaluate the predictive capabilities of the developed model, the Ghardaïa dataset was independently introduced to the model and subjected to testing. More details are given in Table 5.

Table 5: Train and testing dataset

Location	Technology	Test/train	Period		Total data
Djelfa	Poly-Si	Train :80%	01/01/2018	07/08/2019	(585 days x 5)
		Test 1 :20%	08/08/2019	31/12/2019	(146 days x 5)
Ghardaïa	Mono-Si (track.)	Test 2	25/08/2014	25/09/2014	(32 days x 5)
	Poly-Si (track.)	Test 3	01/09/2014	30/09/2014	(30 days x 5)
	CdTe	Test 4	01/10/2014	24/10/2014	(24 days x 5)
	Amorphous	Test 5	01/10/2014	16/10/2014	(16 days x 5)
	Mon-Si (Fixed)	Test 6	28/09/2014	29/10/2014	(32 days x 5)
	Poly-Si (Fixed)	Test 7	03/08/2014	25/12/2014	(145 days x 5)

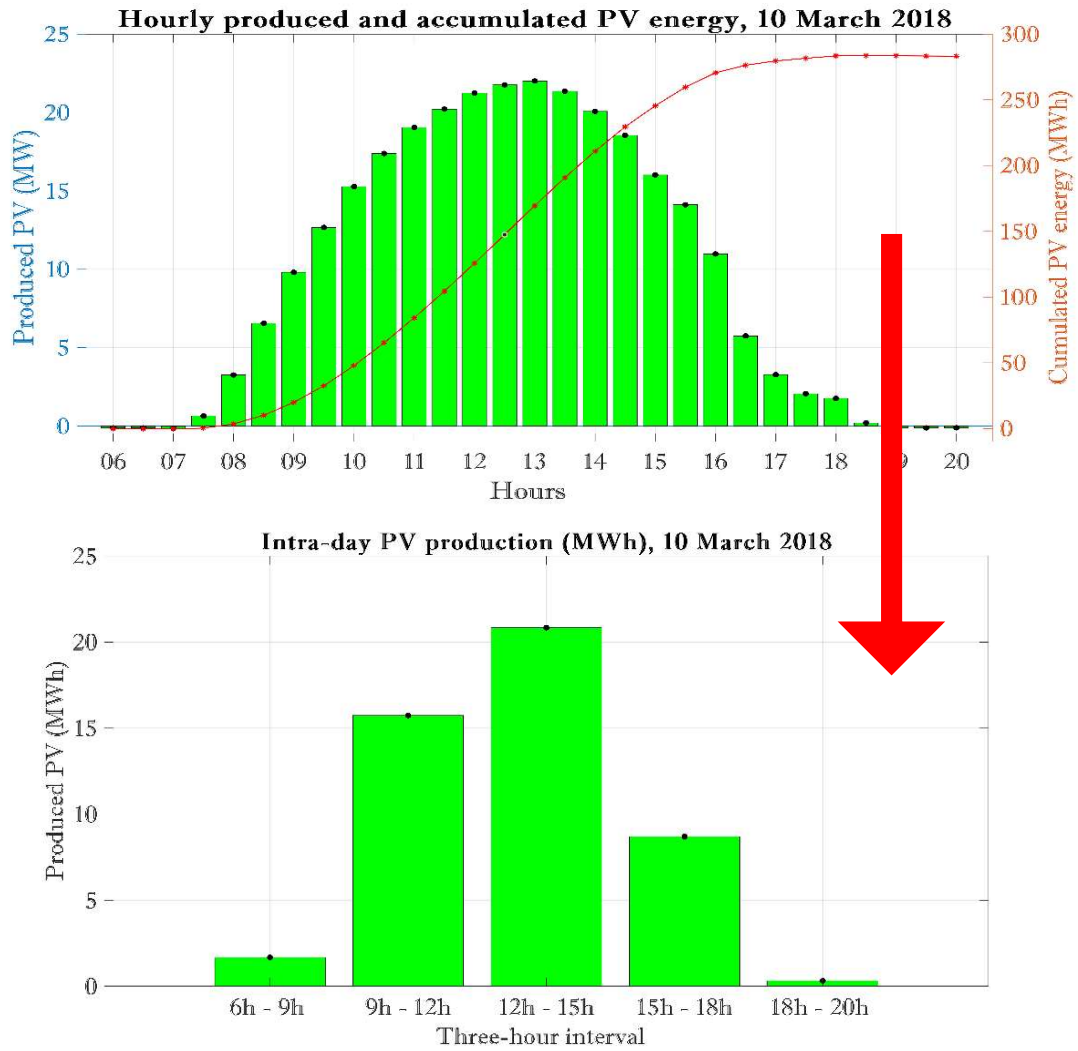


Figure 6: Time horizon conversion

After all, Bias may happen in the developed model because the input data has a different variation scale; the maximal range for each technology is different. Besides, outliers may occur within the same dataset. By normalizing the data, all features are brought to a similar scale, and the impact of outliers data is reduced by bringing them closer to the range of other data points. Different normalization types exist. In our work, the Min-Max normalization is used and represented in equation (7) as follows [37]:

$$\bar{X}_i = \frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (7)$$

$\bar{X}_i$: Is the normalized data

X_i : Is the original data

X_{min} , X_{max} : are minimal and maximal values contained in the dataset.

3. Results and discussions

3.1. Hardware and software requirements.

The development of the model is carried out in the MATLAB R2018b platform, and all the simulations were conducted on a computer with a 64-bit operating system, 16.00 GB of RAM, and an Intel(R) Core (TM) i7-9850H CPU @ 2.60GHz.

3.2. The model parameters

The accuracy of the LSTM model is influenced by various factors, including the volume of training data, the network architecture, hyperparameters, and optimizers employed for weight and bias optimization [34]. However, these parameters were kept constant among all the processes as listed in Table 6, to value the data diversity impact on the accuracy of the developed model.

Table 6: Main parameters of the LSTM model.

Activation function	Hyperbolic tangent
Optimization algorithm	Adam
Number of hidden nodes	200
Maximum number of training epochs	100
Mini-batches used during training	64
The initial learning rate	0.01

3.3. Evaluation metrics

The performance validation of the LSTM model is presented in this section. To assess the results, several metrics are employed, including the Mean Absolute Error (*MAE*), Root Mean Square Error (*RMSE*), relative and normalized Root Mean Square Error (*rRMSE*) and (*nRMSE*), and the coefficient of correlation (*r*), whose mathematical expressions are given by:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n ((I_{i,predicted} - \hat{I}_{i,predicted})(I_{i,measured} - \hat{I}_{i,measured}))}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (I_{i,predicted} - \hat{I}_{i,predicted})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (I_{i,measured} - \hat{I}_{i,measured})^2}} \quad (8)$$

$$MAE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\text{predicted}_i - \text{measured}_i|} \quad (9)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{i,predicted} - I_{i,measured})^2}{N}} \quad (10)$$

$$nRMSE = \frac{RMSE}{\frac{\text{Max}(I_{measured}) - \text{Min}(I_{measured})}{2}} \times 100 \quad (11)$$

$$rRMSE = \frac{RMSE}{\text{Mean}(I_{measured})} \times 100 \quad (12)$$

3.4. Results and discussion

The current study seeks to assess the effectiveness of the Long Short-Term Memory (LSTM) model in forecasting photovoltaic (PV) generation across various technologies. This evaluation leverages data from two sizable PV stations, each characterized by differing maximum PV capacities, geographical locations, and module technologies. A stand-alone LSTM model and a Grid Search Algorithm based LSTM were first developed and assessed using the dataset from the initial power plant (Djelfa).

Subsequently, a comprehensive reevaluation was conducted utilizing the best of the two models by applying the dataset from the second station (Ghardaïa), as detailed in Section 2.4. The assessment involved the analysis of evaluation metrics, yielding the subsequent results.

Table 7 displays the performance parameter details of the LSTM model through the building phase. Varying historical delays (from 1 to 15) were tested. The MAE occupies a range from 0.0732 (D = 14) to 0.0893 (D = 2), indicating enhanced predictive accuracy. The RMSE varies from 0.1056 (D = 14) to 0.1304 (D = 2). Importantly, the correlation coefficient (r) values consistently maintained a high level across the experiment and varied from 0.9081 (D = 2) to 0.9342 (D = 14). The NRMSE values span from 11.84% (D14) to 14.62% (D=2). The rRMSE went from 31.59% (D = 14) to 38.97% (D = 2). According to these statistical results, the 14th historical delay is selected as the best forecasting delay, explained by lower error values and a higher correlation coefficient. On the other side, Table 8 showcases impressive results related to the Grid Search algorithm integration. For instance, the Mean Absolute Error is between 0.0731 (D = 8) and 0.0905 (D = 1), indicating consistently low absolute errors across various scenarios. The RMSE varies from 0.1045 (D = 8) to 0.1280 (D = 1), demonstrating the model's robust performance with relatively small root mean square errors. The correlation coefficient (r) values maintained a better level across the experiment and varied from 0.9073 (D = 2) to 0.9350 (D = 8), reflecting a consistently strong linear relationship between predicted and actual values. The normalized RMSE values are between 11.40% (D4) and 14.35% (D=1). The relative RMSE went from 31.27% (D = 8) to 38.20% (D = 1). Moreover, it can be inferred that the 8th historical delay exhibits the highest correlation coefficient with lower error values.

As per the statistical findings, the two LSTM-based approaches demonstrate a strong ability to forecast the PV generation within the Djelfa power plan based on short (D=1) or long (D=15) historical delays. However, through a refined analysis and comparison, the Grid Search Algorithm yields superior results and permits the transition to a shorter historical delay.

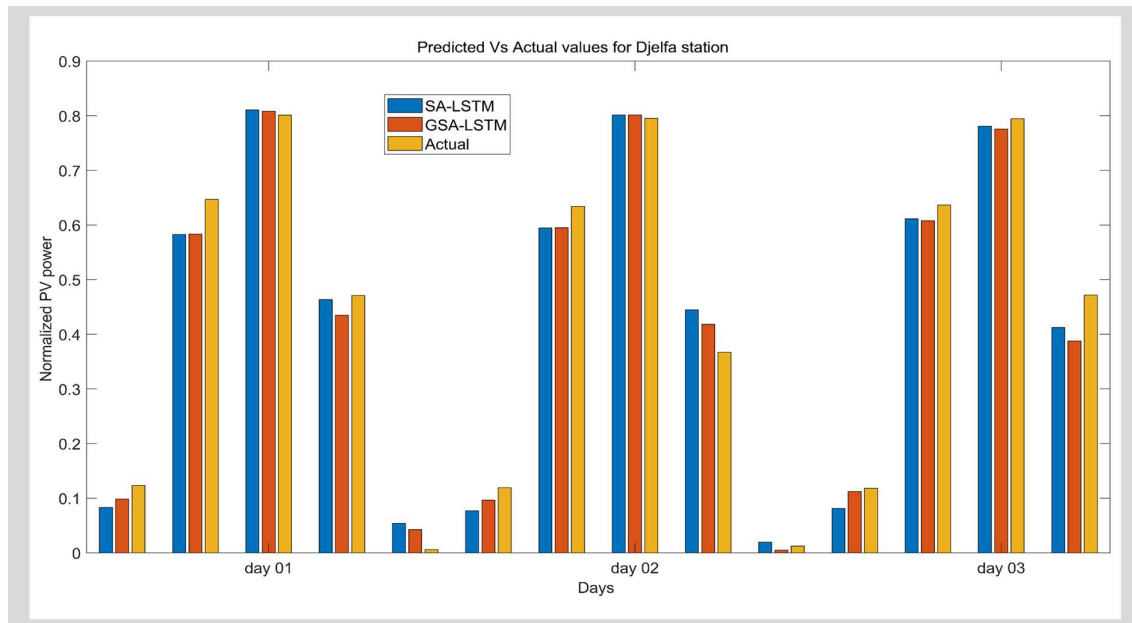
Table 7: Results for Djelfa power plant testing (Stand-alone LSTM)

	MAE	r	RMSE	NRMSE(%)	rRMSE (%)
D=15	0.0736	0.9310	0.1079	12.09	32.23
D=14	0.0732	0.9342	0.1056	11.84	31.59
D=13	0.0777	0.9223	0.1141	12.79	34.13
D= 12	0.0768	0.9282	0.1125	12.61	33.58
D= 11	0.0756	0.9271	0.1113	12.47	33.19
D= 10	0.0745	0.9302	0.1080	12.10	32.24
D=9	0.0767	0.9243	0.1140	12.78	34.07
D=8	0.0784	0.9224	0.1136	12.74	34.00
D=7	0.0804	0.9184	0.1179	13.21	35.22
D=6	0.0801	0.9198	0.1168	13.10	34.88
D=5	0.0803	0.9191	0.1178	13.21	35.20
D=4	0.0809	0.9220	0.1164	13.05	34.83
D=3	0.0844	0.9163	0.1197	13.41	35.80
D=2	0.0893	0.9081	0.1304	14.62	38.97
D=1	0.0848	0.9164	0.1222	13.70	36.48

Table 8: Results for Djelfa power plant testing (Grid Search)

	MAE	r	RMSE	NRMSE(%)	rRMSE (%)
D=15	0.0752	0.9324	0.1064	11.92	31.76
D=14	0.0750	0.9298	0.1082	12.12	32.34
D=13	0.0765	0.9278	0.1100	12.33	32.89
D= 12	0.0767	0.9272	0.1110	12.44	33.12
D= 11	0.0749	0.9304	0.1084	12.14	32.31
D= 10	0.0772	0.9309	0.1075	12.04	32.07
D=9	0.0786	0.9268	0.1099	12.31	32.83
D=8	0.0729	0.9350	0.1045	11.70	31.21
D=7	0.0782	0.9210	0.1158	12.98	34.62
D=6	0.0771	0.9292	0.1089	12.20	32.51
D=5	0.0806	0.9252	0.1110	12.45	33.18
D=4	0.0772	0.9253	0.1140	12.77	34.07
D=3	0.0760	0.9319	0.1062	11.89	31.74
D=2	0.0846	0.9223	0.1156	12.96	34.55
D=1	0.0905	0.9073	0.1280	14.35	38.20

Figure 7 and 8 depict a representative sample of results obtained over three consecutive days, along with a scatter plot comparing stand-alone LSTM and Grid Search LSTM. It is interesting to note that Grid Search Algorithm based LSTM, characterized by its systematic exploration of hyperparameter combinations, displays the closest alignment between predicted and actual values.

**Figure 7:** Comparative results between Stand-alone LSTM and Grid search LSTM

Moving to the evaluation across different technologies, the database from Table 4 (Ghardaïa Dataset) was used. The Grid search-based LSTM is used for the rest of the experimentations and the optimized historical delay found in the first building phase is considered and fed into the model for each technology ($D=8$). The results display varying effectiveness in predicting photovoltaic (PV) generation across different technologies, as indicated by the key performance metrics listed in Table 9. For instance, the comprehensive assessment of Grid Search-enhanced LSTM through all technologies reveals a spectrum of Root Mean Squared Errors (RMSE), ranging from 0.1250 (Fixed-Poly-Si) to 0.2090 (Motorized Poly-Si), exhibiting varying but good levels of accuracy for each technology. Similarly, the relative RMSE (rRMSE) fluctuates from 26.97% (CdTe) to 49.21 % (Motorized Poly-Si), emphasizing the model's relative predictive precision. Mean Absolute Error (MAE) demonstrates consistency, varying from 0.0832 (Fixed Poly-Si) to 0.1516 (Motorized Poly-Si). The correlation coefficient spans from 0.8171 (Motorized Poly-Si) to 0.9467 (CdTe), elucidating the robust predictive capabilities of the model. It is noteworthy that CdTe, Amorphous, Fixed Poly-crystalline, and Fixed Mono-Crystalline exhibit exceptional performance as predicted technologies, giving results to lower errors and higher correlation coefficients.

Table 9: Evaluation of LSTM with grid search through all technologies.

	Ghardaïa (LSTM with Grid search)					
	Motorized Mono-Si	Motorized Poly-Si	CdTe	Amorphous	Fixed Mono-Si	Fixed Poly-Si
RMSE	0.1792	0.2090	0.1406	0.1883	0.1528	0.1250
rRMSE (%)	36.34	49.21	26.97	34.83	27.41	32.26
NRMSE (%)	17.92	21.36	14.06	18.97	15.28	12.50
MAE	0.1371	0.1516	0.1161	0.1467	0.1318	0.0832
r	0.8831	0.8171	0.9475	0.8869	0.9467	0.9276

Visibly, Figure 9 elucidates the model's performance over three consecutive days, offering a clear depiction of its forecasting prowess along with the scatter plot of the predictive model for each technology. The observations underscore the deep learning models' proficiency in forecasting photovoltaic generation, particularly for specific technologies within the diverse array considered.

