



UNIVERSITÉ DE NANTES



École d'ingénieurs de l'université de Nantes



Etude par dynamique moléculaire classique et par spectroscopie d'émission infrarouge de la dépendance en température des fonctions diélectriques de monocristaux de carbure de silicium

A. Mekeze Monthe, G. Domingues , L. del Campo, D. De Sousa Meneses,
B. Rousseau

A D E M E



Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Energie





Plan

- I. Introduction
- II. Description du carbure de silicium
- III. Spectroscopie infrarouge
- IV. Dynamique moléculaire
- V. Formalisme du calcul de la permittivité
- VI. Résultats
- VII. Conclusions et perspectives



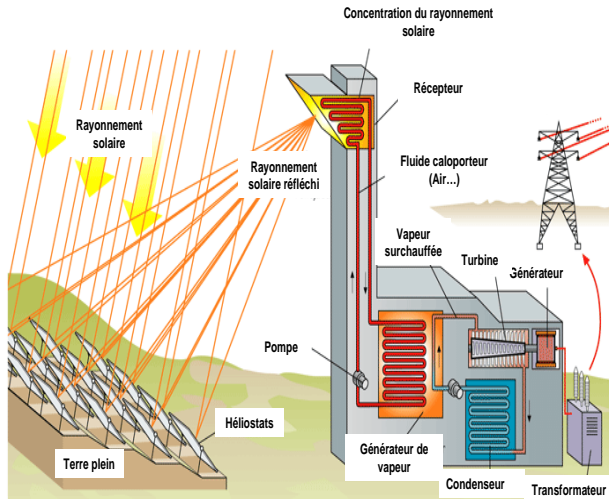
UNIVERSITÉ DE NANTES



École d'ingénieurs de l'université de Nantes



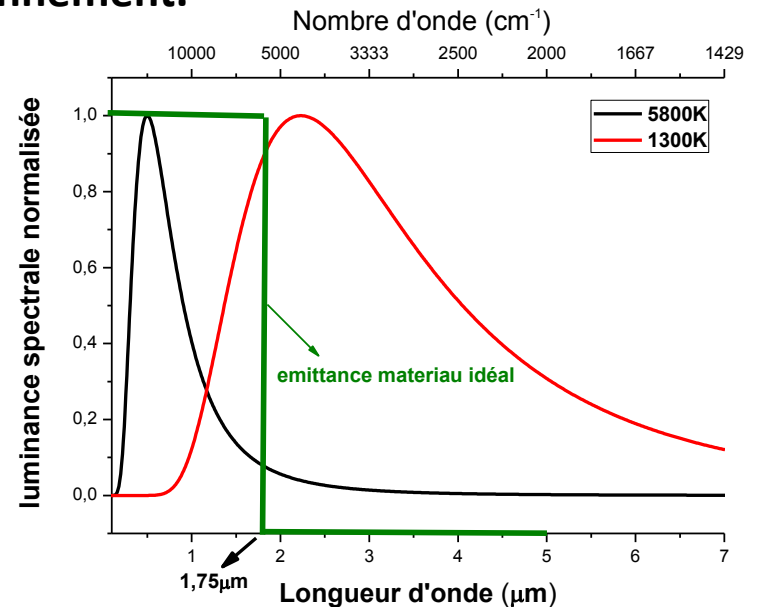
Centrale solaire thermodynamique



$$\eta = \eta_a \eta_c \eta_0$$

$$\eta_a = a_s - \frac{e_t}{XE^s} \sigma(T_a^4 - T_0^4)$$

X = facteur de concentration, E^s = éclairement solaire au sol, σ = constante de Stefan-Boltzmann
 T_a = température absorbeur, T_0 = température de l'environnement.

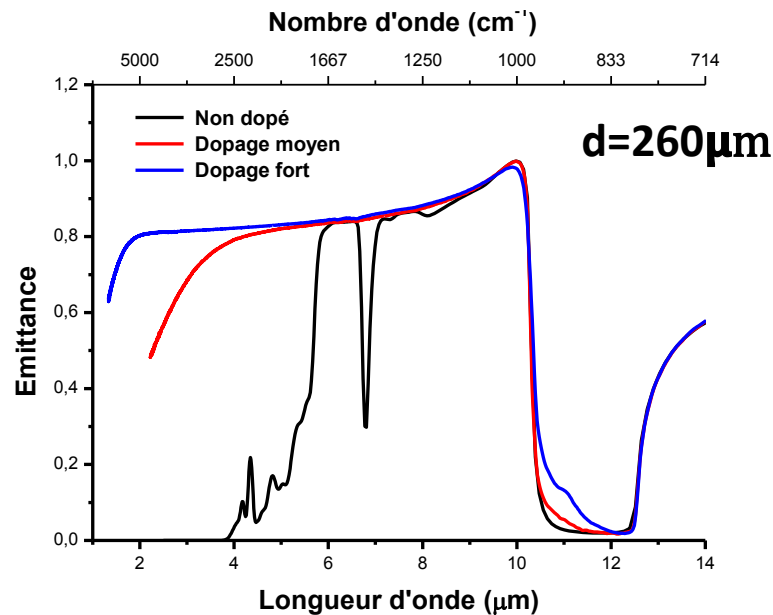


Le choix du matériau récepteur est capital :
bonnes propriétés thermomécaniques, radiatives (sélectivité spectrale)

[1] Thèse Florent Larroutourou (2015)

Les mousses de carbure de silicium (SiC-6H) sont très prometteuses :
réfractaire, haute conductivité thermique, inertie chimique.
Inconvénient : SiC n'est pas sélectif.

[1] spectroscopie infrarouge (SiC) : effet du dopage à T=295K



[1] Laboratoire CEMHTI -Orléans: Conditions Extremes et Matériaux : Haute température et Irradiation.



