



HAL
open science

Propagation et atténuation du son dans la silice - étude par spectroscopie Brillouin et acoustique picoseconde

Simon Ayrinhac

► **To cite this version:**

Simon Ayrinhac. Propagation et atténuation du son dans la silice - étude par spectroscopie Brillouin et acoustique picoseconde. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT: . tel-00626302

HAL Id: tel-00626302

<https://theses.hal.science/tel-00626302>

Submitted on 25 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
Sciences et Techniques du Languedoc

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux

Ecole Doctorale : Information, Structures et Systèmes (I2S)

Formation Doctorale : Physique de la matière condensée

Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN)

**Propagation et atténuation du son dans la silice –
étude par spectroscopie Brillouin et acoustique
picoseconde**

présentée

par

Simon AYRINHAC

Soutenue le 27 novembre 2008 devant le Jury composé de :

M.	B. Perrin	Directeur de Recherche	Université Paris VII	Rapporteur
M.	A. Polian	Directeur de Recherche	Université Paris VI	Rapporteur
M.	A. Devos	Chargé de Recherche	Université Lille I	Examineur
M.	R. Vacher	Directeur de Recherche	Université Montpellier II	Examineur
M.	B. Rufflé	Professeur	Université Montpellier II	Co-directeur de thèse
Mme	M. Foret	Professeur	Université Montpellier II	Directeur de thèse

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier ma directrice de thèse Marie Foret pour son encadrement sans faille durant ces quatre années de thèse. J'exprime aussi ma gratitude à Benoît Rufflé pour sa disponibilité et sa patience. Je remercie Walter Kob de m'avoir amicalement accueilli au sein du laboratoire. De plus, je tiens à remercier les membres du jury, Bernard Perrin et Alain Polian d'avoir rapporté ce travail, et René Vacher et Arnaud Devos de l'avoir examiné.

J'ai effectué ce travail au sein de l'équipe *physique des verres et spectroscopie*. J'ai pu profiter de l'expérience et de la bonne humeur de Bernard Hehlen, Jacques Pelous, Eric Courtens et René Vacher ainsi que des conseils et des encouragements de mes camarades de bureau Guilhem Simon et Guillaume Guimbretière.

La thèse est l'aboutissement d'un travail personnel, mais c'est aussi le résultat d'un soutien collectif. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont permis la réussite de ce travail : Rémy Violla pour son aide constante sur le spectromètre Brillouin haute résolution, Laurent Podevin pour la minutieuse fabrication des échantillons, Sébastien Clément pour son aide sur les expériences haute pression, sans oublier Jean-Marc Fromental, Guillaume Prévôt, Jérôme Delmas et Rémi Jelinek ; un grand merci à Eric Alibert pour le superbe *gonfleur* qu'il nous a fabriqué.

Pour ma formation aux techniques haute pression, j'ai séjourné avec plaisir à l'Institut de Minéralogie et de Physique de la Matière Condensée (Paris) grâce à Jean-Claude Chervin, Pascal Munsch, Bernard Couzinet, Bernard Canny et Alain Polian. Je souhaite souligner ici l'aide inestimable que m'ont apporté Jean-Claude Chervin et Pascal Munsch.

Ma fructueuse collaboration avec Arnaud Devos, de l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (Lille) est le résultat d'une rencontre aux Journées de la Matière Condensée à Toulouse, initiée par Patrick Emery. Ceux-ci m'ont converti avec enthousiasme aux bienfaits de la technique acoustique picoseconde.

J'ai eu la chance d'effectuer des enseignements pendant ma thèse. J'ai d'abord été vacataire à l'IUT de Sète sous la tutelle de Serge Mora, que je remercie, puis ATER au sein

de l'UM2. Je tiens à remercier Laurent Alvarez qui m'a apporté son aide et ses conseils, ainsi que David Gherson pour sa chaleureuse collaboration.

J'aimerais aussi remercier les personnes que j'ai côtoyé avec plaisir : Norbert Kern (monsieur Erdős 3), Tina, Sahondra, Sylvie et Doris. Durant mes nombreux aller-retours entre les bâtiments 11 et 13, j'ai profité des connaissances et de l'aide matérielle de Christophe Blanc, Raymond Aznar et David Maurin.

Je salue les thésards, post-docs et stagiaires du laboratoire : Antoine Carré, Sébastien Léonard, Djamel El Masri, Masahiko Matsubara, Gaëlle Creff, Anne-Caroline Genix, Heather Harker, Ali Al-Zein, Hieu Tran, Camilo Zamora, Mouna Tatou, Claire Derot, Vincent Testard et Vincent Léon. Je leur souhaite bon courage pour la suite.