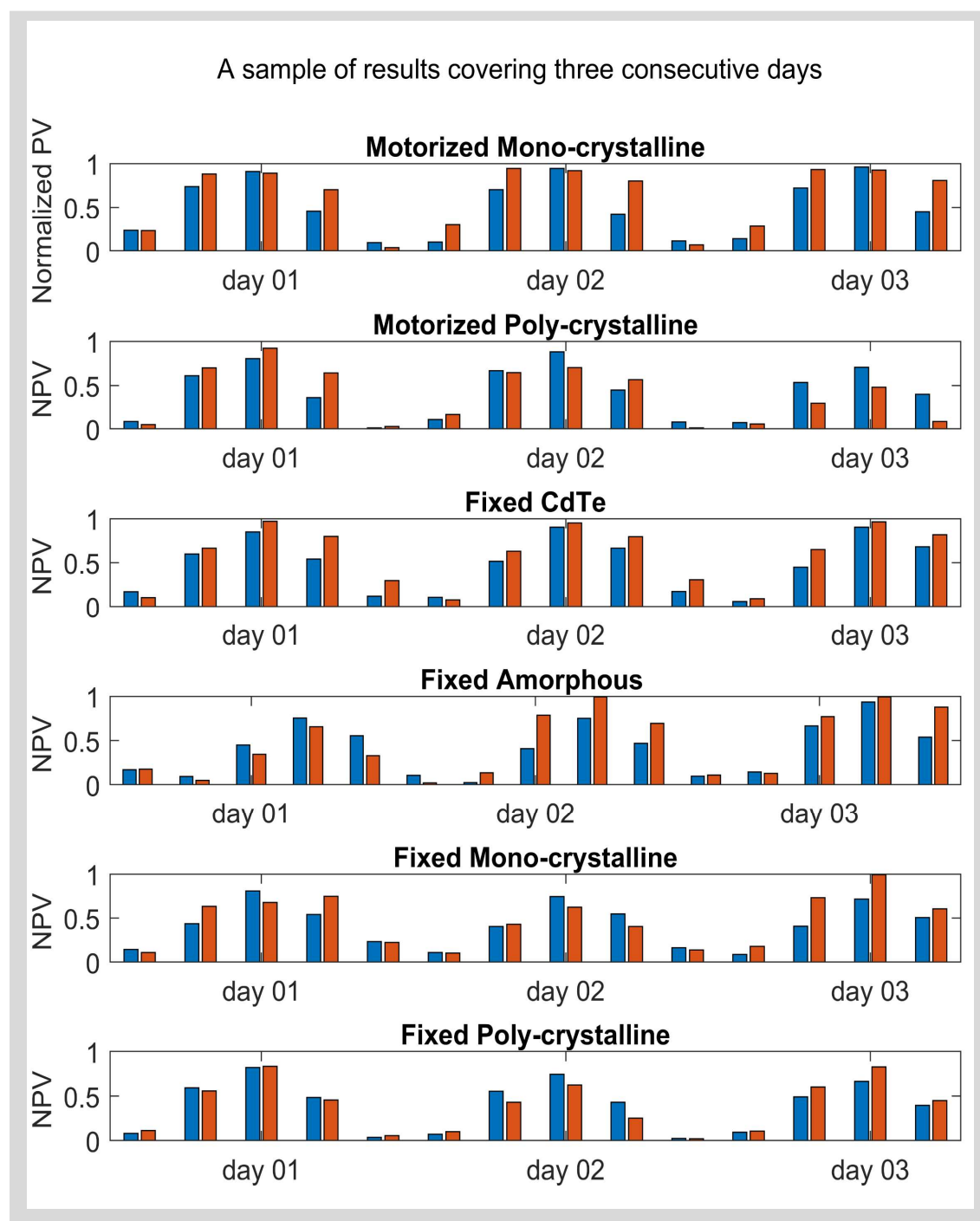


Figure 8: A sample of results covering three consecutive days for each technology. The blue color represents predicted values, and the red represents actual values.

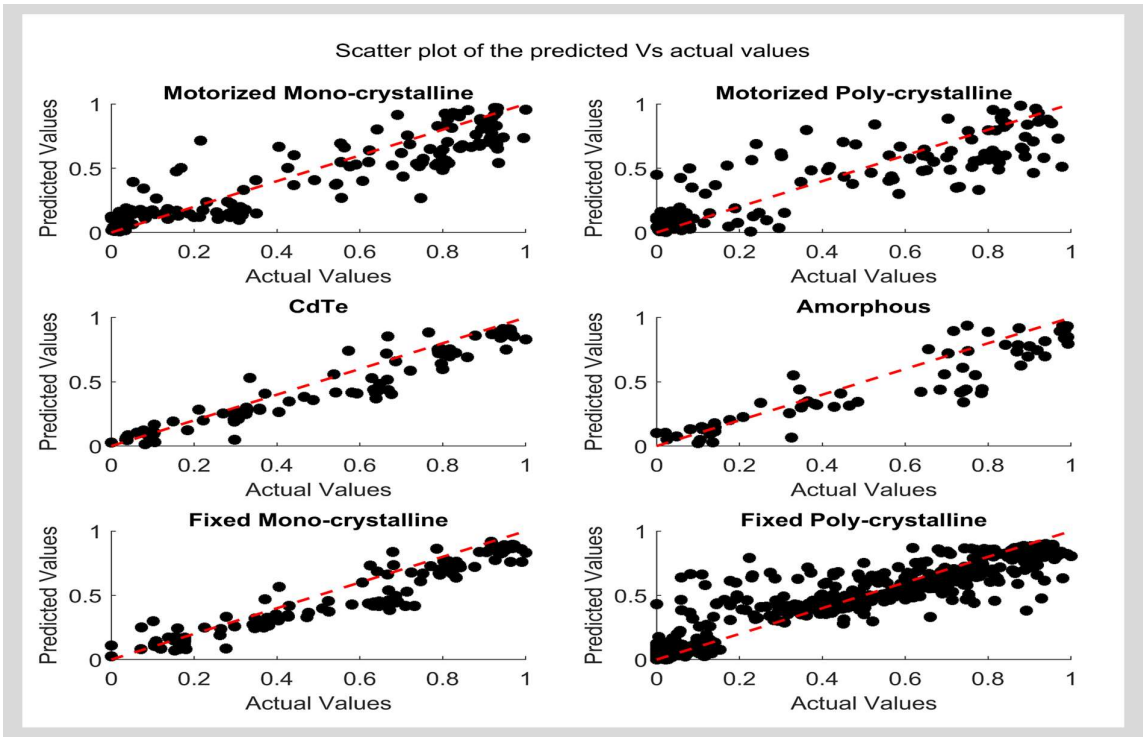


Figure 9: Scatter plot of the predicted Vs actual values for each technology within Ghardaïa power plant

The findings presented in the paper demonstrate that Long Short-Term Memory-based models are a highly efficient method for predicting PV power, as evidenced by the literature. However, while most studies have found relevant results by testing the model on the same data technology, the developed LSTM-based model in this study was built on polycrystalline technology with fixed structure data recorded from the Djelfa power plant and tested for a second PV plant from another region located in Ghardaïa. The accuracy is very satisfactory for PV power forecasting even when the testing data belong to types such as Cadmium Telluride (CdTe), amorphous silicon, Mono-crystalline and poly-crystalline silicon with motorized and fixed structures. The following table summarizes the particular features of this study:

Table 10: The particular features for this study

Training data technology	Testing data technology	Technique	horizon	Results
Fixed Poly-crystalline	Fixed Poly-crystalline	LSTM (Grid-Search)	3h	MAE ≤ 0.1516 0.8171 ≤ r ≤ 0.9475 RMSE ≤ 0.2090 NRMSE (%) ≤ 21.36
	Fixed Mono-crystalline			
	Fixed Amorphous			
	Fixed CdTe			
	Motorized Poly-Si			
	Motorized Mono-Si			

4. Conclusion

In light of the increasing adoption of photovoltaic stations, the demand for precise photovoltaic forecasting has significantly intensified. This is due to the potential of photovoltaic power energy forecasting to assist plant owners in proactively avoiding penalties, thereby resulting in a net profit for the plant. For this purpose, deep learning techniques are being employed to investigate enhanced precision. This article aimed to examine the LSTM efficiency in predicting PV power from different technologies based on one data type. For this purpose, our prediction methodology was developed and examined. Firstly, the dataset from two stations with different module technologies was collected and processed. Secondly, the model was built and optimized according to the data from the first PV plant. Thirdly, the developed LSTM was tested for all the technologies of the second PV plant, respectively: Mono-crystalline and Poly-crystalline silicon with motorized structures, Cadmium Telluride (CdTe), Amorphous Silicon, Mono, and Poly crystalline silicon with fixed structures. Finally, the evaluation of the performance metrics was realized, and the effectiveness of the LSTM model is strongly approved with the following metrics: $RMSE \leq 0.2090$, $NRMSE < 21.36\%$, $r \leq 0.9475$, and $MAE \leq 0.1516$.

In summary, the main contributions of this paper can be summarized as follows: (i) the technology diversity: four different photovoltaic technologies were used for testing, broadening the scope of analysis beyond the confines of a single technology. (ii) Structure variability: we examined and compared data from two distinct PV station structures: fixed and tracker. (iii) Large-Scale System Analysis: Our models were developed using data from a large-scale PV system of 53 MW total capacity and tested for a second-small scale PV system of 1.1 MW under similar climatic conditions. (iv) Extended forecasting horizon: We employed a forecasting horizon of three hours (3 h); extending the timeframe offers valuable insights, especially in the context of energy compensation during peak hours, considering the startup durations of conventional power plants. Future work will be guided by exploring the impact of exogenous data such as temperature and solar radiation and boosting the accuracy of the model by utilizing hybrid deep learning algorithms.

CRediT authorship contribution statement

Ferial EL ROBRINI: Conceptualization; Investigation; Methodology; Writing - original draft; Software, Formal analysis; Visualization; Writing - review & editing. **Badia AMROUCHE**: Conceptualization, Project administration; Supervision; Methodology; Validation.

Declaration of Competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] Tavaréz, E.G. et al. (2023). <https://www.iea.org/commentaries/large-consumers-can-help-drive-the-clean-energy-transition-but-they-need-better-data>.
- [2] Gandhi, O. et al. (2020). Review of power system impacts at high PV penetration Part I: Factors limiting PV penetration. *Solar Energy*. DOI: 10.1016/j.solener.2020.06.097.
- [3] Sampath Kumar, D. et al. (2020). Review of power system impacts at high PV penetration Part II: Potential solutions and the way forward. *Solar Energy*. DOI: 10.1016/j.solener.2020.08.047.
- [4] Raza, M.Q. et al. (2016). On recent advances in PV output power forecast. *Solar Energy*. DOI: 10.1016/j.solener.2016.06.073.
- [5] Shab, G. (2022). Prévision multi-horizon de l'éclairement global horizontal pour la gestion intelligente du réseau électrique de distribution en région Occitanie.
- [6] Yang, D. (2019). Making reference solar forecasts with climatology, persistence, and their optimal convex combination. *Solar Energy*. DOI: 10.1016/j.solener.2019.10.006.

- [7] Ssekulima, E.B. et al. (2016). Wind speed and solar irradiance forecasting techniques for enhanced renewable energy integration with the grid: A review. *IET Renewable Power Generation*. DOI: 10.1049/iet-rpg.2015.0477.
- [8] Cryer, J.D. and Chan, K.-S. Springer Texts in Statistics Time Series Analysis With Applications in R Second Edition.
- [9] Huang, J. et al. (2013). Forecasting solar radiation on an hourly time scale using a Coupled AutoRegressive and Dynamical System (CARDS) model. *Solar Energy*. DOI: 10.1016/j.solener.2012.10.012.
- [10] Benmouiza, K. and Cheknane, A. (2019). Clustered ANFIS network using fuzzy c-means, subtractive clustering, and grid partitioning for hourly solar radiation forecasting. *Theoretical and Applied Climatology*. DOI: 10.1007/s00704-018-2576-4.
- [11] Khelifi, R. et al. (2020). Multi-step-ahead forecasting of daily solar radiation components in the Saharan climate. *International Journal of Ambient Energy*. DOI: 10.1080/01430750.2018.1490349.
- [12] Benmouiza, K. and Cheknane, A. (2013). Forecasting hourly global solar radiation using hybrid k-means and nonlinear autoregressive neural network models. *Energy Conversion and Management*. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.07.003.
- [13] Rabehi, A. et al. (2020). Hybrid models for global solar radiation prediction: a case study. *International Journal of Ambient Energy*. DOI: 10.1080/01430750.2018.1443498.
- [14] Kushwaha, V. and Pindoriya, N.M. (2019). A SARIMA-RVFL hybrid model assisted by wavelet decomposition for very short-term solar PV power generation forecast. *Renewable Energy*. DOI: 10.1016/j.renene.2019.03.020.
- [15] Guermoui, M. et al. (2021). A Novel Hybrid Model for Solar Radiation Forecasting Using Support Vector Machine and Bee Colony Optimization Algorithm: Review and Case Study. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*. DOI: 10.1115/1.4047852.
- [16] Geng, D. et al. (2023). A hybrid photovoltaic/wind power prediction model based on Time2Vec, WDCNN and BiLSTM. *Energy Conversion and Management*. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117342.
- [17] Mansoor, M. et al. (2023). Hybrid forecasting models for wind-PV systems in diverse geographical locations: Performance and power potential analysis. *Energy Conversion and Management*. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117080.
- [18] Feroz Mirza, A. et al. (2023). Hybrid Inception-embedded deep neural network ResNet for short and medium-term PV-Wind forecasting. *Energy Conversion and Management*. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117574.
- [19] Keddouda, A. et al. (2023). Solar photovoltaic power prediction using artificial neural network and multiple regression considering ambient and operating conditions. *Energy Conversion and Management*. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117186.
- [20] Wang, F. et al. (2020). A day-ahead PV power forecasting method based on LSTM-RNN model and time correlation modification under partial daily pattern prediction framework. *Energy Conversion and Management*. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.112766.
- [21] Sahin, G. et al. (2023). Predictive modeling of PV solar power plant efficiency considering weather conditions: A comparative analysis of artificial neural networks and multiple linear regression. *Energy Reports*. DOI: 10.1016/j.egyr.2023.09.097.
- [22] Matera, N. et al. (2023). Hourly forecasting of the photovoltaic electricity at any latitude using a network of artificial neural networks. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. DOI: 10.1016/j.seta.2023.103197.
- [23] Khelifi, R. et al. (2023). Short-Term PV Power Forecasting Using a Hybrid TVF-EMD-ELM Strategy. *International Transactions on Electrical Energy Systems*. DOI: 10.1155/2023/6413716.
- [24] Mellit, A. Recurrent neural network-based forecasting of the daily electricity generation of a photovoltaic power system.
- [25] Dairi, A. et al. (2020). Short-term forecasting of photovoltaic solar power production using variational auto-encoder driven deep learning approach. *Applied Sciences (Switzerland)*. DOI: 10.3390/app10238400.

- [26] Bouchouicha, K. et al. (2021). Comparison of artificial intelligence and empirical models for energy production estimation of 20 MWp solar photovoltaic plant at the Saharan Medium of Algeria. *International Journal of Energy Sector Management*. DOI: 10.1108/IJESM-12-2019-0017.
- [27] Hassan, M.A. et al. (2021). Ultra-short-term exogenous forecasting of photovoltaic power production using genetically optimized non-linear auto-regressive recurrent neural networks. *Renewable Energy*. DOI: 10.1016/j.renene.2021.02.103.
- [28] Guermoui, M. et al. (2021). Forecasting intra-hour variance of photovoltaic power using a new integrated model. *Energy Conversion and Management*. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114569.
- [29] Ziane, A. et al. (2021). Photovoltaic output power performance assessment and forecasting: Impact of meteorological variables. *Solar Energy*. DOI: 10.1016/j.solener.2021.04.004.
- [30] Agga, A. et al. (2021). Short-term self consumption PV plant power production forecasts based on hybrid CNN-LSTM, ConvLSTM models. *Renewable Energy*. DOI: 10.1016/j.renene.2021.05.095.
- [31] Cao, Y. et al. (2023). Multi-timescale photovoltaic power forecasting using an improved Stacking ensemble algorithm based LSTM-Informer model. *Energy*. DOI: 10.1016/j.energy.2023.128669.
- [32] Liu, Q. et al. (2023). A cloud-based Bi-directional LSTM approach to grid-connected solar PV energy forecasting for multi-energy systems. *Sustainable Computing: Informatics and Systems*. DOI: 10.1016/j.suscom.2023.100892.
- [33] Dhaked, D.K. et al. (2023). Power output forecasting of solar photovoltaic plant using LSTM. *Green Energy and Intelligent Transportation*. DOI: 10.1016/j.geits.2023.100113.
- [34] Al-Ja'afreh, M.A.A. et al. (2023). An enhanced CNN-LSTM based multi-stage framework for PV and load short-term forecasting: DSO scenarios. *Energy Reports*. DOI: 10.1016/j.egyr.2023.08.003.
- [35] Sadeghi, D. et al. (2023). Improving PV power plant forecast accuracy: A hybrid deep learning approach compared across short, medium, and long-term horizons. *Renewable Energy Focus*. DOI: 10.1016/j.ref.2023.04.010.
- [36] Limouni, T. et al. (2023). Accurate one step and multistep forecasting of very short-term PV power using LSTM-TCN model. *Renewable Energy*. DOI: 10.1016/j.renene.2023.01.118.
- [37] Abou Houran, M. et al. (2023). COA-CNN-LSTM: Coati optimization algorithm-based hybrid deep learning model for PV/wind power forecasting in smart grid applications. *Applied Energy*. DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.121638.
- [38] <https://earth.google.com/web/@32.60044686,3.7014045,566.44499362a,420.37578165d,35y,30.85967317h,44.73348261t,0r/data=OgMKATA>.
- [39] <https://globalsolaratlas.info/>.