Introduction

Travaux antérieurs au LTN : logiciel de génération
et prédiction numérique des propriétés radiatives
des mousses de SiC-6H

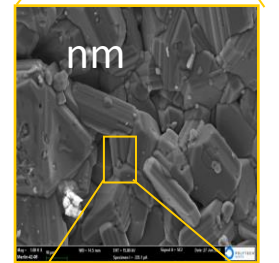
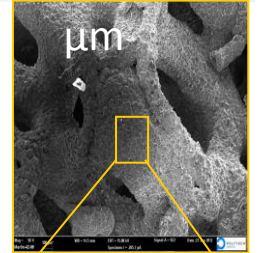
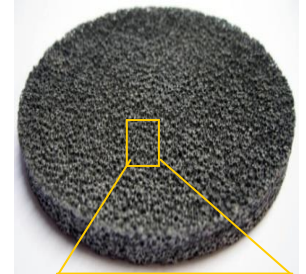
(Genfoam C++ , iMorphRad C++, code de dynamique moléculaire)

Problème : utilisation des indices optiques à 300K
(absorbeurs à 1300K).

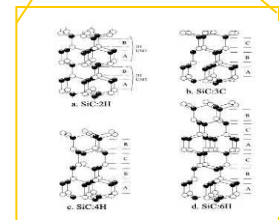


Etude des indices optiques en T : $\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega, T)}$

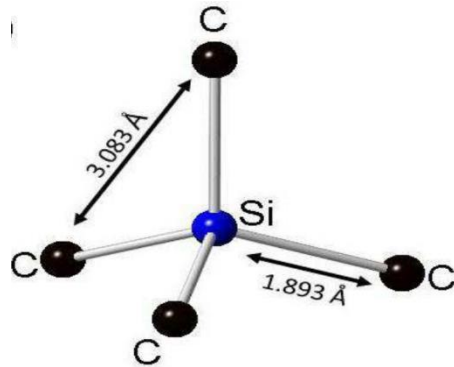
- 1) Méthode de simulation par dynamique moléculaire classique.
- 2) Méthode expérimentale par modélisation des spectres infrarouges.



nm

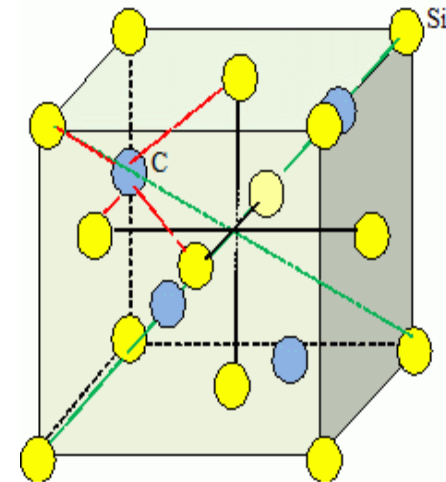
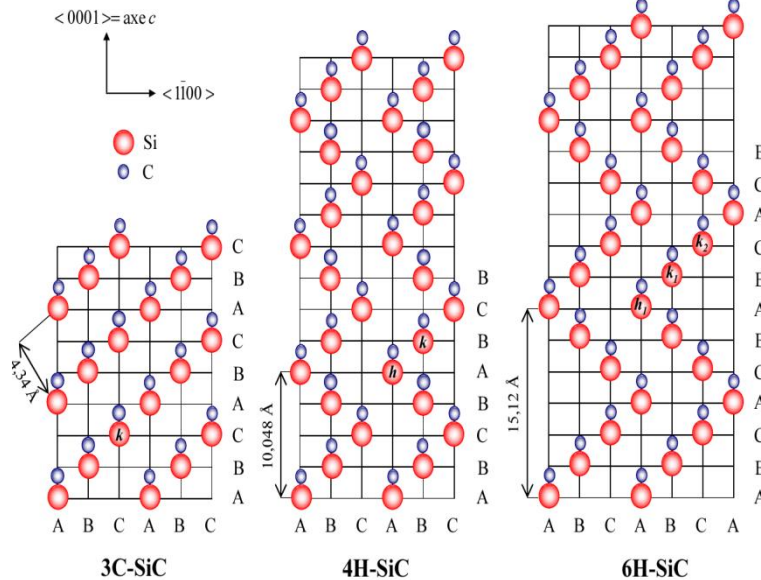


Structure tétraédrique de base



- C plus électronégatif que Si.
- Liaison Si-C iono-covalente (12% ionique).

Empilement des bicouches (200 polytypes) :
3C, 4H, 6H et 15R plus stables

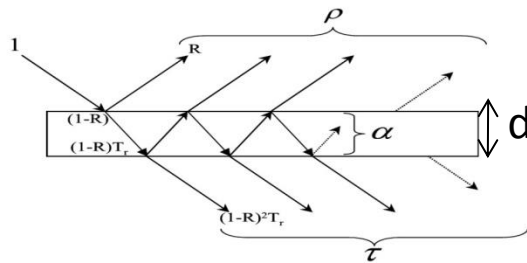


Maille élémentaire SiC-3C
(Zinc Blende)

Spectroscopie infrarouge

$$E(\omega, T) = \frac{\phi(\omega, T)}{\phi_{cn}(\omega, T)}$$

Emittance d'une lame à faces parallèles optiquement polie:



$$E(\omega, T) = 1 - \rho(\omega) - \tau(\omega) = \frac{[1 - R(\omega, T)][1 - T_r(\omega, T)]}{1 - R(\omega, T)T_r(\omega, T)}$$

$$R(\omega, T) = \left| \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega, T)} - 1}{\sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega, T)} + 1} \right|^2$$

$$T_r(\omega, T) = \exp\left[-\frac{2d\omega}{c} \text{Im}[\sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega, T)}] \right]$$

➡ Le calcul de $\tilde{\epsilon}$ nous permettra de remonter à l'émittance.

