

Etude par dynamique moléculaire classique et par spectroscopie infrarouge des fonctions diélectriques de monocristaux de carbure de silicium

Aubin Mekeze Monthe¹, Gilberto Domingues¹, Leire del Campo², Domingos De Sousa Meneses², Benoit Rousseau¹

¹LTN, UMR CNRS 6607, Rue Christian Pauc, 44306 Nantes
²CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 Orléans

Résumé – La thermo-dépendance (300-1460 K) des fonctions diélectriques du SiC (α et β) est déterminée dans le domaine spectral de l'infrarouge lointain. Une étude expérimentale par spectroscopie d'émission infrarouge est d'abord menée sur un échantillon monocristallin d' α -SiC. L'utilisation d'un modèle de fonction diélectrique semi-quantique dérivant du modèle de Lorentz permet d'extraire des spectres expérimentaux, les fonctions diélectriques. Puis, des calculs sont effectués par une approche numérique basée sur la Dynamique Moléculaire où le potentiel de Vashishta [1] permet d'induire un moment dipolaire qui, via la théorie de la réponse linéaire, permettra de déterminer les fonctions diélectriques en température du β -SiC. Une discussion finale sera menée quant à la comparaison entre fonctions diélectriques obtenues par voie expérimentale et voie numérique.

Nomenclature

$\tilde{\epsilon}$	fonction diélectrique complexe	M_α	moment dipolaire du système dans la direction α , ($c.m$)
ω	fréquence, (cm^{-1})	\dot{M}_α	densité de courant dans la direction α , ($c.m.s^{-1}$)
Δs	force de l'oscillateur	$r_{i\alpha}$	position de l'atome i dans la direction α , (m)
ω_{TO}	fréquence transverse optique, (cm^{-1})	q_i	charge partielle de l'atome i , (C)
ω_0	fréquence de l'oscillateur libre, (cm^{-1})	A	amplitude de la fonction d'auto-corrélation des densités de courant ($c^2.m^2.s^{-2}$)
ϵ_∞	fonction diélectrique aux hautes fréquences	E_β	champ électrique appliqué dans la direction β
Δ	décalage du mode par rapport à la fréquence harmonique, (cm^{-1})	P_α	polarisation du système dans la direction α , ($c.m^{-2}$)
γ, Γ	fonction d'amortissement de l'oscillateur, (cm^{-1})	d	épaisseur de l'échantillon, (m)
$\tilde{\chi}^s$	susceptibilité complexe microscopique	T	température du système, (K)
$\tilde{\chi}^M$	susceptibilité complexe macroscopique	N	nombre d'atomes simulés
ϵ_0	constante diélectrique du vide, ($\epsilon_0 = 8,85.10^{-12} F.m^{-1}$)		
k_B	constante de Boltzmann, ($k_B = 1,28.10^{-23} J.K^{-1}$)		
V	volume du système, (m^3)		

1. Introduction

Le carbure de silicium (SiC) se distingue par ses bonnes propriétés de conductivité thermique et d'inertie chimique ainsi que d'absorption du rayonnement solaire. L'ensemble de ces propriétés font du SiC un matériau de choix pour une utilisation dans les centrales solaires thermodynamiques (CST). Il y est utilisé sous forme de mousses à pores ouverts (porosité $\sim 70-90\%$) dont le rôle est de transformer l'énergie solaire en chaleur, puis en électricité par un cycle thermodynamique approprié, entre autres. Un des axes d'amélioration des CST réside ainsi dans l'optimisation du rendement de conversion solaire-chaleur de l'absorbeur ainsi défini [2]. L'optimisation de ce rendement se traduit par la nécessité d'accroître la connaissance des propriétés radiatives des mousses de SiC ainsi que celle liée à leurs thermo-dépendances. Or aujourd'hui, peu de travaux ont été menés sur la caractérisation expérimentale en température des propriétés radiatives du SiC. Il peut être ainsi cité les travaux de Cagran *et al.* [4] qui ont permis de mesurer l'émissivité spectrale de céramiques denses hautement dopées de β -SiC jusqu'à 1200 K. Ceci dit la texture des céramiques étudiées dans ces travaux est de très loin différente de celles des mousses de SiC constituées d'un enchevêtrement d'alvéoles submillimétriques [5].