Thermodynamic Grüneisen parameter and thermal expansion coefficient of β -SiC

Nadhira Bioud^{1,2}, Nadjima Benkara-Mohammed¹ and Nadjat Benchiheub^{3,*}

¹Faculty of Sciences and Technology, University Mohamed El Bachir EL IBRAHIMI of Bordj Bou Arreridj, 34000, Bordj Bou Arreridj, Algeria.

²Laboratoire d'Optoélectronique et Composants, Faculté des sciences, Université FERHAT ABBAS de Sétif1, 19000, Sétif, Algérie.

³Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), Faculty of Sciences and Technology, University Mohamed El Bachir EL IBRAHIMI of Bordj Bou Arreridj, 34000, Bordj Bou Arreridj, Algeria.

* Corresponding author: E-mail address: nadjat.benchiheub@univ-bba.dz.

Article history

Received November 13, 2024

Accepted for publication December 9, 2024

Abstract

The purpose of this study is to calculate the thermodynamic Grüneisen parameter γ as well as the volumetric thermal expansion coefficient α of the cubic zinc-blende silicon carbide (β -SiC) compound by using the quasi-harmonic Debye model. The details of the calculation method adopted here are presented elsewhere (*Silicon*, 14(17), (2022) 6299 – 6309). Our findings relative to both the Grüneisen parameter and the volumetric thermal expansion coefficient refer to a decrease with increasing pressure in the range from 0 to 60 GPa and an increase with increasing temperature in the range from 0 to 1500 K, respectively. As the Grüneisen parameter is associated with the phonon frequency distribution, it reduces as the pressure increases and increases as the temperature rises. At zero pressure and $T = 300$ K, our predicted value of the Grüneisen parameter is around 1.82, while at $p = 0$ and $T = 1500$ K, it reaches the value of 1.95.

Keywords: Silicon-carbide; Thermal expansion; High pressure; Quasi-harmonic Debye model; HighTemperature.

1. Introduction

Based upon the results of some previous studies carried out on IV-IV group carbides such as GeC and SnC compounds that identify potential technological applications of these materials in extreme conditions [1], we present an investigation of the Silicon carbide (SiC) semiconducting material. Actually, this material of interest is being investigated as a promising material for the third generation of semiconductors after the first and second-generation materials. It has been used in lighting and power electronics [1].

Due to its excellent physical and electronic properties, the Silicon Carbide (SiC) compound has attracted the attention of numerous researchers [2]. Note that SiC has high thermal conductivity, excellent mechanical strength, wide band gap, and low thermal expansion, which allow for the design of an innovative semiconducting material compared to silicon [2]. In their work, Lebga *et al.* [3] studied the second and third-order elastic constants of β -SiC. Meanwhile using density functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA) and the pseudopotential plane-wave (PP-PW) method. Daoud *et al.* [4] investigated the structural parameters and the structural phase transition of the cubic silicon carbide (3C-SiC) using first-principles calculations. They found that the cubic zinc-blende phase of SiC transforms to the rock-salt phase at a pressure of around 70 GPa. They also studied the thermodynamic properties of β -SiC using the quasi-harmonic Debye model.

To study the effects of temperature and grain size on the mechanical properties of nanocrystalline SiC, Kuryliuk *et al.* [5] employed molecular dynamics (MD) simulations. They estimated Young's modulus E from the slope of stress-strain $\sigma(\varepsilon)$ curves. They found that temperature significantly affects Young's modulus, which is attributed to the large volume fraction of grain boundaries in the samples.

In the same context, Abdul-Hafihd and Aïssa [6] developed thermodynamical models, aiming to predict the dependence with pressure and the temperature of the bulk modulus for spherical SiC nanoparticles (NPs).

To extend the understanding of SiC properties, we propose to calculate the thermodynamic Grüneisen parameter and the volumetric thermal expansion coefficient of β -SiC using the quasi-harmonic Debye model. The details of the quasi-harmonic Debye model and the method of calculations adopted in the present investigation are presented elsewhere [4].

2. Method of calculation

Knowing that the experimental processes used in the production of

materials significantly influence their behavior. Similarly, in simulations, the calculation method can play a predominant role. We used the quasi-harmonic Debye model approximation to investigate the dependence of the thermodynamic Grüneisen parameter and the volumetric thermal expansion coefficient of the β -SiC on the pressure in the range from 0 to 60 GPa and temperature in the range from 0 to 1500 K. Our calculations were implemented using the GIBBS code [7, 8], which requires total energy - volume (E - V) as input data. For more details on the E - V input data and the method of calculation adopted in the present work, please consult Ref. [4].

3. Results and discussion

3.1. Thermodynamic Grüneisen parameter

In the quasi-harmonic Debye model approximation, the thermodynamic Grüneisen parameter γ , the volume V , and the Debye temperature θ_D are related by the following formula [7, 9]:

$$\gamma = - \partial \ln \theta_D(V) / \partial \ln V \quad (1)$$

Both temperature and pressure are basic thermodynamic variables, which can transform matter from one state to another. Usually, the Grüneisen parameter γ decreases as the pressure increases [10, 11]. Figure 1 shows the dependence of the Grüneisen parameter γ for β -SiC as a function of pressure at four different temperatures (0, 300, 1000, and 1500 K).

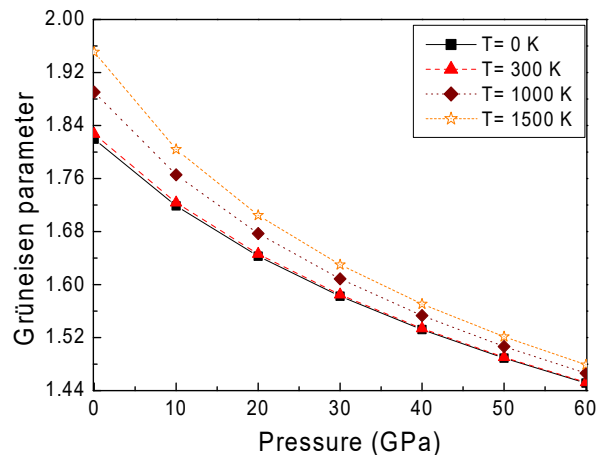


Figure 1. Thermodynamic Grüneisen parameter γ vs pressure for β -SiC at various temperatures (0, 300, 1000, and 1500 K).

From Figure 1, we can observe that γ decreases monotonically with increasing pressure. The same behavior of the Grüneisen parameter γ under pressure was also observed in several materials, such as in cubic rock-salt

aluminum nitride (AlN) [12], in calcium chalcogenides CaX (X = S, Se, Te) compounds [13], in CdSe, Cd_{0.75}Cr_{0.25}Se, ZnS and Zn_{0.75}Cr_{0.25}S materials [14] in CaO compound [15] as well as in Cu₂ZnSnS₄ semiconductor [16]. At zero-pressure and $T = 0$ K, our value of γ for β -SiC is around 1.82, while at zero-pressure and $T = 1500$ K, it reaches a value of 1.95. At zero-pressure and $T = 0$ K, our value (1.82) of γ for β -SiC is lower than the calculated value ~ 2.15 reported for the ordered Ge_{0.5}Sn_{0.5} cubic alloy in the zinc-blende phase [9].

At temperatures of 0, 300, 1000 and 1500 K, the fits of our data regarding the Grüneisen parameter γ for β -SiC obey the following quadratic expressions, respectively:

$$\gamma = 1.80 - 8.08 \times 10^{-3}p + 3.5 \times 10^{-5}p^2 \quad (2a)$$

$$\gamma = 1.81 - 8.25 \times 10^{-3}p + 3.6 \times 10^{-5}p^2 \quad (2b)$$

$$\gamma = 1.87 - 9.47 \times 10^{-3}p + 4.38 \times 10^{-5}p^2 \quad (2c)$$

$$\gamma = 1.92 - 1.07 \times 10^{-2}p + 5.15 \times 10^{-5}p^2 \quad (2d)$$

where the pressure is expressed in GPa.

Figure 2 shows the dependence of the Grüneisen parameter γ as a function of temperature at different pressures. From Figure 2, we can observe that γ increases slowly with increasing temperature. At a pressure of 60 GPa, γ is almost unchangeable with the temperature rise. As the Grüneisen parameter is associated with the phonon frequency distribution, it reduces as the pressure increases and enhances as the temperature increases. The same behavior for γ under temperature was also observed in cubic zinc-blende copper iodide (CuI) material [17].

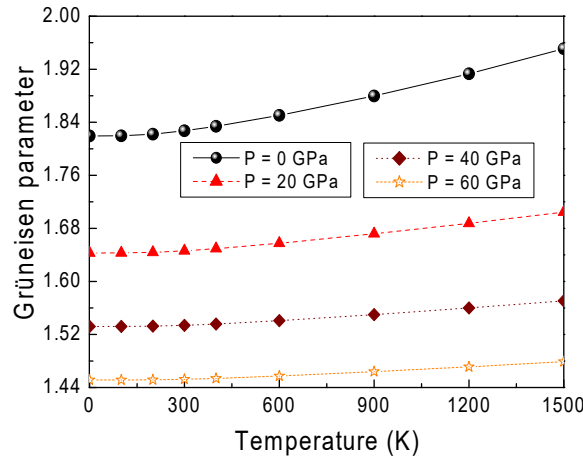


Figure 2. Thermodynamic Grüneisen parameter γ vs temperature for β -SiC at various pressures (0, 20, 40, and 60 GPa).

By fitting the Grüneisen parameter γ as a function of temperature T (expressed in K), the following quadratic relationships can be obtained at 0, 20, 40, and 60 GPa, respectively:

$$\gamma = 1.82 + 3.36 \times 10^{-5}T + 3.83 \times 10^{-8}T^2 \quad (3a)$$

$$\gamma = 1.64 + 1.69 \times 10^{-5}T + 1.75 \times 10^{-8}T^2 \quad (3b)$$

$$\gamma = 1.53 + 0.96 \times 10^{-5}T + 1.17 \times 10^{-8}T^2 \quad (3c)$$

$$\gamma = 1.45 + 0.59 \times 10^{-5}T + 0.90 \times 10^{-8}T^2 \quad (3d)$$

3.2. Volumetric thermal expansion coefficient

The coefficient of thermal expansion (CTE) of a material defines how its length changes in response to a variation in temperature [2]. Matching the thermal expansion coefficients of components enhances the robustness and lifetime of devices in electrical and mechanical systems by reducing the chance of internal residual stresses forming due to temperature cycling [2]. In the quasi-harmonic Debye model, the volumetric thermal expansion coefficient α is given as follows [7, 9]:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (4)$$

where γ is the Grüneisen parameter, C_V is the vibrational heat capacity, B_T is the isothermal bulk modulus and V is the volume.

Figure 3 shows the dependence of the volumetric thermal expansion coefficient α for β -SiC as a function of pressure at different temperatures (300, 500, 1000, and 1500 K). We can observe that the volumetric thermal expansion coefficient α decreases with increasing pressure.

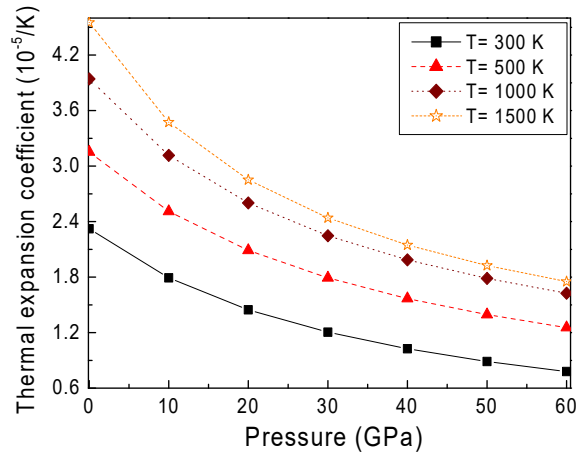


Figure 3. Volumetric thermal expansion coefficient α vs pressure for β -SiC at various temperatures (300, 500, 1000, and 1500 K).

At temperatures of 300, 500, 1000, and 1500 K, the fits of our data on the volumetric thermal expansion coefficient α (expressed in $10^{-5}/\text{K}$) for β -SiC obey the following quadratic expressions, respectively:

$$\alpha = 2.20 - 3.71 \times 10^{-2}p + 2.1 \times 10^{-4}p^2 \quad (5a)$$

$$\alpha = 3.00 - 4.52 \times 10^{-2}p + 2.5 \times 10^{-4}p^2 \quad (5b)$$

$$\alpha = 3.74 - 5.55 \times 10^{-2}p + 3.1 \times 10^{-4}p^2 \quad (5c)$$

$$\alpha = 4.26 - 6.77 \times 10^{-2}p + 4.0 \times 10^{-4}p^2 \quad (5d)$$

where the pressure is expressed in GPa.

Unfortunately, our predicted value of the volumetric thermal expansion coefficient α of β -SiC at ambient conditions appears much higher than the experimental linear thermal expansion coefficient ($2.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) reported by Sultan *et al.* [2]. Figure 4 shows the dependence of α for β -SiC as a function of temperature at different pressures (0, 20, 40, and 60 GPa). From this figure, we can observe that α increases with increasing temperature. It is shown that the thermal expansion coefficient increases abruptly with the rise in temperature up to ~ 600 K. When $T > 600$ K, it increases slowly with further temperature increase and becomes almost linear at high temperatures.

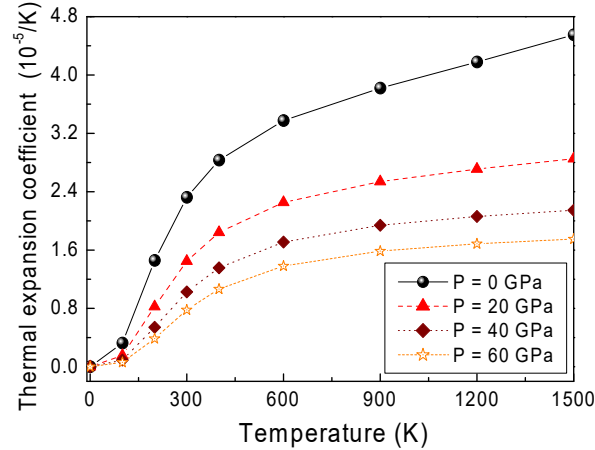


Figure 4. Volumetric thermal expansion coefficient α vs temperature T for β -SiC at various pressures (0, 20, 40 and, 60 GPa).

We note that the same behavior for α under temperature was also observed in several materials, such as in the ordered $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ cubic alloy in the zinc-blende phase [9], in cubic rock-salt AlN compound [12], in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ quaternary semiconductor [16], in zinc-blende copper iodide material [17], in both boron phosphide (BP) and boron arsenide (BAs) semiconductors

[18], in cubic rock-salt strontium-based chalcogenides SrX ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ and Te) materials [19], and in the post-perovskite MgSiO_3 material [20].

4. Conclusion

The quasi-harmonic Debye approach has been applied to obtain the pressure and temperature dependence of the Grüneisen parameter γ and the volumetric thermal expansion coefficient of $\beta\text{-SiC}$. The results obtained are analyzed and interpreted. We found that both the Grüneisen parameter γ and the volumetric thermal expansion coefficient α of $\beta\text{-SiC}$ decrease with increasing pressure in the range from 0 to 60 GPa, and increase with rising temperature in the range from 0 to 1500 K, respectively. We note that the same behaviors for γ and α under pressure and temperature were also observed in several materials.