BRUKER Vertex 80v [400- 5000 cm⁻¹]

Vertex 70v [50- 600 cm⁻¹]



Laser CO₂ (500W)

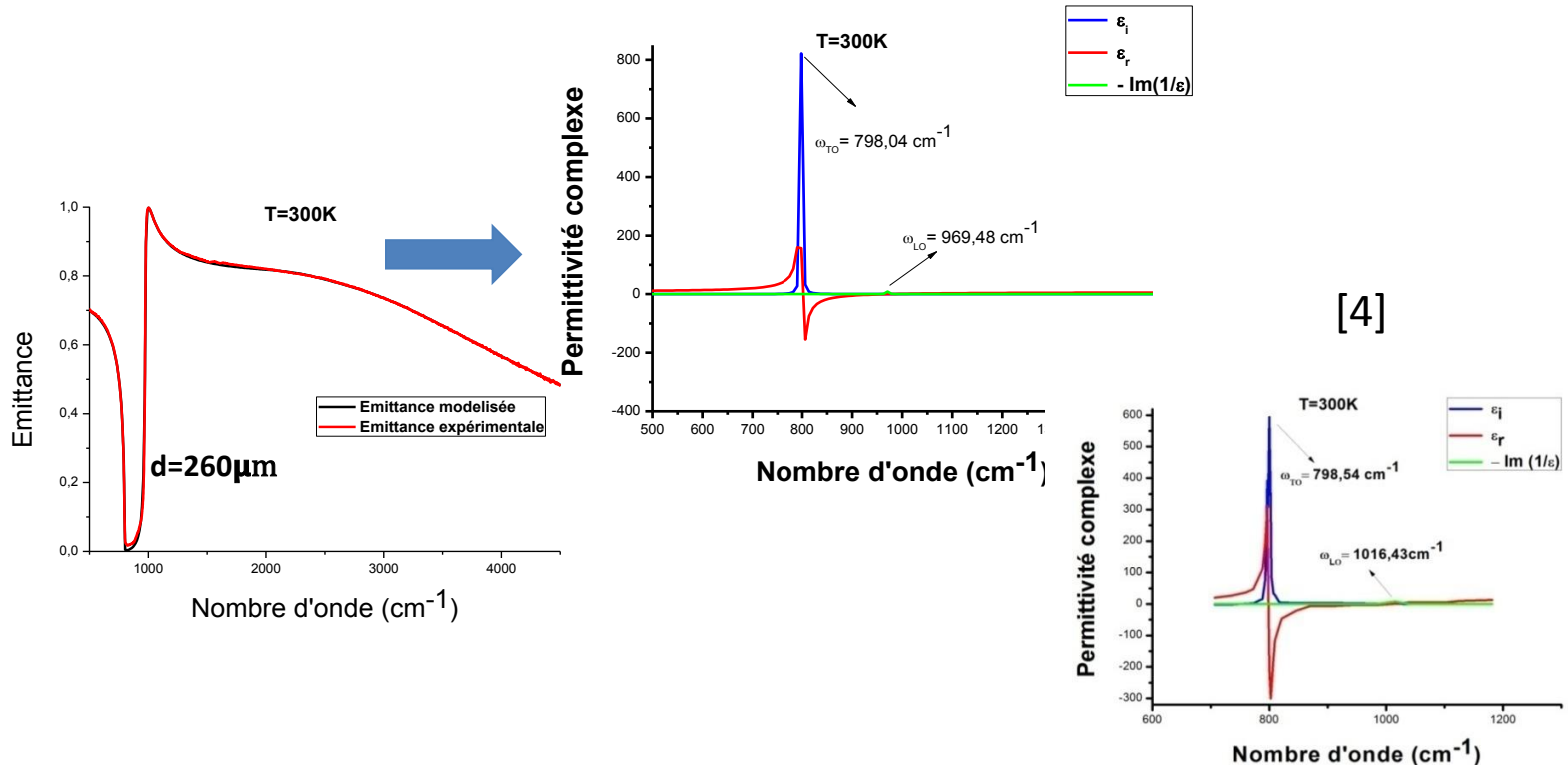
Four corps noir (1000°C)

Aspect expérimental [2]

Modélisation des spectres : logiciel Focus [2]

Model de Drude-Lorentz (formulation quantique) [3]

$$\tilde{\epsilon}(\omega, T) = \epsilon_{\infty} + \Delta s \frac{\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - 2\omega P_{TO}(\omega, T)} + \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega}\right)$$



[2] Laboratoire CEMHTI-Orléans: Conditions Extremes et Matériaux : Haute température et Irradiation.

[3] D.D.S. Meneses, J.F. Brun, P. Echegut, P. Simon, Society for Applied Spectroscopy (2004)

[4] E. T. Tiwald, J.A. Woollam,, Physical review B, V 60, No. 16 (1999)

- Technique de modélisation à l'échelle atomique de la matière.
- Comportement classique décrit par un potentiel empirique.