L'absence de données expérimentales peut être avantageusement supplée par des prédictions numériques visant à fournir en condition d'usage les propriétés radiatives requises. Pour ce faire, un code de Monte Carlo Lancer de Rayon a été développé et a permis, à partir de la connaissance des images 3D des mousses et les indices optiques des brins, de disposer des grandeurs radiatives clés mais à température ambiante [6]. Or, les températures réelles d'usage des absorbeurs pouvant atteindre 1400K voir plus, l'obtention en température des indices optiques du SiC s'avère donc indispensable dans un souci d'exactitude.

Pour ce faire, nous nous sommes orientés sur la Dynamique Moléculaire (DM) qui permet via la structure atomique du matériau de reproduire la dynamique vibrationnelle du réseau polaire, et notamment les modes optiques actifs dans l'infrarouge lointain [1]. Pour le SiC et ses polytypes majeurs (α ou 6H, β ou 3C), cela revient à déterminer la signature infrarouge due aux phonons au travers notamment de la fonction diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}$. Or cette fonction n'est autre que le carré de l'indice de réfraction complexe, \tilde{n} , indice optique qui est le pivot de toutes modélisations de propriétés radiatives une fois la géométrie du matériau fixée. Pour asseoir notre démarche, nous allons dans un premier temps mesurer par spectroscopie d'émission infrarouge la réponse radiative d'un échantillon monocristallin de α -SiC jusqu'à 1460 K. Puis, les spectres acquis sont modélisés dans le domaine spectral des phonons optiques par une fonction diélectrique semi-quantique tenant compte des absorptions multi-phonons. Une fois les fonctions diélectriques déterminées, nous les comparerons à celles calculées numériquement par DM via le choix d'un potentiel développé par Vashishta *et al.*[1]. Les calculs seront menés jusqu'à 1460 K. Dans un dernier temps, la comparaison entre les données issues des mesures expérimentales et celles issues des calculs par DM sera menée et discutée.

2. Spectroscopie d'émission infrarouge (SEI)

La détermination des fonctions optiques (indice de réfraction, indice d'extinction) par spectroscopie d'émission infrarouge (SEI) sur des échantillons homogènes monocristallins est

particulièrement adaptée au domaine des hautes températures [7-8]. Plus exactement, pour un échantillon se présentant sous la forme d'une lame mince d'épaisseur connue d , et à faces optiquement polies, on démontre que les propriétés thermo-radiatives (émittance, réflectance, transmittance) dépendent uniquement de la fonction diélectrique complexe. Se basant sur le lien précédent, l'obtention de la fonction diélectrique requiert d'ajuster les paramètres d'un modèle basé sur l'approximation de l'oscillateur harmonique amorti afin de reconstruire les spectres infrarouges mesurés expérimentalement. L'ajustement optimal est atteint via une minimisation basée sur un algorithme de Levenberg-Marquardt.

En pratique, l'échantillon monocristallin d' α -SiC (épaisseur de 0.26 mm) est porté en température (\rightarrow 1460 K) sous air par chauffage laser CO₂. Un spectromètre Bruker Vertex 80v, utilisé sans polariseur, permet l'acquisition des flux spectraux (de 50 à 5000 cm⁻¹) émis par l'échantillon et par un corps noir porté à une température fixe de référence de 1273 K. L'émissivité spectrale est alors déduite, en tenant compte des émissions parasites dues à l'environnement du dispositif, via le rapport des flux mesurés et corrigés [7]. Le modèle de la fonction diélectrique choisi tient compte, plus exactement, quant à lui de l'effet anharmonique qui est typique chez les composés hétéro-polaires portés aux hautes températures. Il s'agit d'un modèle semi-quantique [7] dérivé du modèle à 3 paramètres de Lorentz où en lieu et place du terme d'amortissement classique, une fonction self énergie dépendante de la fréquence est introduite dans l'équation (1) qui ne tient compte ici que d'un seul phonon polaire :