References

- [1] H. Muñoz, J. E. Antonio, J. M. Cervantes, J. L. Rosas-Huerta, E. Carvajal, R. Escamilla, First-principles study of the effect of pressure on the physical properties of PbC, Mater. Res. Express, Vol.10, (2023) 055601. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acd323>
- [2] N. M. Sultan, T. M. B. Albarody, H. K. M. Al-Jothery, M. A. Abdullah, H. G. Mohammed, K. O. Obodo, Thermal expansion of 3C-SiC obtained from in-Situ X-ray diffraction at high temperature and first-principal calculations, Materials, Vol.15, (2022) 6229. <https://doi.org/10.3390/ma15186229>
- [3] N. Lebga, K. Bouamama, P. Djemia, S. Mourad Chérif, Theoretical study of second and third order elastic constants of $\beta\text{-SiC}$, J. Phys. & Chem. Res., Vol.1, No. 2, (2022) 16–24. <https://doi.org/10.58452/jpcr.v1i2.23>
- [4] S. Daoud, N. Bouarissa, H. Rekab-Djabri, P. K. Saini, Structural and thermophysical properties of 3C-SiC: High-temperature and high-pressure effect, Silicon, Vol.14, No. 17, (2022) 6299 – 6309. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01387-8>
- [5] A.N. Kuryliuk, K.V. Maliutiak, V.V. Kuryliuk, Molecular dynamics modeling of mechanical properties of nanocrystalline SiC, J. Nano-Electron. Phys., Vol.11, No. 2, (2019) 02001 (5pp). [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02001](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02001)
- [6] Esam H. Abdul-Hafih, Brahim Aïssa, Development of a thermodynamical approach for the prediction of the bulk modulus of spherical cubic silicon carbide ($\beta\text{-SiC}$) nanosolids, Results in Engineering 17 (2023) 100836. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100836>
- [7] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, GIBBS: Isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, Comput. Phys. Commun., Vol.158, (2004) 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>
- [8] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, GIBBS 2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics,

- features, and implementation, Comput. Phys. Commun., Vol.182, (2011) 2232–2248. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.05.009>
- [9] X.D. Zhang, C.H. Ying, S.Y. Quan, Z.J. Li, Ab initio study of the structural, phonon, elastic and thermodynamic properties of the ordered $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ cubic alloy under high pressure, Comput. Mater. Sci., Vol. 58, (2012) 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.02.004>
- [10] N. Benkara-Mohammed, N. Bioud, N. Benchiheb, Hydrostatic pressure response of semiconducting GaSb applying a semi-empirical approach, Comput. Condens. Matter, Vol.39, No. 2, (2024) e00895. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2024.e00895>
- [11] N. Bioud, N. Benchiheb, Mechanical and thermal behavior of semiconducting cadmium oxide at high-pressure, Annals of West University of Timisoara-Physics, Vol. 66, (2024) 142–156. <https://doi.org/10.2478/awutp-2024-0009>
- [12] N. Lebga, S. Daoud, X-W Sun, N. Bioud, A. Latreche, Mechanical and thermophysical properties of cubic rock-salt AlN under high pressure, J. Electron Mater., Vol.47, (2018) 3430–3439. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6169-x>
- [13] F. Okba, R. Mezouar, Some physical parameters of calcium chalcogenides at high pressures: Semi-empirical approach, J. Nano-Electron. Phys., Vol.14, No4, (2022) 04004 (4pp). [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(4\).04004](https://doi.org/10.21272/jnep.14(4).04004)
- [14] S. Amari, S. Daoud, H. Rekab-Djabri, Structural, thermodynamic and magneto-electronic properties of $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ and $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$: An ab-initio study, Acta Phys. Pol. A, Vol. 143, No. 1, (2023) 36–46. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.143.36>
- [15] N. Bioud, N. Benchiheb, Pressure effect on some physical properties of calcium oxide material, Chem. Phys. Impact, 7 (2023) 100342 (5 pp). <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100342>
- [16] S. H. Fan, H. J. Hou, H. L. Guo, DFT study of elastic and thermodynamic properties of solar material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Journal of Ovonic Research, Vol. 20, No. 5 (2024) 601–615. <https://doi.org/10.15251/JOR.2024.205.601>
- [17] N. Bioud, X-W. Sun, S. Daoud, T. Song, R. Khenata, S. Bin Omran, High-temperature and high-pressure physical properties of CuI with zinc-blende phase by a systematic *ab initio* investigation, Optik, Vol.155, No. 2, (2018) 17 – 25. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.006>
- [18] Y. Megdoud, R. Mahdjoubi, M. Amrani, H. Bendjeddou, S. Ghemid, H. Meradji, R. Khenata, Phase stability and physical properties of BAs and BP compounds: an ab-initio study, Comput. Condens. Matter, Vol. 22, (2020) e00434. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00434>
- [19] D. Varshney, S. Jain, S. Shriya, R. Khenata, High-pressure and temperature-induced structural, elastic, and thermodynamical properties of strontium chalcogenides, J. Theor. Appl. Phys., Vol. 10, (2016) 163–193. <https://doi.org/10.1007/s40094-016-0214-z>
- [20] Z-J. Liu, X-W. Sun, C-R. Zhang, L-N. Tian, Y. Guo, Thermodynamical properties MgSiO_3 post-perovskite, Mod. Phys. Lett. B, Vol. 24, No. 3 (2010) 315–324. <https://doi.org/10.1142/S0217984910022391>



Mechanical anisotropy and Debye temperature in c-BN material

Rabie Mezouar^{1, 2, *}, Nacer Logzit² and Abdelfateh Benmakhlouf²

¹ Institute of Optics and Precision Mechanics, Ferhat Abbas Setif University, Setif, 19000, Algeria

² Laboratory of Materials and Electronic Systems (LMSE), University Mohamed El Bachir El Ibra-himi of Bordj Bou Arreridj, 34000 Bordj Bou Arreridj, Algeria

* Corresponding author: E-mail address: mezouar_r@yahoo.fr

Article history

Received November 15, 2024

Accepted for publication November 21, 2024

Abstract

2 dimensional dependence of mechanical moduli in cubic zincblende boron nitride (c-BN) has been studied using the experimental Brillouin scattering elastic constants C_{ij} ($C_{11} = 820$ GPa, $C_{12} = 190$ GPa and $C_{44} = 480$ GPa) of the literature (M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, A. Polian, J. Appl. Phys. 76 (1994) 832). The linear compressibility, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio have been schematized in graphical representations. The maximum value of the shear modulus, $G_{\max}$ is 480 GPa, while its minimum value $G_{\min}$ is 315 GPa, which gives $G_{\max}/G_{\min} = 1.524$, those of the Young's modulus, $E_{\max}$ is 1028.6 GPa and $E_{\min}$ is 748.5 GPa, which gives a ratio $E_{\max}/E_{\min} = 1.374$; while for the Poisson's ratio ν , the maximum value $\nu_{\max}$ is 0.236 and the minimum value $\nu_{\min}$ is -0.02 , which gives an indefinite value (∞) for $\nu_{\max}/\nu_{\min}$.

Furthermore, we predict the Debye temperature Θ_D of c-BN compound, it is 1930.5 K from Siethoff's formula and 2057.2 K from Blackman's expression, respectively.

Keywords: Boron nitride, Mechanical moduli, mechanical Anisotropy, Elastic constants, Debye temperature.

1. Introduction

Built from two light atoms in the periodic table, boron nitride (BN) is one of the most fascinating materials. Boron nitride has many extraordinary properties including high thermal stability, low friction coefficient, high mechanical rigidity, low dielectric constant and high chemical stability [1]. All these extraordinary properties make BN stand out from an inorganic insulator with wide applications unlocked, ranged from biomedical, optoelectronics, spintronics, to aerospace sectors [1].

From a theoretical point of view, several works have been devoted to investigate different physical properties of boron nitride [2-6].

Using first-principles calculations based on density functional theory (DFT) method, Fan and co-authors [2] have investigated the structural, elastic, electronic properties and elastic anisotropy of Pbcn- boron nitride (Pbcn-BN, space group: Pbcn). It is found that Pbcn-BN is mechanically stable and it is an insulator with wide band gap of ~5.4 eV [2].

Using first-principles molecular dynamics simulation (MDS), Nico de Koker [4] has evaluated the thermodynamics of zincblende solid and liquid boron nitride at extreme temperatures and pressures, while Çetin and Durandurdu [6] have studied the structural and mechanical properties as well as the electronic structure of Boron-rich amorphous boron nitride (B_xN_{1-x} , $0.55 \leq x \leq 0.95$).

In the present work, the directional dependence of the mechanical moduli for c-BN compound has been studied. The elastic constants used here are taken from the literature (J. Appl. Phys. 76 (1994) 832).

2. Theory, results and discussion

Using the experimental Brillouin scattering elastic constants C_{ij} ($C_{11} = 820$ GPa, $C_{12} = 190$ GPa and $C_{44} = 480$ GPa) of the literature [7], the expression describing the directional dependence of the elastic moduli of crystals [8] and the procedure presented by Gaillac *et al.* [9], the values gained for the Young modulus E (in GPa), the linear compressibility β (in TPa^{-1}), the shear modulus G (in GPa), and the Poisson's ratio ν as a function of the direction for c-BN are illustrated in 2 dimensions (2D) in Figure 1 (A), (B), (C) and (D), respectively.

The dependence of Young's modulus E with the direction could be determined using the following equation [8, 10]

$$E^{-1} = s_{11} - \beta_1 (\alpha^2 \beta^2 + \alpha^2 \gamma^2 + \beta^2 \gamma^2) \quad (1)$$

where α , β , and γ are the direction cosines of the tensile stress direction, $\beta_1 = (2s_{11} - 2s_{12} - s_{44})$ and s_{11} , s_{22} , and s_{44} are the elastic compliance constants, respectively.

The maximum and minima values $E_{\max}$ and $E_{\min}$ are depend to the value of β_l . If $\beta_l > 0$, the maximum and minima values of E are expressed as $E_{\max} = 3/(s_{11} + 2s_{12} + s_{44})$ and $E_{\min} = 1/s_{11}$, respectively [8].

For c-BN compound, $\beta_l = 0.11 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1} > 0$, the values $E_{\max}$ and $E_{\min}$ are equal to 1028.6 GPa along the [111] direction for $\{110\}$ planes, and 748.5 GPa along [001] direction for $\{100\}$ planes, respectively. The result of $E_{\max}/E_{\min}$ ratio obtained in this work is around 1.374.

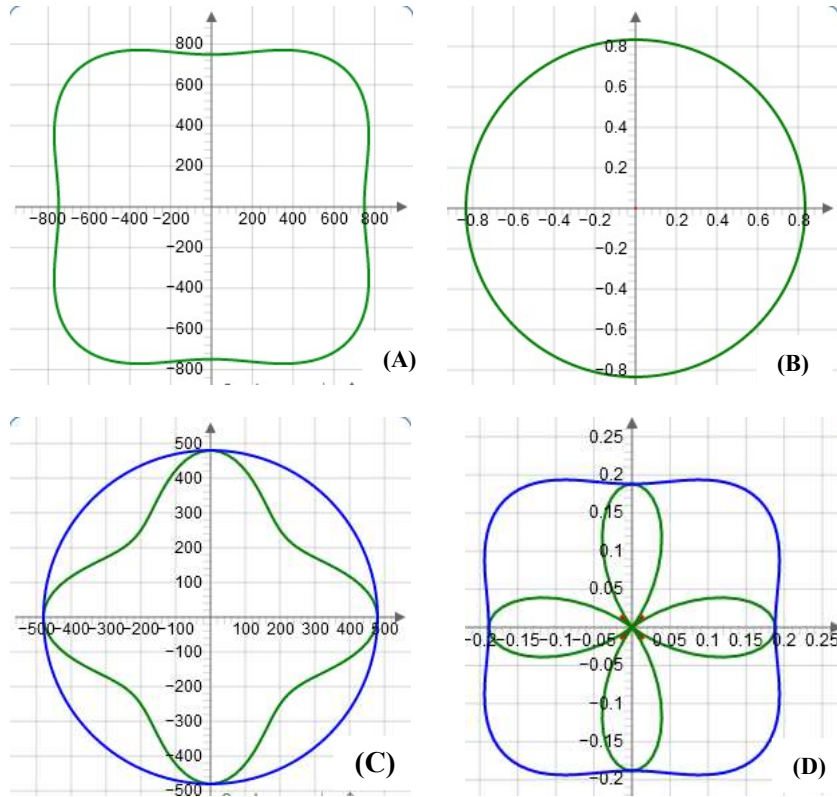


Fig. 1. XY, XZ and YZ planes dependence of Young modulus E (in GPa) (A), linear compressibility β (in TPa^{-1}) (B), shear modulus G (in GPa) (C), and Poisson's ratio ν (D) in c-BN compound.

The maximum value of the shear modulus G , $G_{\max}$ is 480 GPa, while its minimum value $G_{\min}$ is 315 GPa, which gives $G_{\max}/G_{\min} = 1.524$, those of the linear compressibility β are $\beta_{\max} = \beta_{\min} = \sim 0.833 \text{ TPa}^{-1}$; while for the Poisson's ratio ν , the maximum value $\nu_{\max}$ is 0.236 and the minimum value $\nu_{\min}$ is -0.02 , which gives an indefinite value (∞) for $\nu_{\max}/\nu_{\min}$.

Furthermore, we try to predict the Debye temperature Θ_D of c-BN. An expression related the Debye temperature Θ_D to the elastic constants of cubic crystal has been established by Blackman [11], it is given as follows

[11]:

$$\theta_D^3 = \frac{3.15}{8\pi} \left(\frac{h}{k_B} \right)^3 \left(\frac{n}{\rho^{3/2} v_a} \right) (C_{11} - C_{12})^{1/2} (C_{11} - C_{12} + 2C_{44})^{1/2} (C_{44})^{1/2} \quad (2)$$

Where: k_B is the Boltzmann constant, h is the Planck's constant, n is the number of atoms in unit cell of volume v_a and ρ is the crystal density.

Using the experimental lattice parameter: $a = 3.616 \text{ \AA}$ [12], the calculated values of θ_D for c-BN was found at around 2057.2 K.

The Debye temperature θ_D is given also as function of the elastic constant C_{ij} by the following formula [13]:

$$\theta_D = C_s s^{-1/6} (a G c / M)^{1/2} \quad (3)$$

Here a is the lattice parameter, M is the atomic weight (for compounds it is the weighted arithmetical average of the masses of the species), C_s is constant ($C_s = 26.05 \pm 0.81 \text{ K (m.kg.N}^{-1})^{1/2}$, valuable only for crystals with cubic structures), and s is the number of atoms in the unit cell. The elastic constants enter in Eq. (3) via the elastic modulus G , which may be written as follows [13]:

$$Gc = \left[C_{44} [C_{44} (C_{11} - C_{12}) / 2]^{1/2} (C_{11} - C_{12} + C_{44}) / 3 \right]^{1/3} \quad (4)$$

Using the experimental lattice parameter: $a = 3.616 \text{ \AA}$ [12], the value 1930.5 K of the Debye temperature θ_D predicted for c-BN compound from Siethoff's formula [13] is lower than the value (2057.2 K) obtained from Blackman's expression [11], and it is very larger than the theoretical one (1707.56 K) reported by Daoud *et al.* [3].

4. Conclusion

The 2 dimensional dependence of the linear compressibility, Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio in c-BN compound has been schematized in graphical representations. The maximum and minimum values are, respectively: 480 and 315 GPa for the shear modulus, 1028.6 and 748.5 GPa for the Young's modulus, and 0.236 and -0.02 for the Poisson's ratio ν . The linear compressibility β is $\sim 0.833 \text{ TPa}^{-1}$.

Furthermore, we predict the Debye temperature θ_D of c-BN compound, it is 2057.2 K from Blackman's expression and 1930.5 K from Siethoff's formula, respectively.

References

- [1] J. Cao, T. L. Meng, X. Zhang, C. K. I. Tan, A. Suwardi, H.F. Liu, On functional boron nitride: Electronic structures and thermal properties, *Mater. Today Electron* 2 (2022) 100005. <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2022.100005>
- [2] Q. Y. Fan, Q. Wei, H. Y. Yan, M. G. Zhang, Z. Zhang, J. Q. Zhang, D. Y. Zhang, Elastic and electronic properties of Pbca-BN: First-principles calculations, *Comput. Mater. Sci.* 85 (2014) 80–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.12.045>
- [3] S. Daoud, K. Loucif, N. Bioud and N. Lebga, First-principles study of structural, elastic and mechanical properties of zinc-blende boron nitride (B3-BN), *Acta Phys. Pol. A*, Vol. 122, No. 1, (2012) 109-115. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.122.109>
- [4] Nico de Koker, Melting of cubic boron nitride at extreme pressures, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 24 (2012) 055401. <http://iopscience.iop.org/0953-8984/24/5/055401>
- [5] S. Daoud and N. Bioud, Anisotropy and pressure effect on the elastic and mechanical properties of (B3) BN, *Ukr. J. Phys.*, Vol. 59, No. 4, (2014) 418 – 425. <https://doi.org/10.15407/ujpe59.04.0418>
- [6] A. Ö. Çetin, M. Durandurdu, Hard boron rich boron nitride nanoglasses. *J Am Ceram Soc.* 101(5), (2017) 1929–1939. <https://doi.org/10.1111/jace.15383>
- [7] M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, A. Polian, Elastic constants of boron nitride, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 832–834. <https://doi.org/10.1063/1.357757>
- [8] Q. Li, X. Zhang, H. Liu, H. Wang, M. Zhang, Q. Li, Y. Ma, Structural and mechanical properties of platinum carbide, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 5797–5802. <https://doi.org/10.1021/ic5006133>
- [9] R. Gaillac, P. Pullumbi, and F-X. Coudert, ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 28, No 27, (2022), pp. 275201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>
- [10] S. Daoud, N. Bouarissa, A. Benmakhlouf, and O. Allaoui, High-pressure effect on elastic constants and their related properties of MgCa intermetallic compound, *Phys. Status Solidi B*, Vol. 257, No 6, (2020), pp. 1900537. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900537>
- [11] M. Blackman, On the calculation of characteristic temperatures from the elastic constants, *Philos. Mag*, Vol.42, No. 335, (1951), pp. 1441–1442. <https://doi.org/10.1080/14786445108560963>
- [12] L. Solozhenko, V. V. Chemyshev, G V. Fetisov, V. B. Rybakov, and I. A. Petrusha, Structure analysis of the cubic boron nitride crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 51, No. 8, (1990), pp. 1011–1012. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90046-I](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90046-I)
- [13] H. Siethoff, Debye temperature, self-diffusion and elastic constants of intermetallic compounds, *Intermetallics*, Vol. 5, No. 8, (1997), pp. 625–632. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00037-X)



Effet de concentration de tungstène lors de revêtement de l'alliage Ni-W

Boutheina Zerouni^{1,2}, Imene Laabidi², Soundes Belalmi², Yazid Messaoudi¹, Mohamed Redha Khelladi^{1,2*}

¹Laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000, Algérie.

²Département Sciences de la Matière, Faculté Sciences et de la Technologie, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj 34000, Algérie.