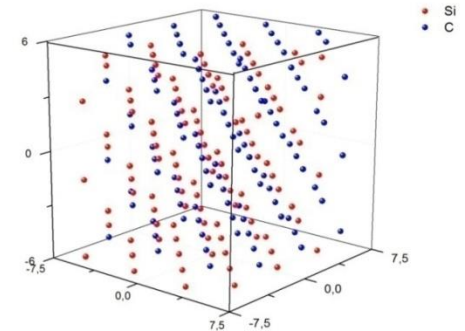
- **Génération boîte de simulation : initialisation positions (structure SiC) et vitesses des atomes.**

- **Température fixée par recalage des vitesses (phase d'équilibrage).**

- **Conditions aux limites appliquées.**

- **Résolution dans l'ensemble (N,V,E) du principe fondamental de la dynamique appliqué à chaque atome i : $\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i$ (enregistrement des positions et vitesses).**

- **La physique statistique : déduction des grandeurs macroscopiques .**



Dynamique moléculaire (calcul des forces)

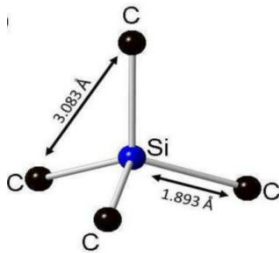
$$\vec{F}_i = -\text{grad}_i (U) \quad \longrightarrow \quad \text{Le choix du potentiel est donc capital.}$$

Potentiel choisi : le potentiel de Vashishta [5].

Potentiel à 3 corps (liaison covalente)

$$U = \sum_{i < j} u_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i, j < k} u_{ijk}(r_{ij}, r_{ik})$$

Potentiel à 2 corps (liaison ionique)



$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{H_{ij}}{r_{ij}^{\eta_{ij}}} + \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \exp(-r_{ij} / \lambda) - \frac{D_{ij}}{2r_{ij}^4} \exp(-r_{ij} / \varepsilon) - \frac{w_{ij}}{r_{ij}^6}$$

Répulsion stérique

Interaction coulombienne écrantée (entre ions)

Interaction écrantée charge-dipôle

Interaction de Van der Waals

[5] P.Vashishta, R.K. Kalia, A.Nakano, J.P.Rino, Journal of Applied Physics 101, 103515(2007)

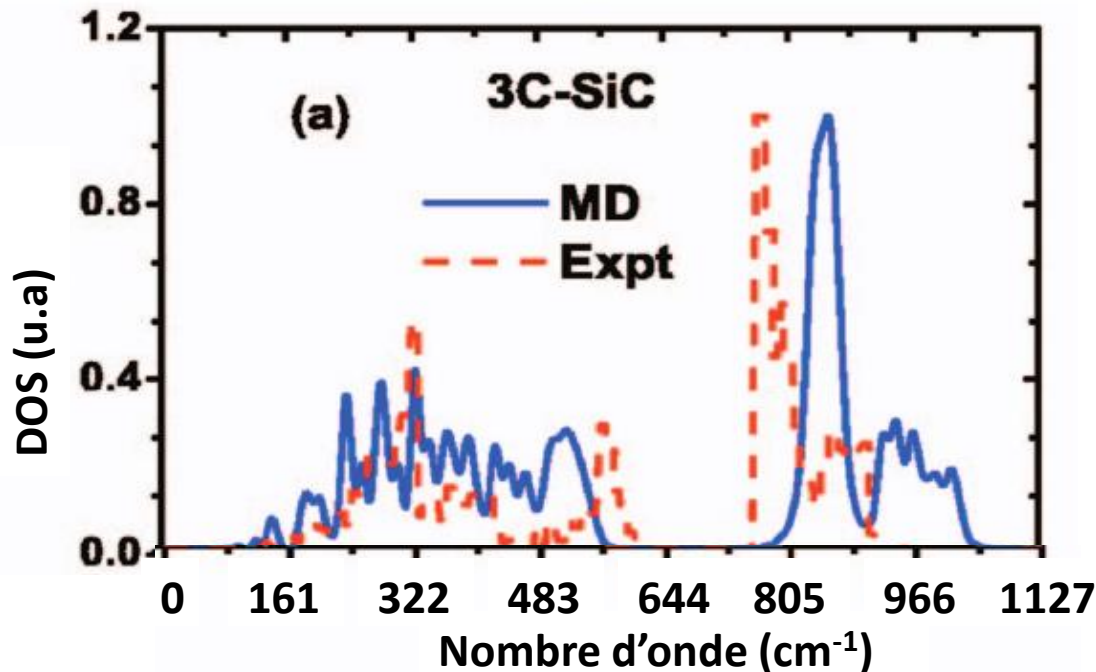
Dynamique moléculaire (potentiel de Vashishta[5])

Potentiel à 3 corps : liaison covalente (maintien des angles entre 3 atomes)

étirement de Si-C-Si (ou C-Si-C)

flexion de Si-C-Si (ou C-Si-C)

$$u_{ijk} = B_{ijk} * \exp\left[\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_0} + \frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_0}\right] * \frac{(\cos \theta_{ijk} - \cos \bar{\theta}_{ijk})^2}{1 + c_{ijk} (\cos \theta_{ijk} - \cos \bar{\theta}_{ijk})^2}$$



- Décalage des modes optiques et acoustiques (104 cm⁻¹)

[5] P.Vashishta, R.K. Kalia, A.Nakano, J.P.Rino, Journal of Applied Physics 101, 103515(2007)

Echantillons étudiés et paramètres

Système simulé en dynamique moléculaire :

Polytype du SiC : 3C-SiC

Paramètre de maille : $a=4.3581 \text{ \AA}$ (déterminé par Vashishta [5])

Pas de temps des simulations : $dt=0.3 \text{ fs}$

Nombre d'atomes : 8000 atomes

Echantillon étudié en spectroscopie infrarouge :

Polytypes du SiC : 6H-SiC

Taux de dopage non nul

[5] P.Vashishta, R.K. Kalia, A.Nakano, J.P.Rino, Journal of Applied Physics 101, 103515(2007)