$$\tilde{\epsilon}(\omega, T) \cong \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta s \omega_o^2}{\omega_o^2 - \omega^2 - 2\omega_o (\Delta(\omega) + i \Gamma(\omega))} \quad (1)$$

où ω_o est la fréquence de l'oscillateur libre dont on peut déduire la fréquence transverse optique via l'équation $\omega_{TO}^2 \cong \omega_o^2 - 2\omega_o \Delta(\omega_o)$ [8]. Les ajustements des fréquences transverses et longitudinales optiques ont été effectués au moyen du logiciel Focus développé par un des auteurs de ce document (DDSM). Le bon accord entre spectre expérimental et spectre simulé à T = 300 K présenté sur la figure 1 permet de fournir les valeurs $\omega_{TO}=798,4$ cm⁻¹ et $\omega_{LO}=970,7$ cm⁻¹ (ici nous rappelons que $\omega_{LO} = \sqrt{(\omega_{TO}^2 (1 + \Delta s / \epsilon_{\infty}))}$). Ces valeurs sont par ailleurs en bon accord avec les données déjà existantes dans la littérature [9].

3. Simulation des fonctions diélectriques par Dynamique Moléculaire (DM)

La simulation numérique des fonctions diélectriques par DM est une alternative intéressante aux approches expérimentales si l'on tient compte qu'elle n'est pas entachée d'inconvénients tels que la reproductibilité des mesures dus à l'altération chimique des échantillons aux hautes températures ou encore au contrôle du taux de dopage pour les composés contenant des porteurs de charges. A cette fin, nous proposons d'expliquer dans un premier temps la méthodologie abordée et de comparer ensuite celle-ci avec la voie expérimentale.

La technique de la DM consiste à faire un lien entre les variables microscopiques et les variables macroscopiques par la simple résolution à chaque pas de temps du principe fondamental de la dynamique (PFD) sur chacun des atomes. Puisque ces derniers sont considérés comme des particules ponctuelles, seules les forces d'interaction sont prises en compte dans le calcul des forces. Ces dernières dérivent d'un potentiel d'interaction dont le rôle est primordial puisqu'il gouverne la réalité des interactions entre atomes mais également la précision des grandeurs physiques que nous pourrions simuler.

Si le potentiel de Tersoff [10,11] a montré une grande solidité quant à la reproductibilité des propriétés vibrationnelles du SiC (constantes élastiques, densité d'états), il ne permet pas d'appliquer la méthodologie que nous avons choisi d'aborder dans le cadre de notre étude. Cette dernière nécessite que l'on puisse associer une charge partielle q_i à chaque atome par le biais d'un potentiel coulombien. Nous avons donc porté notre choix sur le potentiel développé par Vashishta et *al.* [1] qui se présente comme la somme de deux contributions, à savoir un potentiel à deux corps $U^2(r_{ij})$ et un potentiel à trois corps $U^3(r_{ij}, r_{ik})$.

Le terme qui nous intéresse plus particulièrement est celui modélisant les interactions coulombiennes puisqu'il permet de calculer à chaque instant le moment dipolaire M_α dans une direction donnée α pour un système de N atomes tel que :

$$M_\alpha = \sum_{i=1,N} q_i r_{i\alpha} \quad (2)$$

Les simulations que nous mènerons dans le cadre de cette étude s'effectueront dans l'ensemble micro-canonique et porteront sur un volume de simulation comprenant 8000 atomes (4000 de silicium et 4000 de carbone) positionnés sous la forme d'une structure β -SiC pour des raisons de rapidité de calcul. Cela reviendrait sur le plan expérimental à travailler avec un échantillon monocristallin de β -SiC totalement exempt de charges électroniques et d'impuretés de synthèse. Bien que cette dernière ne soit pas celle sur lesquelles les mesures expérimentales aient été faites, la littérature montre que les propriétés optiques sont relativement proches justifiant en cela notre choix [12].