* Corresponding author: Tel./Fax: +213-0794 62 6143; E-mail address: mohamedridha.khelladi@univ-bba.dz

Article history

Received November 13, 2024

Accepted for publication December 8, 2024

Abstract

Dans cette recherche, nous avons étudié l'effet du comportement de revêtement d'alliage nickel-tungstène sur un substrat de cuivre dans un électrolyte de NaCl à 3.5%. Les expériences se sont concentrées sur l'effet de la concentration en W sur les performances de processus de corrosion des dépôts d'alliage Ni-W/Cu. Le comportement à la corrosion des revêtements a été étudié par un test de polarisation potentiodynamique et l'impédance électrochimique. Des données expérimentales telles que la densité de courant de corrosion et la résistance de polarisation ont indiqué que les conditions de fonctionnement utilisées pendant l'élaboration avaient des effets significatifs sur les paramètres de corrosion du revêtement d'alliage Ni-W. Les résultats ont montré que la résistance à la corrosion la plus élevée a été obtenue pour le revêtement avec 5.22 % en poids de tungstène qui a été préparé à une densité de courant de -150 mA/cm². Des techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie de la fluorescence X (XRF) ont été utilisées pour caractériser la morphologie et l'analyse élémentaire des couches l'alliage Ni-W. Les résultats ont montré une morphologie granulaire avec une faible teneur en W dans l'alliage obtenu.

Keywords: Alliage Ni-W, corrosion, électrodéposition, MEB, XRF.

1. Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies sont deux des développements les plus prometteurs des sciences des matériaux. Les nanotechnologies représentent actuellement un domaine scientifique et technologique florissant. Au cours des dernières décennies, il y a un intérêt croissant et un développement rapide de nouveaux matériaux pour diverses applications industrielles et technologiques. Les nanostructures des matériaux modernes ont été appliquées avec succès, en raison de leurs propriétés électrique, optique, chimique, et mécanique [1]. Sous forme de revêtement et dans un large domaine tel que le secteur médical [2], catalyse [3], l'industrie électronique et optoélectronique [4], conversion de l'énergie [5] et la mécanique [1]. Leur large utilisation est liée à leurs propriétés élevées, par rapport aux matériaux microcristallins conventionnels [6].

Le nickel est l'un des nanomatériaux les plus utilisés pour divers domaines d'application. Il est considéré comme un bon conducteur électrique, cela est dû à sa grande stabilité, sa grande résistance à la corrosion et à son excellente activité catalytique. Pour améliorer l'activité du nickel, on l'allie avec d'autres métaux et non-métaux comme le tungstène, molybdène et le phosphore afin d'obtenir des alliages qui possèdent des caractéristiques d'adsorption optimales [7]. Comme nous le savons que le tungstène et le molybdène ne peut pas être déposé à partir de solution aqueuse de tungstène ou de molybdène directement, mais il est nécessaire d'électrodeposer l'élément W avec les éléments du groupe de fer (Ni, Co et Fe) selon le modèle Brenner [8]. Les revêtements d'alliage à base de nickel-tungstène (Ni-W) a été tentée à nombreuse reprise pour l'utilisation dans une variété d'application industriel, en raison de leur capacité suffisant d'améliorer les propriétés technologique des surfaces métalliques, telles que sa meilleure résistance à la traction, son point de fusion élevé 3410°C et le module d'élasticité de Young isotrope élevé, sans oublier le faible coefficient thermique linéaire. Ce dernier se caractérise par une dureté et une grande résistance à l'usure [9], et nous constatant également qu'il n'est nocif ni pour l'être humain ni pour l'environnement. C'est ce qui le distinguait des autres revêtements métalliques par le remplacement du revêtement de chrome dur. Grâce à l'ensemble de ses propriétés précédemment citées, nous constatons que l'alliage nickel-tungstène a plusieurs applications, dont nous mentionnons: revêtement anti corrosion, électrolyse, revêtement anti-usure, industries de l'hydrogène,

électro-catalyse, micromécanique, micro-électromécanique. Pour être plus clair, nous avons montré cela dans le schéma 1 suivant :

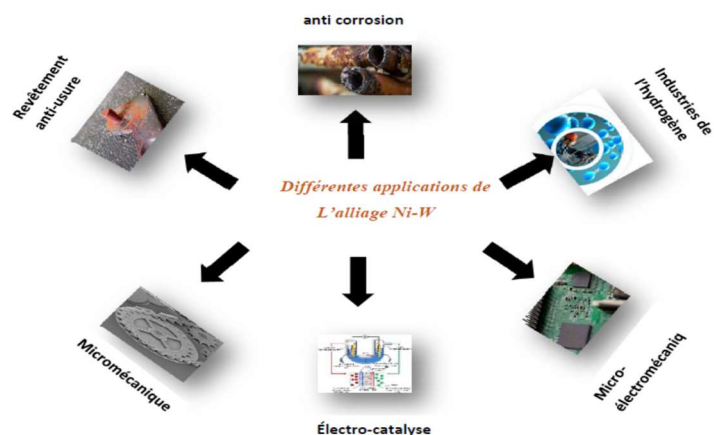


Schéma 1. Différentes applications de l'alliage Ni-W.

Les revêtements Ni-W ayant différentes teneurs en poids en % de W ont été déposés sur des substrats métalliques soit par pulvérisation [10], soit par des techniques électrolytiques (électrodéposition) [11-14]. Cependant, l'électrodéposition ou le dépôt électrochimique, est connu depuis plus d'un siècle, il est considérée comme l'un des procédés de dépôt les plus importants pour la production de revêtements métalliques purs et alliés [15-17]. On peut facilement comprendre que les revêtements nanocristallins de Ni-W en raison de leurs propriétés importantes, ont attiré beaucoup d'attention dans la communauté scientifique et industrielle [18].

L'objectif de cette recherche est d'étudier l'influence de revêtement d'alliage nickel-tungstène (Ni-W) sur le substrat métallique de cuivre par voie électrochimique. Cela se fait en variant l'effet de la concentration de W sur les performances du revêtement d'alliage Ni-W, en utilisant à la fois les méthodes électrochimiques (VC et SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie de la fluorescence X (XRF).

2. Expérimentale

Les expériences électrochimiques on a été réalésée dans une cellule électrochimique contenant un électrolyte avec trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (votalab PGZ 301) pilotées par ordinateur à l’aide d’un logiciel Votalab 4. Une plaque métallique de cuivre pur 99.99% ($S=1\text{cm}^2$) a été utilisée comme électrode de travail. Une électrode au calomel saturée en KCl (ECS), dont le potentiel est de +242 mV/ENH à température standard 25°C, a été utilisée comme électrode de référence. Une plaque de platine (Pt) a été utilisée comme contre-électrode ($S=1\text{cm}^2$). La solution électrolytique utilisée pour l’électrodéposition du nickel seul, composé d’une solution aqueuse de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) et de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$). L’alliage Ni-W a été déposé à partir d’une solution électrolytique de sulfate de nickel et de tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$). La morphologie de surface obtenue a été examinée à l’aide d’une microscopie électronique à balayage (JEOL NeoScope JCM 5000), La composition des dépôts a été identifiée par la spectrométrie de la fluorescence X (Super mini 200-ZSX Primus VI Spectrophotometer). Les conditions d’élaboration de l’alliage Ni-W sont regroupées dans le tableau I.

Tableau I. Les conditions d’électrodéposition (électrolytique) de l’alliage nickel-tungstène sur cuivre.

Bain [Ni]/[W]	Concentration des électrolytes (mol/l)				pH	Température (°C)
	Na_2SO_4	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	NiSO_4	Na_2WO_4		
1/1	1	0.2	0.1	0.1	6.2	60
1/2	1	0.2	0.1	0.2		
2/1	1	0.2	0.2	0.1		

3 Résultats et discussion

3.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La figure 1 montre un voltampérogramme typique de substrat de cuivre dans un bain électrolytique qui contient 1 M de Na_2SO_4 et 0.2 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ avec une vitesse de balayage de 20 mV/s à pH=6.2.

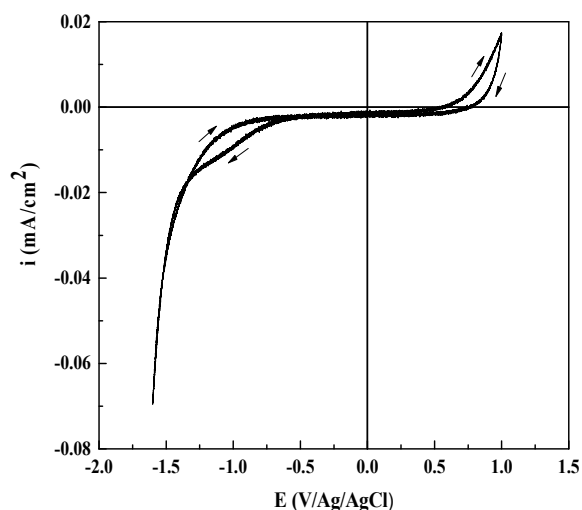


Figure 1. Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre dans un électrolyte contenant 1 M Na_2SO_4 et 0.2 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

D'après le voltampérogramme cyclique obtenu dans la **figure 1**. On constate deux courants, un cathodique et l'autre anodique. Ce dernier est dû au dégagement de l'oxygène autour de + 0.7 V/Ag/AgCl. Un grand courant cathodique est observé à un potentiel autour de - 1.0 V/Ag/AgCl, attribué au dégagement de l'hydrogène. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [19].

La **figure 2** montre un voltampérogramme de Ni seul et les trois rapports $[\text{Ni}]/[\text{W}]$ dans l'alliage Ni-W, avec un pH de l'électrolyte égal 6.2, enregistré dans un intervalle de potentiel entre + 0.5 V/Ag/AgCl et - 1.4 V/Ag/AgCl. La vitesse de balayage dans toutes les voltamérogramme est fixée à 20 mV/s.

Au cours du balayage aller, un seul pic de réduction à environ - 1.1 V/Ag/AgCl attribué à la réduction des ions Ni^{2+} est observé selon la réaction (1) :



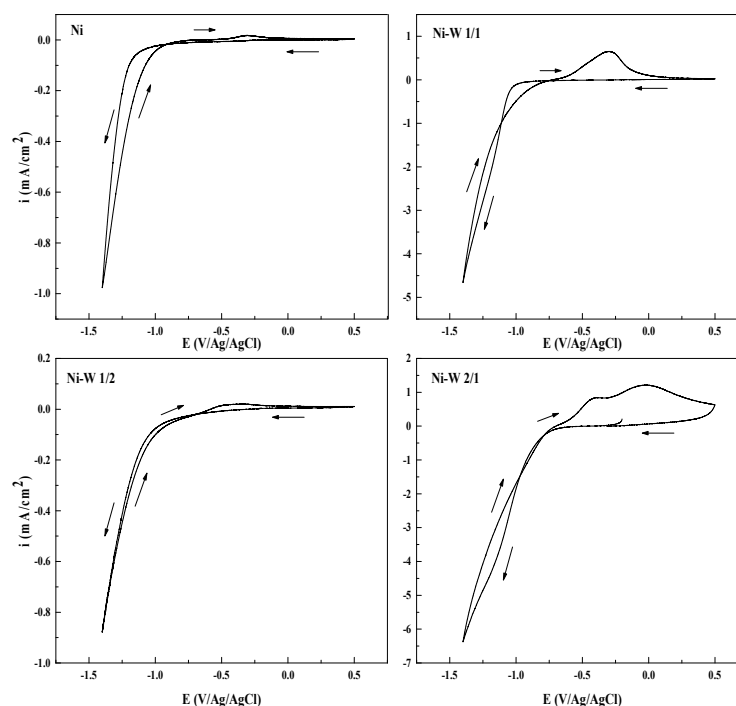
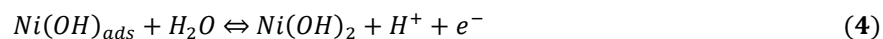
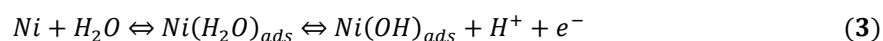


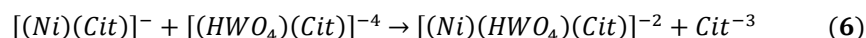
Figure 2. Voltampérogramme cyclique d'une électrode de FTO dans un électrolyte contenant 1 M Na_2SO_4 , 0.2 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et les rapports de concentration de Ni/W (1/1, 1/2 et 2/1), avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Au balayage retour, un seul pic anodique est observé aussi à - 0.3 V/Ag/AgCl pour les deux rapports de concentration 1/1 et 1/2. Ce pic peuvent être décrit à travers la séquence de deux possibles réactions qui se dérouleraient en milieu quasi-neutre ainsi : la réaction anodique de dissolution du Ni déposé lors du balayage aller (réaction 2) ou bien une autre réaction anodique qui implique de fortes interactions entre la molécule d'eau et le substrat en nickel, conduisant à l'apparition d'adsorbats primaires de type $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$ en équilibre avec $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ [20]. La dissolution du dépôt en nickel procède par les trois réactions **3**, **4** et **5** [21] :

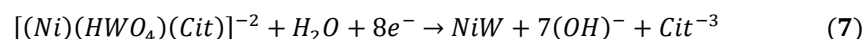


Un croisement entre les branches anodiques et cathodiques a été également observé pour toutes les courbes (**figure 2**), caractéristique d'un processus de nucléation et croissance.

La déposition de l'alliage Ni-W pour les trois rapports de concentration (1/1, 1/2 et 2/1) se fait par ajout du tungstate au bain de nickel à travers la formation d'un précurseur du type $[(Ni)(HWO_4)(Cit)]^{2-}$ [18]. L'espèce nickel-citrate réagit avec le complexe tungstate-citrate pour former un complexe ternaire en solution ou à la surface de l'électrode de travail :



La réduction de ce précurseur ternaire conduit à la formation l'alliage Ni-W :



Le processus électrochimique se déroulant pour les systèmes étudié peut-être mieux élucidé lorsque les limites de balayage cathodiques sont plus étendues. La **figure 2** montre les parties anodiques des voltampérogramme correspondants aux systèmes de Ni et de l'alliage Ni-W pour les deux rapports de concentration 1/1 et 2/1. Il est clairement indiqué que les pics anodiques résultants des alliages sont nettement plus larges et plus intense que ceux du nickel seul. Pour le rapport de concentration de 2/1, ont remarqué l'apparition de deux pics anodiques qu'ils ont attribués à la formation d'un mélange de Ni-W et leurs oxydes, $(Ni(OH)_2)$ et WO_3 . Ces résultats sont observés aussi par Obradovic et al [22]. Par contre les deux rapports de concentration de 1/1 et 1/2, un seul pic anodique est observé à - 0.30 et - 0.36 V/Ag/AgCl pour les deux rapports de concentration 1/1 et 1/2, respectivement.

3.2 Courbes de polarisation de Tafel

Les courbes de Tafel obtenues pour les dépôts électrolytiques de Ni-W dans une solution de NaCl (3.5%) à une densité de courant fixé à -150 mA/cm². Les courbes de Tafel pour les quatre l'échantillon élaboré avec et sans l'alliage Ni-W sont représentées dans la **figure 3**.

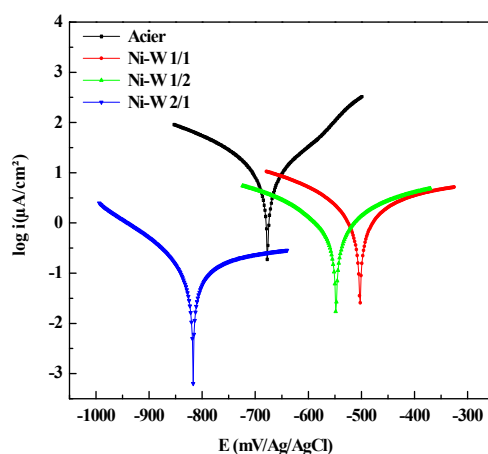


Figure 3. Courbes de polarisation de l'alliage Ni-W₁, Ni-W₂ et Ni-W₃ élaboré à partir des Bain1, Bain2 et Bain3 respectivement, dans une solution électrolytique de 3.5 % KCl à une vitesse de balayage de 2 mV/s.

Les alliages Ni-W élaborées à partir du rapport de concentration de Ni/W 1/1 et 1/2 sur Cu ont une protection anodique par rapport à l'acier. Par contre l'alliage Ni-W élaboré a un rapport de concentration de 2/1, il a une protection cathodique par rapport à l'acier. Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}), de densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) et le taux de corrosion sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2. Les paramètres cinétiques E_{corr} , i_{corr} , R_p , β_a et β_c lors des électrodépôts de Ni-W dans une solution de 3.5% NaCl à une densité de courant égal - 100 mA/cm².

Paramètres de Tafel	Acier	NiW 1\1	NiW 1\2	NiW 2\1
$E (i=0)$ (mV/Ag/AgCl)	-676.9	-502.7	-547.9	-817.1
$I_{\text{corrosion}}$ (μA/cm ²)	7.0148	2.7275	1.4566	142.6
R_p (kohm.cm ²)	2.85	23.05	35.03	0.27415
β_a (mV/Ag/AgCl)	114.3	633.0	328.6	558.9
β_c (mV/Ag/AgCl)	-120.2	-298.2	-303.8	-146.0

Il est claire que l'alliage Ni-W élaboré à un rapport de 1/1, était plus résistant à la corrosion par rapport l'acier et les autres alliages Ni-W (1/2 et

2/1). En observe aussi que la densité de courant de corrosion de l'alliage Ni-W élaboré à un rapport de 1/2 était faible par rapport l'acier et les autres alliages.