UNIVERSITÉ DE NANTES



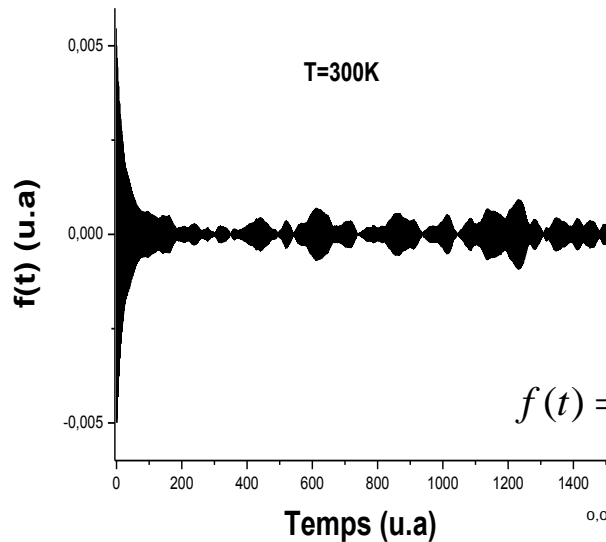
École d'ingénieurs de l'université de Nantes



Méthode de calcul de la permittivité diélectrique

Formule de Kubo [6] et les lois de l'électromagnétisme donnent :

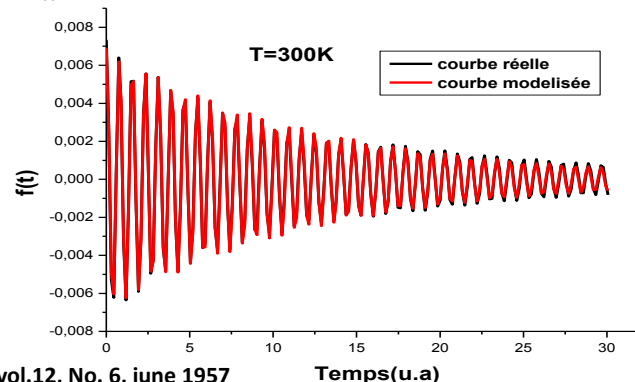
$$\tilde{\epsilon}_\alpha(\omega) = 1 + \frac{1}{Vk_b T \epsilon_0} * \frac{1}{i\omega} * \underbrace{\int_0^\infty \left\langle \dot{M}_\alpha(0) \cdot \dot{M}_\alpha(t) \right\rangle_0}_{f(t)} \exp(-i\omega t) dt \quad \dot{M}_\alpha(t) = \sum_i q_i v_{i\alpha}(t)$$



**Artefacts dus aux erreurs numériques
(application des conditions aux limites,
faible nombre d'atomes du système)**

**On tronque et on reconstruit l'auto-correlation
numérique par une fonction analytique :**

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

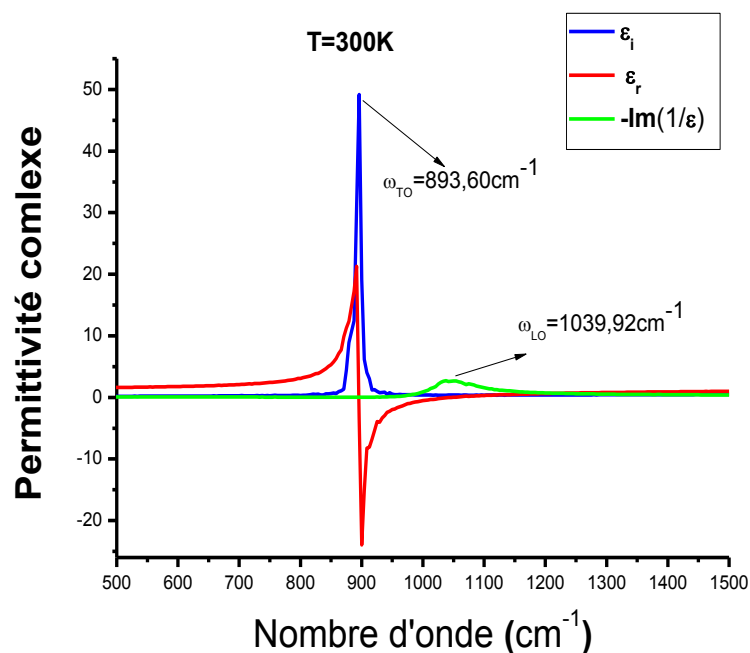


A, β, ω_{TO}

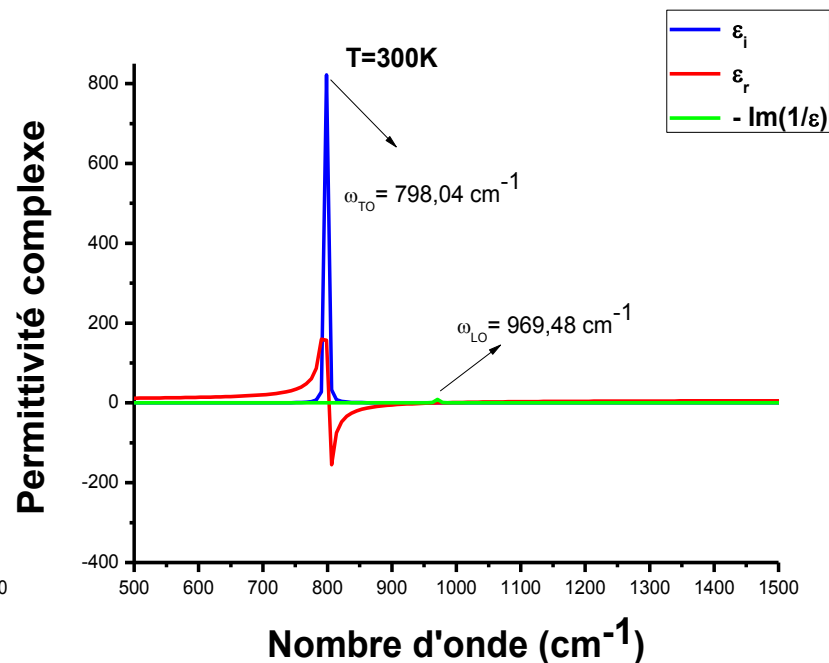
[6] R.Kubo, Journal of the Physical Society of Japan, vol.12, No. 6, june 1957