La fin de cette thèse marque aussi l'achèvement d'un cycle à l'Université de Montpellier. Je n'oublie pas les enseignants qui ont nourri ma passion pour la physique. Je souhaite saluer mes camarades de licence et de maîtrise, avec qui j'ai gardé d'excellents contacts durant ma thèse : Cédric Pardanaud, Guillaume Vérité, Nicolas Angellier et Sylvain Latcher. Je n'oublie pas les jeudis soirs au Charlie's arrosés par Nico, Bruno et Aline, Émilien, Zinzin et Félix, entre autres, ainsi que les mardis *caliente* au Cargo.

À mes parents Claudine et Michel,

À mon frère Fabien.

Table des matières

Introduction	7
1 Propriétés des verres et atténuation du son	9
1.1 Généralités sur les verres	9
1.1.1 Structure	9
1.1.2 Transition vitreuse	11
1.1.3 Processus de relaxation et fragilité	12
1.2 Comportements anormaux des verres	13
1.2.1 Anomalies élastiques	13
1.2.2 Densification et polyamorphisme	14
1.2.3 Chaleur spécifique	18
1.2.4 Conductivité thermique	20
1.3 Propagation et atténuation du son	23
1.3.1 Anélasticité	23
1.3.2 Les systèmes à deux niveaux	24
1.3.2.1 Les bases du modèle	24
1.3.2.2 Absorption résonante	25
1.3.2.3 Absorption relaxante	27
1.3.3 Relaxations activées thermiquement	27
1.3.4 Anharmonicité	35
1.3.5 Fin des branches acoustiques	38
1.3.5.1 Diffusion Rayleigh par le désordre structural	38
1.3.5.2 Fluctuation des constantes élastiques	38
1.3.5.3 Hybridation avec les vibrations quasi localisées	39
1.3.5.4 Limite de Ioffe-Regel	42
1.3.6 Techniques expérimentales	44
2 Phonons acoustiques étudiés par diffusion Brillouin	45
2.1 Diffusion Brillouin de la lumière	45
2.1.1 Principe physique de la diffusion Brillouin	45
2.1.1.1 Intensité diffusée et fonction de réponse	47

Table des matières

2.1.1.2	Géométrie de diffusion	49
2.1.2	Technique expérimentale de diffusion Brillouin	49
2.1.3	Échantillons	54
2.2	Dispersion et atténuation du son en fonction de la température	56
2.2.1	Étude des modes longitudinaux	56
2.2.1.1	Conditions expérimentales et présentation des résultats	56
2.2.1.2	Analyse et discussion	57
2.2.2	Étude des modes transverses	67
2.2.3	Diffusion quasi-élastique	71
2.3	Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression	75
2.3.1	Aspects techniques liés à la Cellule à Enclumes de Diamant	75
2.3.1.1	Présentation de la Cellule à Enclumes de Diamant	75
2.3.1.2	Conditions expérimentales	76
2.3.1.3	Pic Brillouin du milieu transmetteur de pression	76
2.3.2	Effet de la taille finie des échantillons	77
2.3.3	Présentation des résultats	83
2.3.4	Discussion	87
3	Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde	95
3.1	Introduction	95
3.2	La technique acoustique picoseconde	97
3.2.1	Principe physique	97
3.2.2	Atténuation des hypersons dans la silice	109
3.3	Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique	113
3.3.1	Notre idée	113
3.3.2	Dispositif expérimental	115
3.3.3	Les échantillons	116
3.3.4	Traitement des données	118
3.3.5	Dépendance en fréquence de l'atténuation acoustique	125
3.4	Limitations et perspectives de cette technique	128
	Conclusion générale	131
	A Correction des effets de résonance optique	133
	B La cellule à enclumes de diamant	141
	C Tables de référence	147
	D Diffusion Brillouin de la lumière	149
	E Conjugaisons optiques	155

Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur un verre d'oxyde particulier, la silice. Ce verre, de composition chimique simple, possède les particularités des milieux désordonnés et certaines anomalies élastiques remarquables. Il est par exemple connu depuis les années 50 que la silice « ramollit » quand on la comprime et se densifie de manière permanente à très haute pression. On parle alors de transition amorphe-amorphe pour qualifier le passage d'un état amorphe vers un autre état amorphe. Depuis que ce phénomène a été découvert dans la glace il y a une vingtaine d'années, le « polyamorphisme » connaît un intérêt croissant. Il est admis que ces anomalies prennent leur origine dans l'ordre à moyenne distance (environ cinquante atomes), difficilement accessible expérimentalement. Un effort considérable est actuellement entrepris pour comprendre l'origine microscopique de ces anomalies, tant au niveau expérimental qu'au niveau des simulations (par exemple par le développement de nouveaux potentiels d'interaction).