3.3 Courbe de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le comportement de corrosion des alliages Ni-W, a été étudié par la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans un bain salé qui contient du NaCl (3.5%). La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été appliquée au potentiel d'abandon, selon le modèle de Nyquist, en balayant de 100 KHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV. Les courbes de Nyquist pour les alliages Ni-W sont présentées dans la **figure 4**.

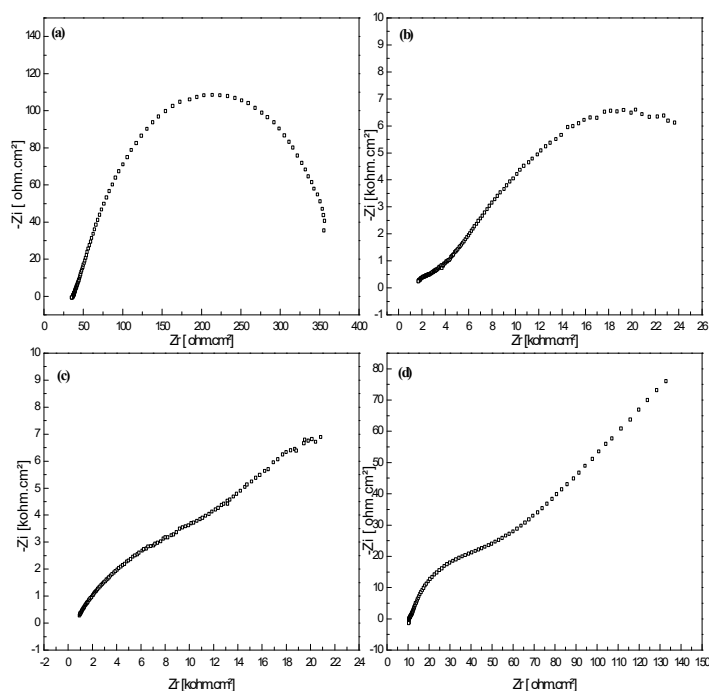


Figure 4. Courbes de Nyquist en solution (NaCl 3.5%) de l'acier (a) et des dépôts Ni-W obtenus à différents rapport de concentration [1/1], 1/2] et [2/1] pour (b), (c) et (d), respectivement.

Les diagrammes de Nyquist pour les trois rapports de concentration Ni/W dans l'alliage Ni-W sont présentés dans la **figure 4**. Pour la **figure 4a et b** on remarque une seule boucle capacitive caractéristique d'un

processus de transfert de charge observée dans la région des hautes et à moyennes fréquences (HF), résultant d'une combinaison de la résistance de transfert de charge R_{tc} et de la capacité de la double couche C_{dc} . Pour la **figure 4c** la courbe présente une boucle capacitive dans le domaine à HF suivie par une droite aux basses fréquences (BF), qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un processus de diffusion, respectivement. Pour la **figure 4d** aussi la courbe présente une boucle capacitive dans le domaine à HF suivie par une droite de weber caractéristique de processus de diffusion.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} et de la capacité de la double couche C_{dl} relevées à partir des diagrammes d'impédances électrochimique pour le substrat de l'acier et les dépôts de l'alliage Ni-W pour les trois rapports sont rassemblées dans le tableau 3. La densité du courant imposée elle est fixée pour tout l'échantillon élaboré a une valeur égal - 150 mA/cm². Nous comparons la résistance de l'acier avec l'alliage Ni-W obtenues d'après les résultats de l'SIE, en remarquant que la résistance maximale trouvée est de 35.86 Kohm.cm², pour l'alliage Ni-W élaboré à un rapport de 1/1. La capacité de la double couche électrochimique maximale est de 2.654 mF/cm pour le revêtement de d'alliage Ni-W à un rapport de 2/1.

Tableau 3. Valeurs de R_s , R_{tc} et C_{dl} relevées du diagramme d'impédance de l'alliage Ni-W dans une solution de NaCl (3.5%).

	Acier	NiW 1\1	NiW 1\2	NiW 2\1
R_s (kohm.cm ²)	0.382	0.376	0.404	0.380
R_{ct} (kohm.cm ²)	0.351	35.86	20.87	8.976
C_{dl} (mF\cm ²)	2.550	0.124	0.341	2.654

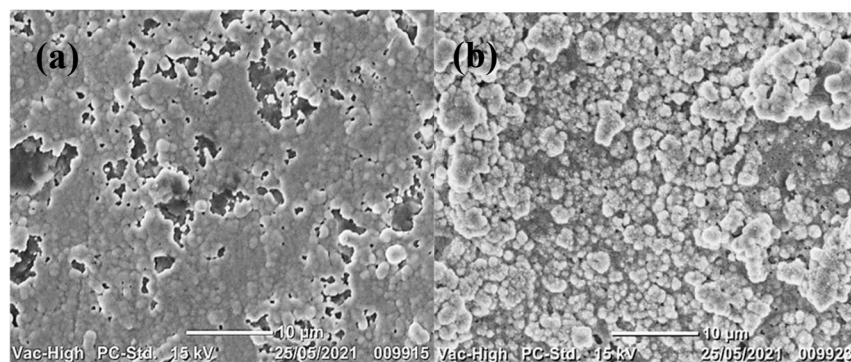
La diminution de la capacité C_{dl} ainsi que l'augmentation de la résistance R_{tc} avec l'augmentation de la teneur en W montre des surfaces de moins en moins actives et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus difficile, indiquant que la résistance à la corrosion en milieu NaCl de l'alliage Ni-W augmente au fur à mesure que la teneur en W augmente. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus à partir

des courbes de polarisation de Tafel. *Hui et al* [23] ont montré que l'élément W, est un facteur qui améliore la résistance à la corrosion et ils ont proposé que le tungstène migre préférentiellement au surface pour former des oxydes de W, durant sa corrosion.

3.4 Caractérisation de l'alliage NiW

3.4.1 Analyse morphologique par MEB

La **figure 5** présente la morphologie de la surface par MEB des couches de l'alliage Ni-W déposée électrochimiquement sur des substrats en cuivre à température ambiante. Les dépôts obtenus sont hétérogènes et couvraient toute la surface du substrat. Les images de MEB du dépôt de Ni-W élaboré à -100 mA/cm^2 pour les trois rapports de concentration Ni/W sont présentées dans la **figure 5.a, c et e**. Ces images montrent des clusters presque sphériques de taille petite avec une rugosité hétérogène de surface de dépôts (présence de défauts). Ceci est en accord avec les caractéristiques attendues pour la formation des alliages amorphes [24]. Les images de l'alliage Ni-W obtenus à -150 mA/cm^2 montrent une morphologie nodulaire avec moins de défauts vis-à-vis de la rugosité de surface (**figure 5.b et d**), tandis que l'alliage déposé à -150 mA/cm^2 dans un électrolyte ou le rapport de concentration est 2/1 (**figure 5.f**) contienne des fissures. Ces dernières peuvent traverser les grains indiquant qu'ils peuvent être à l'origine soit à la relaxation de la contrainte de tension interne dans les couches déposés de l'alliage Ni-W, soit à la libération d'hydrogène piégé dans les dépôts qui entraîne une forte contrainte de tension développant ainsi des microfissurations dans la structure de l'alliage Ni-W.



(c)

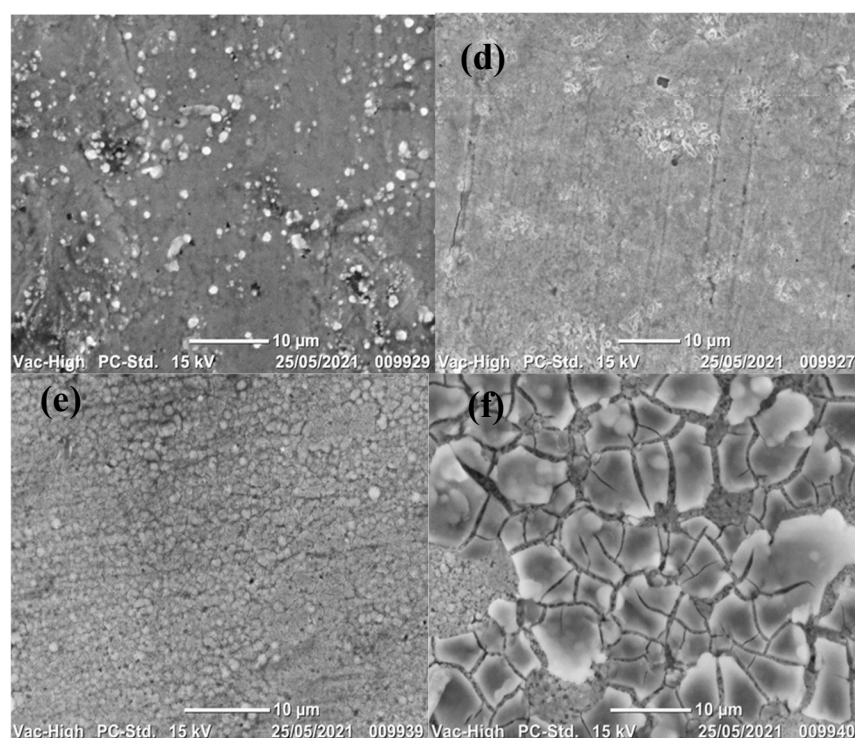


Figure III.5. Images morphologique obtenu par MEB de l'alliage Ni-W obtenu sur une surface de cuivre a différentes concentration de W dans le bain Ni-W (1/1a et b, 1/2 c et d, et 2/1 e et f) et à différentes densités de courants -100 mA/cm^2 (a, c et e) et -150 mA/cm^2 (b, d, f).

Pour l'alliage Ni-W la présence des fortes contraintes des surfaces relative ou microfissures est très fréquentes pour tous le film de ce type d'alliage. La même observation a été montré par Mizushima *et al* [25], qui ont attribué se phénomène probablement à la relaxation d'une résistance à la tension interne dans le dépôt du à la dissolution de l'hydrogène lors de l'électrodéposition du Ni, qui provoque des fissures dans la direction de l'épaisseur de la couche. Autre étude réalisé par Mizushima *et al* [26], qui ont montré, que l'origine des fissures dans le dépôt Ni-W est due aux coefficients d'expansion thermal de Cu, Ni et de l'alliage Ni-W. Cette différence entre le substrat de Cu et les éléments Ni-W déposés a pour conséquence sut la formation de dépôt, ou les grains peuvent être liés à la formation des bulles d'hydrogène au cours de la déposition.

3.4.2 Analyse élémentaire par XRF

L'analyse par la spectrométrie de la fluorescence X (XRF) montre le pourcentage massique de tungstène dans les dépôts de Ni-W à - 100 et - 150 mA/cm² pour différents rapport de concentration des deux éléments Ni et W ([1/1], [1/2] et [2/1]).

Le **tableau 4** montre la teneur en W dans les alliages Ni-W en fonction de la densité du courant appliqué. Comme on peut le constater, la teneur en W dans le dépôt de l'alliage augmente avec l'augmentation de la densité du courant appliqué, jusqu'à ce qu'il atteigne un maximum de 6 % (5.22 % en poids) à -150 mA/cm² pour le dépôt élaboré a un rapport de concentration de Ni-W 2/1. Les dépôts élaborés -100 mA/cm² présentent une faible teneur en W dans le dépôt. Un comportement similaire a été observé sur les alliages Ni-W déposés sous régime galvanostatique [27]. Il est bien établi que le citrate, en tant que ligand, forme plusieurs ions complexes avec le nickel. Dans un bain de citrate à pH faible (pH ≤ 3), la solution contient principalement des espèces de NiCitH en plus des ions libres de nickel.

Tableau 4. La teneur en tungstène pour l'alliage Ni-W déposé à différents valeurs de la densité du courant appliqué et à différents rapport de concentration de Ni et W.

Rapport du bain [Ni]/ [W]	i (mA/cm ²)	Composition de l'alliage
1/1	-100	Ni ₉₉ -W ₀₁
	-150	Ni ₉₇ -W ₀₃
1/2	-100	Ni ₉₅ -W ₀₅
	-150	Ni ₉₄ -W ₀₆
2/1	-100	Ni ₉₆ -W ₀₄
	-150	Ni ₉₅ -W ₀₅

4. Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la formation électrochimique de films de l'alliage Ni-W sur un substrat de cuivre à pH=6.2. Nous avons tenté de relier les paramètres de l'électrodéposition aux processus de corrosion. Le changement du rapport Ni/W dans l'électrolyte a permis d'observer des modifications dans les courbes voltampérométriques, selon la concentration des deux éléments Ni et W. Les courbes de polarisations de Tafel des alliages Ni-W élaborées à partir des trois rapports de concentration de Ni/W à -150 mA/cm² sur Cu, ont

une protection mixte anodique et cathodique par rapport à l'acier. Les mesures effectuées par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont montrés une boucle capacitive à haute fréquence (HF) suivie d'une droite à basse fréquence (BF) pour les deux rapports de concentration 1/2 et 2/1. L'impédance électrochimique à indiquant aussi que la résistance à la corrosion en milieu NaCl (3.5 %) de l'alliage Ni-W augmente au fur et à mesure que la teneur en W augmente. L'étude morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) montre une présence de microfissures typiques pour ce type d'alliage Ni-W élaboré à des conditions où le courant égal - 150 mA/cm² et le rapport de concentration de Ni sur W est 2/1. L'analyse élémentaire par spectrométrie de la fluorescence X (XRF) à montrer un alliage riche en Ni pour tous les dépôts.

Remerciement

Nos remerciements à Ms le Professeur A. Azizi de la Faculté Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie.

References

- [1] L. Zhang, T. J. Webster, *Nanotoday* 4 (2009) 66-80.
- [2] S. Parveen, R. Misra, S.K. Sahoo, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8(2) (2012) 147-166.
- [3] N.R. Shiju, V.V. Gulians, *Applied Catalysis A: General* 356 (2009) 1-17.
- [4] I. Shteplyuk, V. Khranovskyy, A. Ievtushenko, R. Yakimova, *Materials* 14 (2021) 1035.
- [5] K. Kim, B. Jung, J. Kim, W. Kim, *Solar Energy Materials Solar Cells* 94 (2010) 1835-1839.
- [6] A.S. Edelstein, R.C. Cammaratra, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, Bristol: Institute of physics, 2nd Edition (1996) pages 618.
- [7] M. Metikos-Hukovic, Z. Grubac, N. Radic, A. Tonejc, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249 (2006) 172-180.
- [8] G. S. Tasic, U. Lacnjevac, M. M. Tasic, M. M. Kaninski, V. M. Nikolic, D. L. Zugic, V. D. Jovic, *international journal of hydrogen energy* 38 (2013) 4291-4297
- [9] C. N. Panagopoulos, G. D. Plainakis, M. G. Tsoutsouva, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 5 (2015) 65-72.
- [10] M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, N. Radić, A. Tonejc, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249 (2006) 172-181.
- [11] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, Academic Press Inc, London, Volume 2 (1963) pages 65.

- [12] I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi, *Materials Science & Engineering*, 578 (2013) 318-322.
- [13] Y. Boonyongmaneerat, K. Saengkiattiyut, S. Saenapitak, S. Sangsuk, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3590-3594.
- [14] P. Indyka, E. Beltowska-Lehman, L. Tarkowski, A. Bigos, E. García-Lecina, *Journal of Alloys and Compounds* 590 (2014) 75-79.
- [15] H. Faid, L. Mentar, M.R. Khelladi, A. Azizi, *Surface Engineering* 33 (2017) 529-535.
- [16] S. Tebbakh, L. Mentar, Y. Messaoudi, M.R. Khelladi, A. Azizi, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51 (12) (2021) 1796-1802.
- [17] Y. Messaoudi, H. Belhadj, M.R. Khelladi, A. Azizi, *RSC Advances* 12 (2022) 29143-29150.
- [18] N. Eliaza, T.M. Sridhara, E. Gileadib, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2893-2904.
- [19] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993) pages 833.
- [20] SG. Real, MR. Barbosa, JR. Vilche, AJ. Arvia, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 1696-1702.
- [21] V. Schroder, B. Emonts, H. Janssen, H.P. Schulze, *Chemical Engineering & Technology* 27 (2004) 847-851.
- [22] M. Obradovic, J. Stevanovic, A. Despic, R. Stevanovic, *Journal of the Serbian Chemical Society* 66 (2001) 899-912.
- [23] K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Materials Science and Engineering A*, 460-461 (2007) 39-45.
- [24] F.E. Lubovsky, *Amorphous Metallic Alloys (Buthworths in materiaks)*, Chapter 1, Schenectady USA (1983).
- [25] Io Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen, M. A.J. Somers, *Electrochimica Acta* 51(2005) 888-896.
- [26] Io Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen, M. A.J. Somers, *Electrochimica Acta* 51(2005) 6128-6134.
- [27] L. Elias, K. Scott, A.C. Hegdz, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (2015) 4182-4191.



Effet des paramètres d'électrodéposition des nanoparticules de cuivre sur une surface Ru/Si-n (100)

Imene Abid¹, Naoual Benferhat², Khaoula Laidoudi², Yazid Messaoudi¹, Mohamed Redha Khelladi^{1,2*}

¹Laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000, Algérie.