Temps(u.a)

Numérique



Expérimental [2]



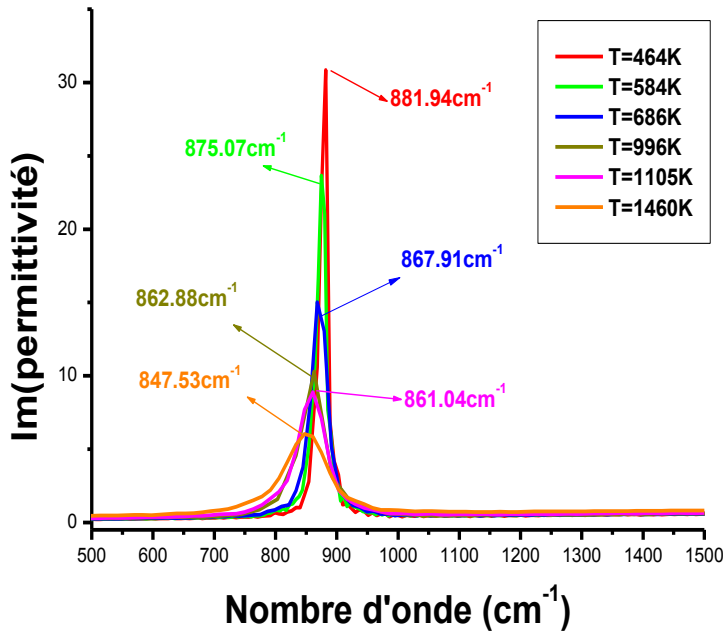
- Différence d'amplitude et de largeur à mi-hauteur : fort amortissement des vibrations par le potentiel, absorption électronique pas prise en compte.
- Différence de fréquence optique : paramètre de maille.

[2] Laboratoire CEMHTI -Orléans: Conditions Extremes et Matériaux : Haute Temperature et Irradiation.

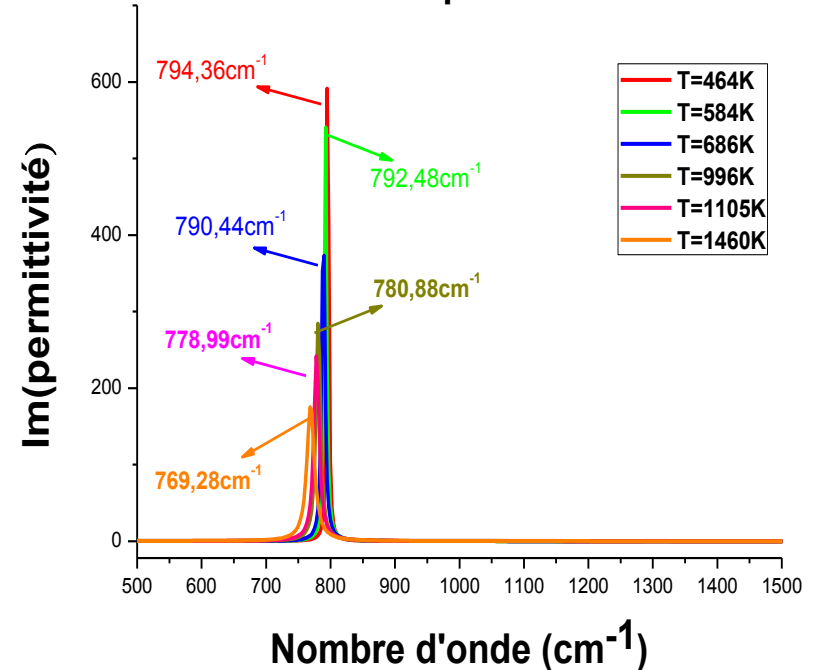


Résultats (effet de la température)

Résultats numériques



Résultats expérimentaux



- Diminution de l'amplitude avec T.
- Diminution de la fréquence de résonance avec T.
- Augmentation des largeurs à mi-hauteur avec T.
(amortissement croissant)

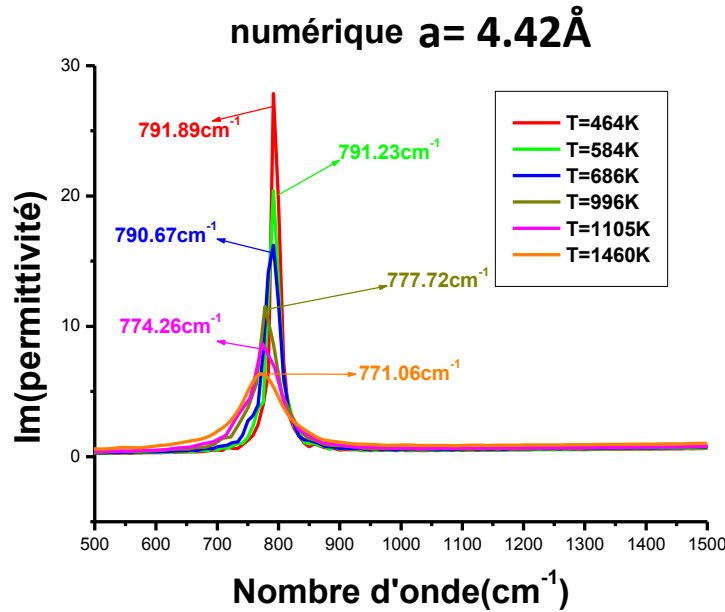


Résultats (effet du paramètre de maille)