Après une phase d'équilibration de la température du système sur 2000 pas de temps de $0,3fs$, les moments dipolaires sont moyennés et conservés tous les 10 pas sur une durée de temps correspondant à 200000 pas. L'objectif de la phase d'équilibration est de créer une contrainte thermique qui une fois supprimée entraîne la relaxation du système vers un nouvel état d'équilibre. Nous pouvons dès lors appliquer la théorie de la réponse linéaire [13] et considérer l'évolution du moment dipolaire $M_\alpha(t)$:

$$\langle M_\alpha(t) \rangle = \int_0^\infty \chi_{\alpha\beta}^s(t) E_\beta(t) dt \quad (3)$$

où la susceptibilité microscopique du système $\chi_{\alpha\beta}^s(t)$ est donnée par la formule de Kubo [14] telle que :

$$\chi_{\alpha\beta}^s(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{d}{dt} \langle M_\alpha(0) \cdot M_\beta(t) \rangle = \frac{1}{k_B T} \int \langle \dot{M}_\alpha(0) \cdot \dot{M}_\beta(t) \rangle dt \quad (4)$$

Si la réponse macroscopique d'un système définie par la polarisation P_α à un champ électrique appliqué $E_\beta(t)$ s'écrit comme :

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = \frac{\langle M_\alpha(t) \rangle}{V} = \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta}^M(t) E_\beta(t), \quad (5)$$

où $\chi_{\alpha\beta}^M(t) = \varepsilon_{\alpha\beta}(t) - 1$ est la susceptibilité macroscopique, alors il est possible de faire le lien avec l'expression (4) dans l'espace de Fourier si bien que la fonction diélectrique devient complexe et s'écrit telle que :

$$\tilde{\varepsilon}_{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\chi}_{\alpha\beta}^S(\omega)}{\varepsilon_0 V} \quad (6)$$

Le terme $f(t) = \langle \dot{M}_\alpha(0) \cdot \dot{M}_\beta(t) \rangle$ de l'équation (4) correspondant à l'auto-corrélation des densités de courants peut être perçu comme la réponse impulsionnelle de l'amortissement d'un oscillateur libre dont l'expression serait la suivante :

$$f(t) = A \exp(-\gamma t) \left[\cos \left(t \sqrt{\omega_{TO}^2 - \gamma^2} \right) - \frac{\gamma}{\sqrt{\omega_{TO}^2 - \gamma^2}} \sin \left(t \sqrt{\omega_{TO}^2 - \gamma^2} \right) \right] \quad (7)$$

Cette expression est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de déterminer non seulement un terme d'amortissement γ et une amplitude A liés aux forces d'interaction créées par le potentiel mais également une fréquence transverse optique ω_{TO} , similaire à ce que l'on pourrait rencontrer avec un modèle de Lorentz à 3 paramètres. Un autre intérêt de l'expression (7) réside dans le fait que nous connaissons son expression analytique dans l'espace de Fourier, ce qui nous permet de nous affranchir des problèmes éventuels liés au nombre de points à considérer dans une Transformée de Fourier Discrète ainsi que des erreurs numériques qui en résultent.

La figure 2 représente un exemple de reconstruction de la fonction d'auto-corrélation des densités de courant menée sur le temps de retour à l'équilibre du système suite à l'application de la contrainte thermique. Nous voyons ici que les courbes numérique et analytique sont quasiment identiques justifiant en cela notre approche.

4. Résultats et discussions

L'évolution en température de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée sur les figure 3-a) pour la partie expérimentale et 3-b) pour la partie simulation. Bien que les structures de SiC considérées soient différentes, nous pouvons remarquer des points de concordance très intéressants. Le premier de ces points réside dans le fait que les fonctions diélectriques présentent une dépendance identique à la température notamment en ce qui concerne les fréquences transverses optiques ω_{TO} qui sont des caractéristiques de la résonance du réseau pour les phonons optiques. Nous entendons par ce propos que le

positionnement des fréquences de résonance est identique à chaque température et tend vers les faibles fréquences lorsque celle-ci augmente. La structure choisie n'a donc pas de réel impact sur les courbes d'évolution en température justifiant ainsi notre choix de travailler par DM sur une structure simple telle que le β -SiC afin d'assurer des durées de simulation plus courtes.