²Département Sciences de la Matière, Faculté Sciences et de la Technologie, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj 34000, Algérie.

* Corresponding author: Tel./Fax: +213-0794 62 6143; E-mail address: mohamedridha.khelladi@univ-bba.dz

Article history

Received November 13, 2024

Accepted for publication December 9, 2024

Abstract

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet des paramètres d'électrodéposition sur les caractéristiques électrochimiques, morphologiques et structurales de cuivre électrodéposé sur un substrat de Ru/Si-n (100) à partir d'un bain de sulfate (pH=4.8). L'étude cinétique de dépôt par la technique voltammétrie cyclique a permis d'optimiser les conditions d'électrodéposition de Cu. L'analyse des courants transitoires indique que le mécanisme de nucléation de Cu est de type instantané suivie par une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion. La caractérisation des échantillons a été déterminée par la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction de rayons X (DRX). Les images AFM-2D, montrent clairement une répartition globale de dépôt avec une forme granulaire des grains. Etude structural confirme que le dépôt de Cu cristallise dans la structure cubique à face centrée (cfc) et les valeurs de la taille des grains augmentent avec la diminution de potentiel appliqué.

Keywords: AFM, Cu, Electrodéposition, DRX, Nucléation-croissance, Structure.

1. Introduction

Ces dernières années, les recherches sur les interfaces M/Si et M1/M2/Si ont suscité un grand intérêt. L'interdiffusion interfaciale, la nature des siliciures métalliques ou semi-conducteurs, et leur stabilité thermique ont fait l'objet de plusieurs études du fait de l'utilisation de ces siliciures dans les contacts et de l'interdiffusion de circuits intégrés à très grande échelle (VLSI). L'intérêt croissant pour la métallisation du nickel, du cuivre et l'utilisation de siliciures dans les schémas de circuits intégrés nécessite une bonne compréhension de leurs relations avec d'autres éléments simples et complexes. Les propriétés physiques et chimiques des interfaces M/Si et M1/M2/Si dépendent de nombreux paramètres, tels que la propreté de la surface du substrat Si, la méthode et les conditions de dépôt, ainsi que la microstructure de la couche déposée [1].

Des techniques d'élaboration sophistiquées comme les techniques de la croissance épitaxiale sous ultra-vide ou épitaxie par jets moléculaires (MBE) ont déjà fait leurs épreuves. Néanmoins, elles sont trop chers, difficiles à mettre en œuvre et exigent beaucoup de savoir faire. Ceci limite considérablement leurs utilisations à une grande échelle. Ainsi, la technique électrochimique a été utilisée comme une technique alternative pour l'élaboration de ces structures sur des surfaces conductrices et semiconductrices.

Il a été démontré que les processus de nucléation et de croissance des premiers germes métalliques formés sur le substrat sont des étapes critiques qui déterminent les propriétés physico-chimiques des matériaux ainsi obtenus [2]. La formation d'un film mince continu de métaux et d'alliages nécessite une compréhension détaillée du mécanisme de nucléation et de croissance. Il a été généralement admis que la croissance des dépôts par électrodéposition est influencée d'abord par le substrat (croissance par épitaxie) et ensuite par les conditions de dépôt (composition du bain, courant ou potentiel appliquée, pH,...).

L'objectif de cette recherche est d'étudier l'effet de nucléation et de croissance des nanoparticules de cuivre sur une surface Ru/Si-n (100) par voie électrochimique, en utilisant à la fois les méthodes électrochimiques (VC et CA), la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction de rayons X (DRX).

2. Expérimentale

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique contenant un électrolyte avec trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (voltalab PGZ 301) pilotées par ordinateur à l'aide d'un logiciel Voltalab 4. Une plaque de silicium monocristallin d'orientation (100) a été utilisée comme électrode de travail. Une électrode au calomel saturée en KCl (ECS), dont le potentiel est de +244 mV/ENH à température standard 25°C, a été utilisée comme

électrode de référence. Une plaque de platine (Pt) a été utilisée comme contre-électrode ($S=1\text{cm}^2$). La solution électrolytique utilisée pour l'électrodéposition du cuivre composé d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (CuSO_4). Les nanoparticules de cuivre ont été déposées à partir d'une solution électrolytique de sulfate de cuivre, de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et de l'acide borique (H_3BO_3). La morphologie de surface obtenue a été examinée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Les conditions d'élaboration de nanoparticule de cuivre sont regroupées dans le tableau I.

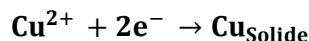
Tableau I. Composition des électrolytes pour le cuivre.

Bains	Electrolytes	Concentrations (mol/l)	pH	Température($^{\circ}\text{C}$)
Sulfate de cuivre	CuSO_4 Na_2SO_4 H_3BO_3	0.005 1 0.5	4.8	20-25

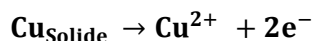
3 Résultats et discussion

3.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La **figure III.1** montre la voltampérogramme cyclique pour la déposition du métal Cu dans une solution électrolytique composé de 0.005M CuSO_4 + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3 à pH=4.8, à une vitesse de balayage fixé pour 20 mV/s. Ainsi, la déposition électrochimique du cuivre se fait sur un substrat de type Ru/Si-n (100). Pour la solution du Cu au cours du balayage aller, la première réduction des ions Cu^{2+} se produit à un potentiel de - 150 m V/ECS avec un pic caractéristique d'une croissance limitée par la diffusion à - 325 mV/ECS. Après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de - 800 m V/ECS. Cette augmentation est due à la réduction de l'eau sur les germes de cuivre déposés sur la surface [2]. La réaction de déposition électrochimique de cuivre se fait selon la réaction de réduction :



Lors du balayage retour, il y a apparition d'un pic de dissolution dans la courbe correspondant à la réaction d'oxydation du Cu a + 325 mV/ECS, selon la réaction suivant :



En raison de la différence entre les deux potentiels de déposition et de dissolution, un croisement associé à la zone électroactif de la surface au cours d'électrodéposition a eu lieu entre les branches anodiques et cathodiques. Ce croisement est caractéristique d'un processus de nucléation et croissance [2]. Ce phénomène de croisement de branche anodique et cathodique est observé par Khelladi et al [3]. Enfin, si l'on observe la forme de la courbe aller, on remarque qu'après le pic de réduction des ions cuivre situé - 325 mV/ECS, la valeur du courant recommence à devenir de plus en plus négative. Cette décroissance se prolonge lors du balayage retour.

Nous avons reporté sur la figure III.1 la réponse voltampérométrique ainsi que des images morphologique de microscopie à force atomique (AFM) en mode 2D de la zone autour de l'électrode durant le balayage aller et retour en potentiel. On remarque que le balayage retour passe sous le balayage aller. Ce phénomène est caractéristique d'une augmentation de la surface de l'électrode durant la formation du dépôt de cuivre sur Ru/Si-n(100). En effet, nous avons déjà indiqué que le dépôt à l'interface air/électrolyte agit comme extension de l'électrode. Ainsi, si l'aire de l'électrode augmente durant le balayage de potentiel, le courant enregistré augmente également. Les images AFM-2D prises durant l'expérience confirment le phénomène de nucléation-croissance de notre film métallique autour de l'électrode.

L'image AFM-2D sur la figure III.1 présente le début de formation des grains, c'est-à-dire la nucléation des grains métallique de cuivre sur notre électrode Ru. Cette image topographique en 2D est enregistré à $E = -150$ mV/ECS. Ainsi, l'image prise à - 325 mV/ECS montre des grains avec des tailles moyenne. On observe aussi lors de balayage aller que la taille des grains devienne plus petite que celle observé avons le potentiel - 800 mV/ECS et la surface de notre électrode n'est pas homogène. D'autre par, on peut remarque que le potentiel situé à + 20 mV/ECS pour le balayage retour présente une image AFM-2D avec un nombre de grain maximal. La surface sur cette image topographique est totalement couverte des grains métalliques de cuivre et elle est presque homogène. Ce phénomène indique la croissance cristalline des grains métalliques du cuivre sur la surface de notre électrode. A un potentiel de + 325 mV/ECS, on remarque le début de la dissolution de la couche de cuivre formé au balayage aller. On observe sur l'image AFM-2D des zones où les grains sont décollés avec une surface hétérogène de notre électrode. Finalement, lorsque le potentiel sera égal + 600 mV/ECS, on observe une dissolution totale des grains métalliques ou la surface devienne homogène, c'est-à-dire il y a sauf la surface de notre électrode (Ru/Si-n(100)).

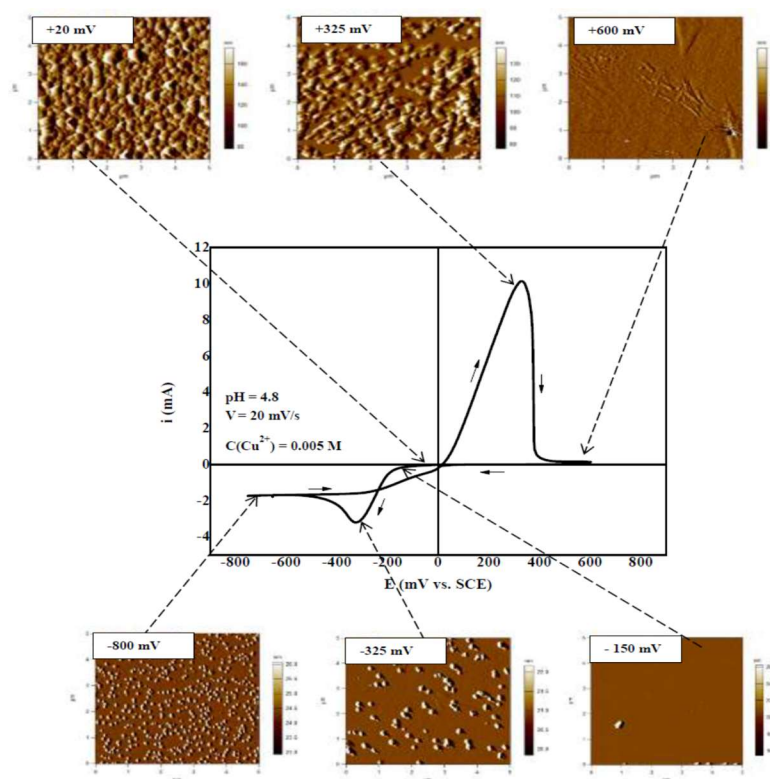


Figure III.1 : Voltammogramme à $v=20$ mV/s pour un $pH = 4.8$ avec les différents stades de nucléation et croissance enregistrée par AFM en mode 2D.

II. Effet de vitesse de balayage

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de déposition) dans la **figure III.1**, des expériences ont été réalisées avec la voltammétrie cyclique (CV) pour -800 mV - 325 mV - 150 mV + 20 mV + 325 mV + 600 mV des différentes vitesses de balayage de 5 à 100 mV/s, pour la déposition du Cu sur RuSi-n (100). Il a été déterminé sur la figure III.2, que le courant du pic cathodique (i_{pc}) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et aussi que le potentiel du pic cathodique (E_{pc}) varie linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) avec des pentes positives. Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de déposition est contrôlée par la diffusion [4, 5]. Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction d'ion Cu^{2+} est importante aussi. Ainsi, pour un transfert irréversible sous contrôle diffusionnel, i_{pc} est proportionnel à $v^{1/2}$ et E_{pc} dépend de la vitesse de balayage. L'expression du i_{pc} est alors donnée par la relation suivante [5] :

$$i_{pc} = 0.299An^{\frac{3}{2}} a^{\frac{1}{2}} C_0 D_0^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}} \quad \text{eq III. 1}$$

A , D_0 , C_0 , α , n et v représentent respectivement la surface de l'électrode, le coefficient de diffusion, la concentration de l'espèce qui diffuse, le coefficient de transfert électronique, le nombre d'électrons échangés et la vitesse de balayage.

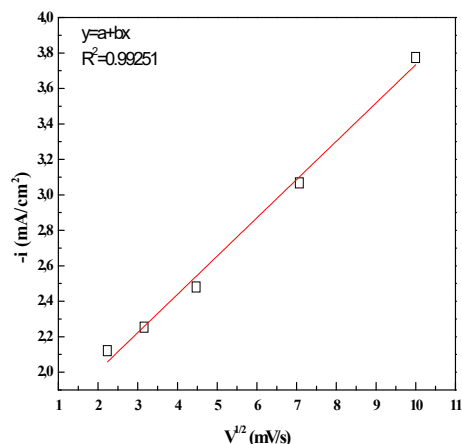


Figure III.2 : Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

III. Effet de potentiel (CA) sur la morphologie de Cu/Ru/Si

III.1 Courant transitoires

Les courbes obtenues dans la **figure III.3** montreront une série de transitoires du courant en fonction du temps à différents potentiels de dépôt pour le dépôt de cuivre. On peut noter que chaque fois que i_{max} augmente, t_{max} diminue pour la série de transitoire du courant (figure III.3); ceci est caractéristique d'après la littérature, d'une croissance d'une nouvelle phase métallique contrôlée par la diffusion [6,7]. Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes métalliques sur les sites actifs de la surface [6, 8].

En suite, le courant transitoire croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes métalliques jusqu'à atteindre un maximum pour le courant et le temps de dépôt (i_{max} et t_{max}), puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Au cours de l'étape de croissance de l'électrodépôt de cuivre, le transport des espèces électroactives vers les sites actifs de la surface de notre électrode se fait à travers des zones de diffusions hémisphériques développées autour des

germes métalliques; étant donné que ces zones se recouvrent, le transfert de masse hémisphérique conduit à la formation d'une surface plane. Cette situation de la décroissance du courant transitoire correspondant à la diffusion linéaire. Ce comportement a été observé sur le dépôt de cuivre, la limite des courants de dépôts est indépendante des potentiels finaux [9].

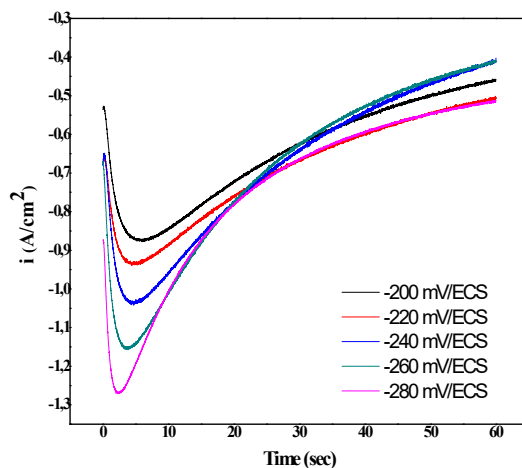


Figure III.3: Variation de l'intensité de courant en fonction du temps à différents potentiels imposés dans une solution électrolytique utilisée composée de $0.005M$ $CuSO_4 + 1M$ $Na_2SO_4 + 0.5M$ H_3BO_3 à $pH=4.8$.

III.2 Nucléation et croissance

La réaction à l'état solide entre le film métallique et le silicium va généralement se décomposer en deux étapes :

- La nucléation des germes (germination)
- La croissance cristalline du composé par diffusion réactive.

Lors de l'électrodéposition des couches minces, il existe deux modes de nucléation: la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque mode de nucléation, deux types peuvent être distingués

- ✓ Nucléation instantanée : lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt.

- ✓ Nucléation progressive : lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps.

Le mode de croissance pour le dépôt d'un métal sur un substrat étranger dépend de l'énergie d'interaction entre l'atome de métal adsorbé est la surface de l'électrode, la nature de substrat et la différence en paramètre de maille cristallographique interatomique entre la phase métallique et le substrat. En général, pour n'importe quel processus de croissance électrochimique, le mécanisme de croissance électrochimique et la structure final du film déposé sont déterminés par les vitesses relatives du flux de particules de cuivre et la diffusion à l'interface de notre électrode Ru/Si(100). Scharifker et Hills ont par la suite développé, selon les travaux de Bewick et al, la théorie des courbes chronoampérométriques (CA) appliquée à la nucléation tridimensionnelle (3D) [6]. Ainsi, la relation entre le courant transitoires et le temps de déposition des grains métalliques de cuivre sur la surface de l'électrode Ru/Si-n(100) est donnée par les formules suivantes :

Pour la nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\frac{t}{t_{max}}} \left(-1.2564 \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2\right)^2 \quad eq III.2$$

Pour la nucléation progressive:

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_{max}}} \left(-2.3367 \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2\right)^2 \quad eq III.3$$

Généralement, dans le cas des dépôts de Cu, pour des temps de faible de déposition ($t/t_{max} < 1$), un excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée est observé dans la gamme de mesure des potentiels appliqués (figure III.4). Toutefois, pour les temps longs de déposition de cuivre ($t/t_{max} > 1$) des données indiquées dans la figure III.4 déviées du modèle théorique pour la nucléation instantanée, affichant un comportement anormale par rapport à la courbe théorique de Scharifker et Hills selon la nucléation instantanée. Les raisons exactes de cette déviation du modèle théorique de Scharifker et Hills sont dues à la réduction d'hydrogène sur les sites actifs de la surface d'électrode [10-12]. Ces résultats sont en bon accord avec celle obtenus lors de l'électrodéposition de Cu sur les deux électrodes de travail TEA et RED [13].