Changement paramètre de maille

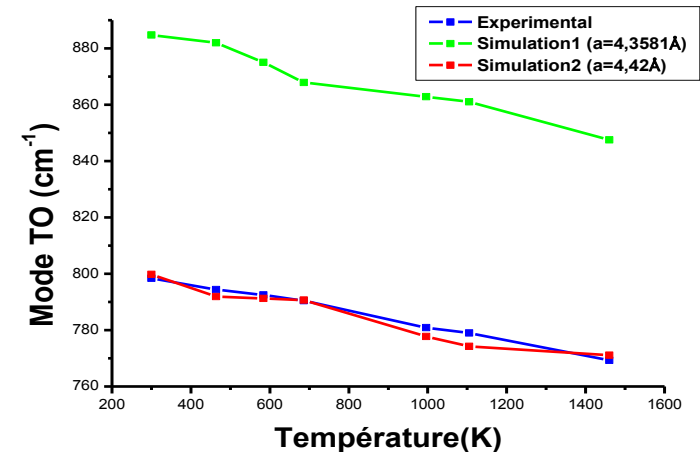
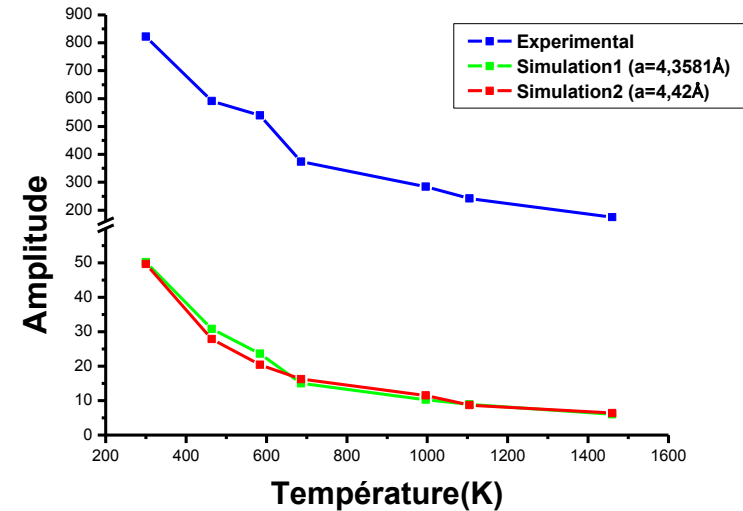


Modification des modes TO et LO



• Le changement du paramètre 'a' n'altère pas l'évolution en température.

• Localisation des fréquences de résonance en accord avec l'expérimental.

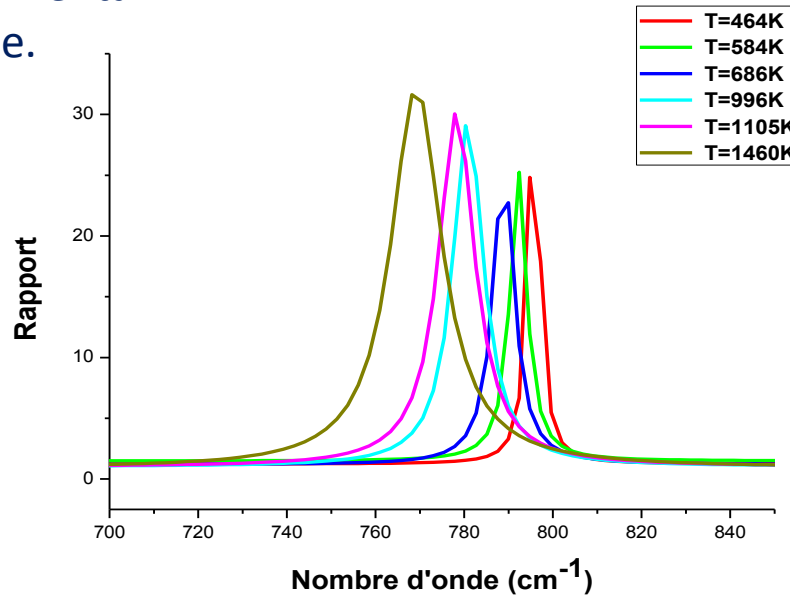


Résultats (Rapport expérimental/numérique)

Localisation identique des fréquences de résonance entre expérimental et numérique.



$$Rapport = \frac{\text{Im}(\tilde{\varepsilon}(\omega, T))_{\text{expérimental}}}{\text{Im}(\tilde{\varepsilon}(\omega, T))_{\text{numérique}}}$$



- Augmentation des largeurs à mi-hauteur et des amplitudes : absence de la contribution électronique en DM peut expliquer cette différence, amortissement issu de la DM numérique accentué.



Possibilité de définir un facteur de recalage dépendant uniquement de la température.





Conclusions

1. **Calcul de la permittivité diélectrique par dynamique moléculaire classique (300 à 1400 K).**
2. **Caractérisation de la permittivité par modélisation des spectres d'émittance issus de la spectroscopie infrarouge (300 à 1400 K).**
3. **Evolutions semblables des propriétés (fréquences, amplitudes au facteur près) issues des calculs numériques et des mesures expérimentales pour le domaine spectral des phonons.**
4. **Possibilité d'un recalage des résultats numériques avec les valeurs expérimentales.**



UNIVERSITÉ DE NANTES



École d'ingénieurs de l'université de Nantes





Perspectives

1. Recherche d'un facteur de recalage entre expérimental et numérique.
(permittivité expérimental due uniquement aux phonons)
2. Lien entre la permittivité numérique et le modèle de Lorentz.
3. Essai d' autres potentiels (potentiel tight binding, Tersoff...).