Le deuxième point porte sur l'évolution des amplitudes et des largeurs à mi-hauteur des pics de résonance qui sont gouvernées par la valeur du coefficient d'amortissement γ de l'oscillateur libre pour l'approche numérique et forcé pour l'approche expérimental. Tandis que les figures 3-a) et 3-b) montrent une diminution de l'amplitude et un élargissement du pic de résonance avec la température, la figure 4 montre que le coefficient d'amortissement augmente. Cette évolution est un phénomène connu qui s'explique par l'augmentation des processus de collisions anharmoniques entre phonons lorsque la température augmente d'où un amortissement plus important des vibrations du réseau dans le domaine infrarouge [15]. On peut néanmoins constater que l'amortissement est surévalué dans nos simulations par DM certainement dû au fait que le terme coulombien du potentiel de Vashishta [1] présente un écrantage plutôt qu'une décomposition sous forme de sommes d'Ewald [16].

Bien qu'il existe des similarités entre les deux approches, nous devons reconnaître à ce stade que l'aspect quantitatif reste à améliorer du fait que les simulations menées par DM ne tiennent pas compte de tous les mécanismes d'absorption optiques « actifs » dans le domaine spectral de l'infrarouge. En effet, les absorptions dues aux transitions électroniques ne sont pas modélisées. Suite à cette constatation, l'idée nous ait donc venue de représenter le rapport d'amplitude entre les parties imaginaires des courbes simulées et expérimentales pour chacune des températures. La pertinence de cette approche réside dans l'éventuelle possibilité de corriger nos valeurs simulées au moyen d'une expression analytique dépendant de la température. Ces rapports illustrés sur la figure 5 montrent que si l'amplitude des Lorentziennes obtenues est relativement constante avec la température, il n'en va pas de même en ce qui concerne les largeurs des pics à mi-hauteur. Il s'agit là du même problème rencontré précédemment qui tient de la surévaluation du coefficient d'amortissement obtenu par DM et qu'il serait envisageable de diminuer en jouant sur l'écrantage du terme coulombien du potentiel d'interaction.

5. Conclusions et perspectives

L'étude que nous avons menée a permis de mettre en avant l'intérêt que peut susciter l'utilisation de la DM en tant qu'outil de prédiction des fonctions diélectriques, d'une part parce que les simulations sont reproductibles et peuvent être appliquées à tout type de structure du SiC, et d'autre part parce que les évolutions qualitatives en température sont les mêmes que celles obtenues par voie expérimentale. Bien que l'aspect quantitatif reste un point sur lequel des travaux complémentaires doivent être menés pour recouper totalement les résultats issus de la voie expérimentale, il est envisageable aujourd'hui de déterminer une expression analytique, fonction de la température et de la fréquence, afin de permettre le recalage de nos valeurs simulées avec les valeurs expérimentales. Un travail préalable devra être fait sur le terme coulombien du potentiel de Vashishta [1] utilisé afin de diminuer la surévaluation du terme d'amortissement. Une des perspectives envisagées à ce travail sera d'effectuer une étude des fonctions diélectriques en fonction du taux de dopage des porteurs de charge par l'intégration de défauts dans le but de reproduire les propriétés radiatives du SiC sur la plus large gamme spectrale possible.

Remerciements : A.M.M. remercie l'ADEME et la région Pays de la Loire pour le cofinancement de sa bourse de thèse. Les auteurs remercient aussi la Cellule Energie du CNRS pour le programme CARDYMOL ayant permis de soutenir les travaux.