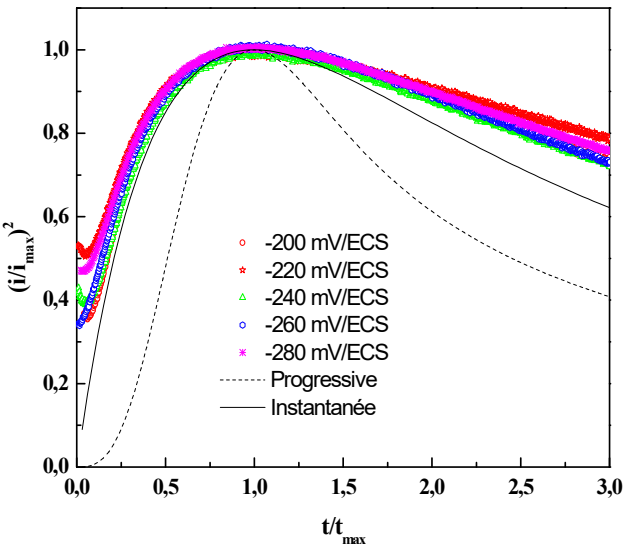


Figure III.4 : transitoire du courant normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} lors de l'électrodéposition de Cu sur la surface de RuSi-n(100) a différent potentiels appliquées.

Le tableau III.1 regroupe les paramètres électrochimiques du phénomène de nucléation et croissance lors de la déposition de cuivre sur Ru/Si(100) pour les cinq potentiels cathodique de déposition.

Tableau III.1 : Valeurs de nombre de sites actifs N_{∞} à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de Cu sur RuSi-n(100).

-E (V/ECS)	$-i_{max}$ (A /cm ²)	t_{max} (s)	N_0 (cm ⁻²) 10 ⁻⁴	D (cm ² /s) 10 ⁵
200	0.84	5.96	0.85	2 .77
220	0.94	4.94	0.98	2.88
240	1.04	4.40	1.02	3.14
260	1.15	3.68	1.18	3.20
280	1.26	2.43	2.51	2.54

Le nombre de sites actifs de nucléation (N_∞) à différents potentiels ont été calculés à partir de i_{max} et t_{max} au moyen l'équation eq III.4 et l'équation eq III.5.

Les valeurs ainsi obtenues sont indiquées dans le **tableau III.1** qui présente également les valeurs expérimentales de i_{max} et t_{max} .

$$Et \quad i_{max} = 0.6382zFcD(KN_0)^{\frac{1}{2}} \quad eq \text{ III. 4}$$

$$t_{max} = \frac{1.2564}{N_\infty \pi K D} \quad eq \text{ III. 5}$$

La figure III.5 regroupe les paramètres électrochimiques du phénomène de nucléation et croissance lors de la déposition de cuivre sur Ru/Si (100) pour les cinq potentiels cathodique de déposition. Les valeurs de N_∞ représentées dans le **tableau III.1** ont été utilisées pour tracer la dépendance de $\ln N_0$ en fonction du potentiel cathodique appliquée. Dans la **figure III.5**, on peut voir qu'une augmentation de potentiel cathodique (E) conduit à des sites actifs (N_∞) plus élevé. Ainsi, la On remarque la courbe $\ln N_0 = f(E)$ présente une droite avec une pente décroissante négative.

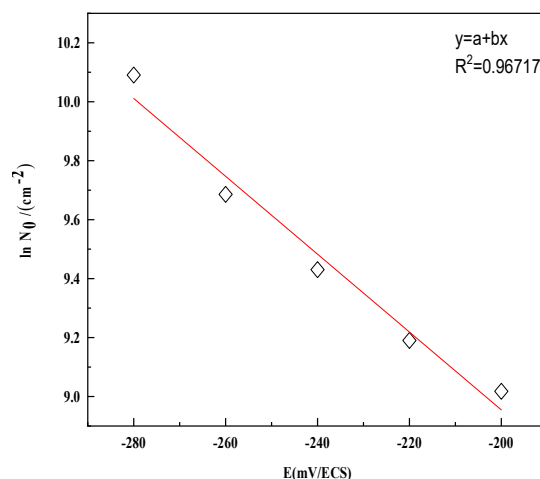


Figure III.5 : Courbes de $\ln N_0$ en fonction de potentiel cathodique lors l'électrodéposition de Cu sur un substrat de Ru/Si(100).

La figure III.6 représente l'évaluation de du coefficient de diffusion (D) en fonction du potentiel cathodique imposé lors de l'électrodéposition

des grains métalliques du cuivre sur l'électrode de type Ru/Si-n(100). On remarque que plus le potentiel d'électrodéposition devient négatif plus le coefficient de diffusion augment. Cependant, lorsque le potentiel est égal à - 280 mV/ECS, on constat une chute de la valeur de coefficient de diffusion vers la valeur $2.54 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Le coefficient de diffusion (D) peut aussi être déterminé par l'analyse de la décroissance du courant. Selon l'équation de Cottrell, la pente de la courbe i en fonction $t^{1/2}$ donne le coefficient de diffusion. Pour le dépôt de cuivre la valeur moyenne de coefficient de diffusion est de l'ordre $2.90 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

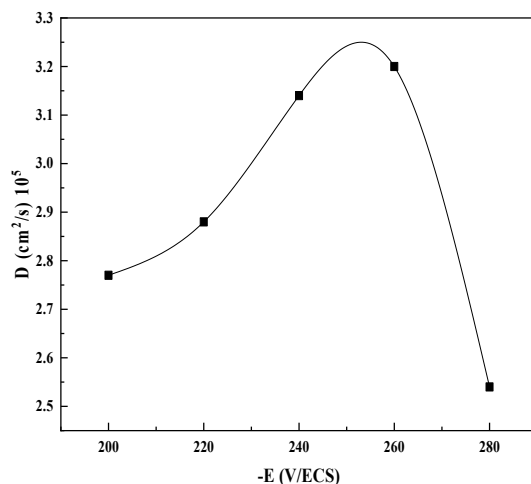


Figure III.6 : Variation de coefficient (D) de diffusion en fonction de potentiel cathodique lors de l'électrodéposition de Cu sur Ru/Si-n(100).

III.3 Caractérisation morphologique par AFM

En premier lieu, les nanoparticules de Cu élaborés à différents potentiel de déposition électrochimique pendant 1min à 25°C ont été caractérisées par microscopie à force atomique (AFM). La **figure III.7** présente des images topographiques par AFM en 2D des films minces de Cu/RuSi-n(100) déposés à différents potentiel de déposition.

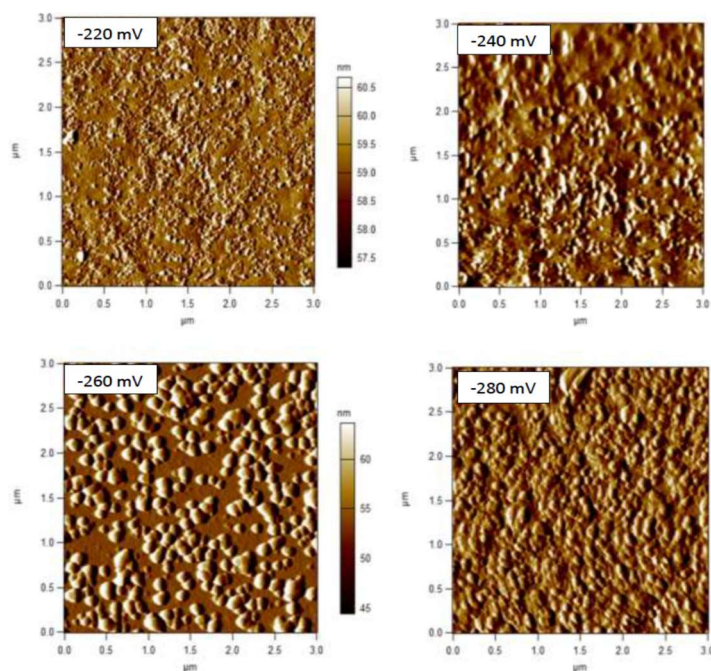


Figure III.7 : Images AFM 2D des films minces de Cu déposés sur RuSi(100) à différent potentiel de déposition électrochimique pendant 1min à 25°C.

Les images AFM en 2D, montrent clairement une répartition globale (surface homogène) de dépôt de Cu sur la surface de substrat Ru/Si-n(100) avec une forme granulaire des grains. La taille des grains l'augmentation avec l'augmentation de potentiel de déposition. Par contre pour le dépôt élaboré à un potentiel plus cathodique (- 280 mV/ECS), la taille moyenne des grains diminue. La grand valeur de la taille des grains est observé pour le dépôt de cuivre un à potentiel de - 260 mV/ECS, qui est de l'ordre de 120 nm d'après le tableau III.2.

Les valeurs de la rugosité de surface (RMS) obtenus à différents potentiels de déposition sont représentées dans le tableau III.2. On observe sur les images AFM-2D que la rugosité moyenne de surface (RMS) augmente en fonction de potentiel cathodique pour les quatre potentiels cathodiques. Mebarki et al [14] on remarque aussi rugosité moyenne de surface (RMS) augmente en fonction de potentiel lors de la déposition de Cu sur Ni/N+-Si(100).

Tableau III.2 : Rugosité de surface et taille moyenne des grains de dépôt Cu sur RuSi(100) obtenue à partir de microscope à force atomique.

- E (mV/ECS)	Taille de grains (nm)	RMS (nm)
220	30	1.632
240	60	3.082
260	120	11.124
280	85	17.182

III.4 Caractérisation structurale par DRX

Les différents échantillons de notre travail (effet de potentiel) ont été caractérisés par la technique des rayons X (DRX de la diffraction). La figure III.8 représente les spectres de diffraction des rayons X des films minces de cuivre à différent potentiel de déposition à une température de 25°C pendant 1h sur un substrat de type Ru/Si-n(100) à pH=3.5.

Nous observons dans ce spectre de DRX la présence de trois pics de qui correspond au plan (111), (200) et (220), de la structure cubique à face centré (cfc). Le pic le plus intense est cèle relatif à l'orientation (111), qui est situé autour de l'angle 43.38, 43.36 et 43.43° pour les potentiels de déposition de - 240, - 260 et - 280 mV/ECS, respectivement. Ce plan correspond au plan qui exige la plus faible énergie de formation et où la densité des atomes est très élevée [15].

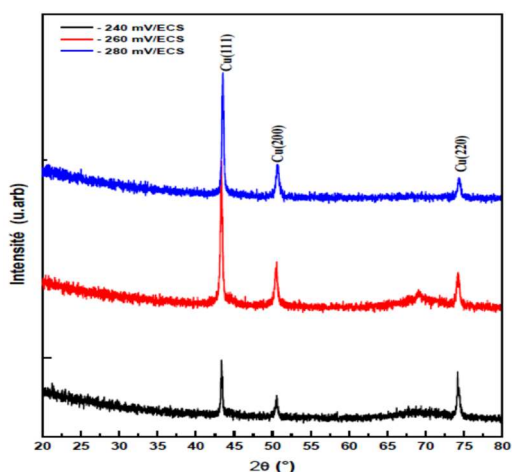


Figure III.8: Diffratogramme de rayons X pour les dépôts du cuivre obtenus sur Ru/Si-n(100) à différents potentiels cathodiques.

Nous avons ainsi estimé la taille des cristallites (D), les contraintes (ε) et la densité de dislocation (δ). En général, la taille des cristallites, les contraintes et la densité de dislocation sont déterminées en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon les formules suivantes [16].

$$D = \frac{0.94}{\beta \cos \theta} \quad \text{eq III. 6}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{eq III. 7}$$

Où : D : Taille moyenne des cristallites (nm). β : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale ($^\circ$). 0.94 : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites. λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). θ : Angle de diffraction ($^\circ$). ε : Contraintes (%).

A partir du **Tableau III.3**, on remarque que les valeurs de la taille des grains augmentent avec la diminution de potentiel appliquée, où il y a une augmentation de la taille de grain donc une amélioration de la qualité cristalline. On remarque aussi que les contraintes augmentent avec l'augmentation de potentiel appliquée. Cette observation est en accord avec diminution de la taille moyenne des cristallites lors de la l'électrodéposition des métaux et bien des alliages.

Tableau III.3 : Paramètres des DRX à différents potentielles appliquées lors de la déposition électrochimique du cuivre sur un substrat de type Ru/Si-n(100).

-E (mV/ECS)	Orientation	2 θ ($^\circ$)	β (nm)	D (nm)	a (Å)	ε (%)
240	Cu (111)	43.38	0.257	66.66	3.61	0.06
	Cu (200)	50.60	0.382	47.02	3.61	0.08
	Cu (220)	74.27	0.435	45.85	3.61	0.09
260	Cu (111)	43.36	0.307	55.75	3.61	0.07
	Cu (200)	50.50	0.441	39.86	3.61	0.10
	Cu (220)	74.18	0.490	40.67	3.61	0.11
280	Cu (111)	43.43	0.301	56.49	3.60	0.07
	Cu (200)	50.56	0.485	35.58	3.60	0.11
	Cu (220)	74.28	0.462	44.25	3.60	0.09

4. Conclusion

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur le dépôt électrochimique de cuivre sur un substrat RuSi-n(100). Nous avons cherché à comprendre la relation entre les paramètres de décharge électrique et le processus de nucléation et de croissance. Nous nous sommes également concentrés sur la cinétique du dépôt électrochimique du cuivre, en étudiant l'effet de certains facteurs tels que la voltamétrie cyclique et la vitesse de balayage variable sur le mécanisme électrochimique de formation du cuivre. Le courant transitoire a également montré des courbes chronoampérométriques présentant une augmentation de $i_{\max}$ (courant maximum) et une diminution de $t_{\max}$ (temps maximum) en fonction du potentiel appliqué. Ces résultats indiquent que le processus de nucléation est instantané, suivi d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion. Le microscope à force atomique a révélé une morphologie de forme nodulaire similaire pour tous les films et la rugosité de surface (RMS) augmente en fonction de potentiel cathodique pour les quatre potentiels cathodiques. La diffraction des rayons X a montré que les films présentaient une structure cristalline cubique à face centrée (cfc) et les valeurs de la taille des grains augmentent avec la diminution de potentiel appliqué.

Remerciement

Nos remerciements à Ms le Professeur A. Azizi de la Faculté Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie.

References

[1] J. Li. E. Seidel, j. W. Mayer, Material Research Society Bulletin [MRS] XIX (8). p15, (1994).

- [2] O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, J. Magn. Mater. 322 (2010) 1098.
- [3] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, Mater. Chem. Phys. 115 (2009) 385.
- [4] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [5] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, PP.283-316, Horwood Publishing, Limited, England, (1985).
- [6] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Horwood Publishing, Limited, England, (1985).
- [7] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta, 28 (1983) 879.
- [8] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montengro, B. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 5.
- [9] K. Serrano, P. Taxil, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 505.
- [10] M.R. Khelladi. Etude Des Mécanismes De L'électrodeposition Des Alliages Co-Cu Sur Un Substrat Semi-Conducteur. Thèse De doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif (2012).
- [11] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochim. Acta. 49 (2004) 4719.
- [12] A. Radisic, J.G. Long, P.M. Hoffman, P.C. Searson, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) C41.
- [13] F.R. Bento, L.H. Mascaro, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1752.
- [14] C. Ramirez, B. Bozzini, J.A. Calderon, Electrochim. Acta. 425 (2022) 140654.
- [15] M. Mebarki, A. Moussi, A. Azizi, M.R. Khelladi, L. Mahiou, ECS Transaction. 72 (2016) 23.
- [16] A. Allag, R. Saad, A. Ouahab, H. Attouche, N. Kouidri, Chim. Phys. B 25 (2016) 4.
- [17] P. Dhamodharan, C. Manoharan, S. Dhanapandian, M. Bououdian, S. Ramalingam, J. Mater Sci; Mater Electron. 26 (2015) 4830.

- **Aims and scope:** The Journal of Physical and Chemical Research is an English, French or arabic language peer-reviewed half yearly publication, open access journal, free of charges. The journal edited by: Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria. It publishes regular research papers (articles) and short communications. The motivation for this journal is to encourage scientists to publish their experimental and theoretical results in the field of Physical, Chemical and the related subjects. Papers previously published elsewhere cannot be accepted for the journal. Submission must be done at the following email address: jpcr@univ-bba.dz . The acceptance for publication lies on the recommendations of at least two ad hoc referees, and of the editorial board, if necessary.

- **Topics:**

- Astrophysics and astroparticles
- Atomic and molecular physics
- Biological physics
- Chemical physics and physical chemistry
- Computational science
- Condensed matter
- Fluids and fluid dynamics
- Gravitation and cosmology
- Instrumentation and measurement
- Mathematical physics
- Medical physics
- Nuclear physics
- Optics, quantum optics and lasers
- Particle physics and field theory
- Semiconductors
- Soft matter, liquids and polymers
- Statistical physics and nonlinear systems
- Surfaces, interfaces and thin films
- Thermodynamics
- Statistical Mechanics and Thermodynamics
- Molecular Spectroscopy
- Quantum Chemistry
- Computational Chemistry
- Physical Chemistry of Life Sciences
- Surface Chemistry
- Catalysis
- Physical Chemistry of Electrochemistry
- Kinetics
- Nanochemistry and Nanophysics
- Liquid Crystals
- Ionic Liquid
- Photochemistry
- Experimental article of Physical chemistry
- Mathematical Chemistry

First Legal Deposit: June, 2024