UNIVERSITÉ DE NANTES

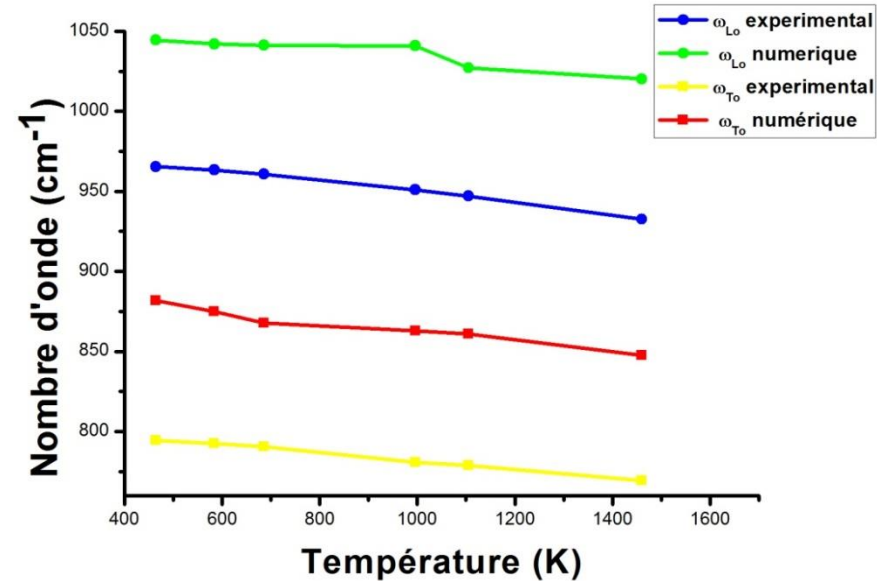
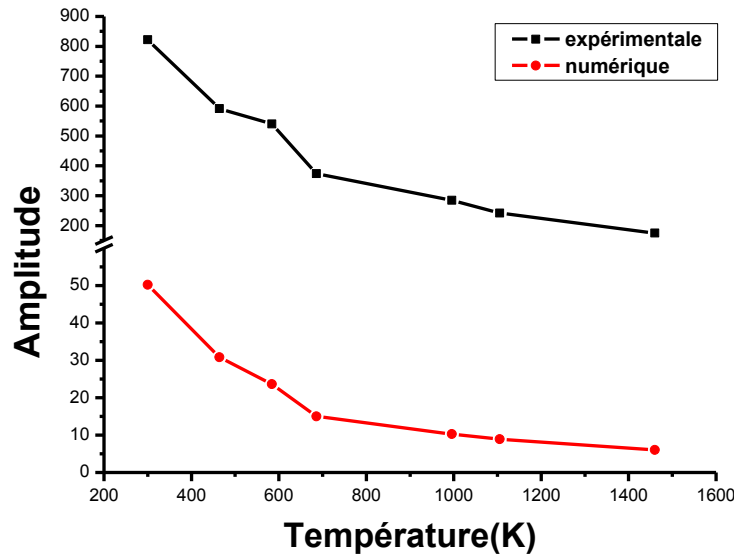




UNIVERSITÉ DE NANTES



Merci pour votre attention



- Diminution des amplitudes et des modes TO , LO avec la température.
- Ecart constant entre les amplitudes (resp. nombres d'onde) expérimentales et celles numériques.
- Même évolution entre expérimental et numérique.




Méthode de calcul de la permittivité diélectrique

Electromagnétisme

Théorie de la réponse linéaire

$$\tilde{\epsilon}_\alpha(\omega) = 1 + \tilde{\chi}_\alpha(\omega)$$


$$\tilde{\chi}_\alpha(\omega) = \frac{\tilde{\chi}_\alpha^s(\omega)}{\epsilon_0 V}$$


$$\tilde{\epsilon}_\alpha(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\chi}_\alpha^s(\omega)}{\epsilon_0 V}$$

formule de Kubo [3]

$$\tilde{\chi}_\alpha^s(t) = -\frac{1}{k_b T} \frac{d}{dt} \langle M_\alpha(0) \cdot M_\alpha(t) \rangle_0$$

$$\tilde{\chi}_\alpha^s(\omega) = \frac{1}{k_b T} * \frac{1}{i\omega} * \int_0^\infty \langle \dot{M}_\alpha(0) \cdot \dot{M}_\alpha(t) \rangle_0 \exp(-i\omega t) dt$$


$$\tilde{\epsilon}_\alpha(\omega) = 1 + \frac{1}{V k_b T \epsilon_0} * \frac{1}{i\omega} * \int_0^\infty \langle \dot{M}_\alpha(0) \cdot \dot{M}_\alpha(t) \rangle_0 \exp(-i\omega t) dt$$

$$\dot{M}_\alpha(t) = \sum_i q_i v_{i\alpha}(t) \quad TFV = \int_0^\infty \langle \dot{M}_\alpha(0) \cdot \dot{M}_\alpha(t) \rangle_0 \exp(-i\omega t) dt$$



[3] R.Kubo, Journal of the Physical Society of Japan, vol.12, No. 6, june 1957

Méthode de calcul de la permittivité diélectrique

Choix de la fonction analytique (comparaison avec le model de Lorentz)

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{\Delta s \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + 2i\beta\omega} = 1 + \frac{1}{V k_b T \epsilon_0} * \frac{1}{i\omega} * TFV \quad TFV \propto \frac{i\omega}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + 2i\beta\omega}$$

TF inverse \rightarrow $\left\langle \dot{M}_\alpha(0) \cdot \dot{M}_\alpha(t) \right\rangle_0 = A \exp(-\beta t) * \left[\cos(t\sqrt{\omega_{TO}^2 - \beta^2}) - \frac{\beta}{\sqrt{\omega_{TO}^2 - \beta^2}} \sin(t\sqrt{\omega_{TO}^2 - \beta^2}) \right]$