Références

- [1] P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, J.P Rino, Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide, *Journal Of Applied Physics*, 101 (2007).
- [2] A.Kribus, Y. Gray, M.Grijnevich, G.Mittelman, S.Mey-Cloutier, C.Caliot, The promise and challenge of solar volumetric absorbers, *Solar Energy*, 110 (2014).
- [3] L. Spitz, A. Aubert, J.M. Behaghel, S. Berthier, J. Lafait, J. Rivory, Matériaux sélectifs pour la conversion photothermique de l'énergie solaire, *Revue De Physique Appliquée*, 14 (1979).
- [4] C. P. Cagran , L. M. Hanssen, M.Noorma, A. V. Gura, S. N. Mekhontsev, Temperature-resolved infrared spectral emissivity of SiC and Pt-10Rh for temperatures up to 900°C, *International Journal Of Thermophysics*, 28 (2007).
- [5] S. Guevelou, B. Rousseau, G. Domingues, J. Vicente, C. Caliot, G. Flamant, Evolution of the homogenized volumetric radiative properties of a family of γ -SiC foams with growing nominal pore diameter, *Journal Of Porous Media*, 18 (2015).
- [6] S. Guévelou, B. Rousseau, G. Domingues, J. Vicente, C. Caliot, Representative elementary volumes required to characterize the normal spectral emittance of silicon carbide foams used as volumetric solar absorbers, *International Journal Of Heat And Mass Transfer*, 93 (2016).
- [7] D. D. S. Meneses, P. Melin, L. del Campo, L. Cosson, P. Echegut, Apparatus for measuring the emittance of materials from far infrared to visible wavelengths in extreme conditions of temperature, *Infrared Physics & Technology*, 69 (2015).
- [8] J. F. Brun, L. del Campo, D. D. S. Meneses, P. Echegut, Infrared optical properties of α -alumina with the approach to melting : γ -like tetrahedral structure and small polaron conduction, *Journal Of Applied Physics*, 114(2013).
- [9] J. E. Spanier, I. P. Herman, Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films, *Physical Review B*, 61(2000).
- [10] J. Tersoff, Modelling solid-state chemistry : interatomic potentials for multicomponent systems, *Physical Review B*, 39 (1989).
- [11] L.J. Porter, J. Li, S. Yip, Atomistic modeling of finite-temperature properties of β -SiC. Lattice vibrations, heat capacity, and thermal expansion, *Journal Of Nuclear Materials*, 246 (1997).
- [12] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/optic.html>
- [13] N. Pottier, Physique statistique hors équilibre : processus irréversibles linéaires, *CNRS Editions* (2007).
- [14] R.Kubo, Statistical-mechanical theory of irreversible process. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems, *Journal Of The Physical Society Of Japan*, 12 (1957)
- [15] J. M. Ziman, Electrons and phonons : the theory of transports phenomena in solids, *Oxford University Press* (1960).

[16] Z. A. Rycerz, P. W. M. Jacobs, Ewald summation in the molecular dynamics simulation of large ionics systems, *Molecular Simulation*, 8 (1992).

Figures

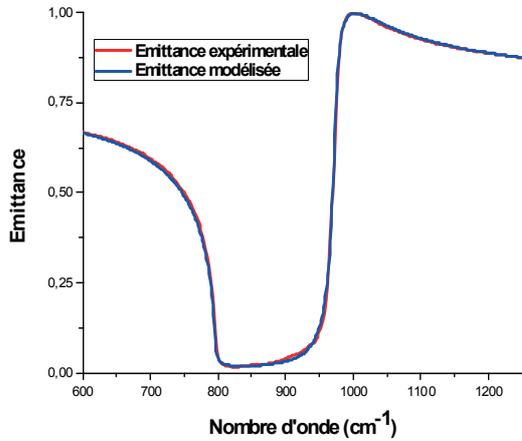


Figure 1 : Modélisation d'un spectre d'émission, échantillon monocristallin α -SiC, $T = 300$ K, épaisseur = 0.26 mm

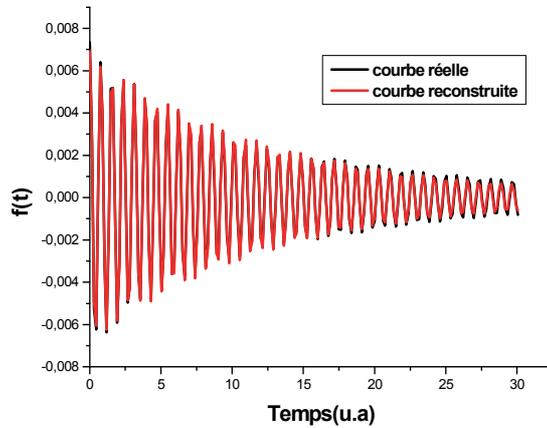


Figure 2 : Reconstruction de la fonction $f(t)$ de l'auto-corrélation des densités de courant, échantillon monocristallin β -SiC, $T=300$ K

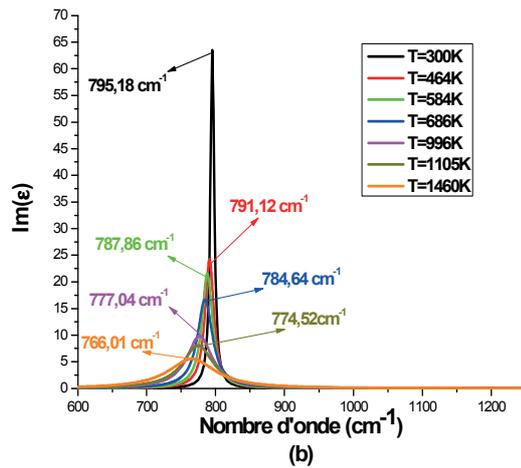
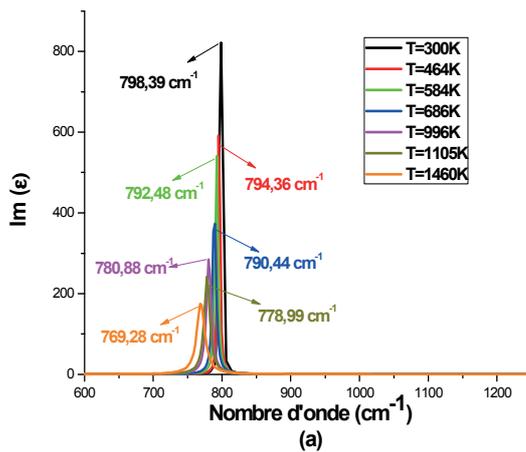


Figure 3 : Evolution en température de la partie imaginaire de la fonction diélectrique
 a) par SIE sur du α -SiC, b) par DM sur du β -SiC

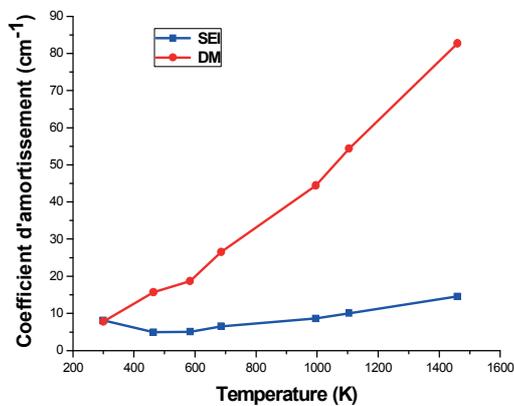


Figure 4 : Evolution des coefficients d'amortissement en température

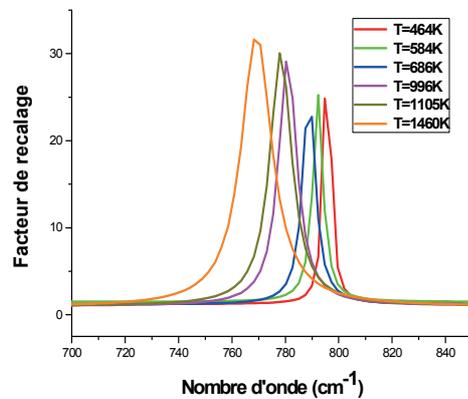


Figure 5 : Evolution du facteur de recalage en température et fréquence