Dans le premier chapitre, nous présentons les anomalies thermoélastiques de la silice et les différents mécanismes d'atténuation du son. La principale source d'atténuation se trouve dans la présence de défauts structuraux, de nature inconnue, qui sont modélisés par des systèmes à deux états. Ceux-ci passent d'un état à l'autre par effet tunnel ou par activation thermique. Ils expliquent la dépendance à basse température de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique. D'autre part, l'origine physique du plateau dans la conductivité thermique observé à environ 10 K est encore mal comprise. Ce plateau implique un régime de forte atténuation des ondes acoustiques dans la gamme sub-THz, régime qui a déjà été directement observé dans plusieurs verres, mais pas dans la silice. Le plateau semble aussi lié à la présence de modes en excès visibles en spectroscopie vibrationnelle (le *pic de bosons*) et dans la chaleur spécifique. Nous évoquons plusieurs origines physiques possibles.

Dans le deuxième chapitre nous étudions en diffusion Brillouin de la lumière l'atténuation et les variations de vitesse en fonction de la température, de 4 K à 1300 K. Pour cela, nous utilisons un spectromètre Brillouin haute résolution constitué de deux interféromètres Fabry-Pérot plan et sphérique fonctionnant en tandem. À 35 GHz, l'atténuation hypersonique peut être expliquée par plusieurs processus. Les variations de vitesse nous permettent d'isoler l'anomalie élastique qui traduit un durcissement structural. Nous pro-

fitons de cette nouvelle analyse détaillée pour discuter l'atténuation des ondes transverses ainsi que l'origine de la diffusion quasi-élastique de la lumière. Dans une deuxième partie nous étudions la silice sous haute pression jusqu'à 6 GPa. Pour cela nous avons utilisé une cellule à enclumes de diamant à membrane. Le volume échantillon réduit induit un effet de taille finie qui élargit le spectre. Un pic d'atténuation est observé à 2 GPa, en coïncidence avec un minimum dans les vitesses. Nous essayons de comprendre si l'anomalie a une origine dynamique ou structurale.

Dans le troisième chapitre, nous utilisons la technique acoustique picoseconde pour étudier l'atténuation des phonons dans des couches minces de silice à environ 200 GHz. L'intérêt de cette technique pour étudier l'atténuation du son à haute fréquence dans la silice a déjà été montré par Maris et ses collaborateurs. Avec une série d'échantillons de silice d'épaisseurs différentes, nous pouvons mesurer l'atténuation à une fréquence sélectionnée par les propriétés du substrat. Nous explorons ainsi une gamme de fréquences allant de 100 GHz à 250 GHz. Le signal temporel obtenu présente des oscillations Brillouin que nous analysons en détail pour déterminer l'atténuation. La couche transparente induit des effets de résonance optique qui sont traités dans l'annexe A. Nous comparons nos nouvelles mesures d'atténuation aux données de la littérature et aux différents modèles existants.

Dans les annexes B et D nous présentons en détail la cellule à enclumes de diamant et la théorie de la diffusion Brillouin de la lumière. Des tables compilent les mesures d'atténuation et de propagation du son dans la silice utilisées dans ce manuscrit (annexe C). Le spectromètre Brillouin haute résolution que nous utilisons associe des interféromètres de Fabry-Pérot plan et sphérique, et nécessite une conjugaison optique adaptée présentée dans l'annexe E.

Chapitre 1

Propriétés des verres et atténuation du son

1.1 Généralités sur les verres

Dans le langage courant, le mot verre évoque le verre à vitres et de façon générale tout matériau transparent et cassant. Le verre est en fait le matériau issu généralement du refroidissement plus ou moins rapide d'un liquide et se trouvant dans un état hors-équilibre thermodynamique. La structure du verre garde le désordre de la phase liquide. Les matériaux qui ne sont pas obtenus par vitrification mais qui possèdent un désordre topologique sont appelés amorphes, et ce sont évidemment des solides non-cristallins. La variété des matériaux capables de générer un verre est importante : nous citerons les oxydes formateurs de réseau (SiO_2 , GeO_2 , etc) et leurs composés, les polymères (PMMA, polystyrene, etc), les verres métalliques (ZrPd, ZrCu, etc).

1.1.1 Structure

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à un verre d'oxyde, la silice $v\text{-SiO}_2$. L'intérêt pour la silice provient principalement de ses applications technologiques, ainsi que de son apparente simplicité qui semble en faire un verre modèle pour l'étude des systèmes désordonnés. C'est un formateur de réseau, comme $v\text{-B}_2\text{O}_3$ ou $v\text{-GeO}_2$. En ajoutant d'autres oxydes on peut modifier les propriétés du système, comme abaisser la température de vitrification, changer ses propriétés optiques, ou encore parvenir au verre le plus commun, le verre à vitre, ou verre silico-sodo-calcique.

La forme cristalline stable de SiO_2 à pression et température ambiantes est le cristal de quartz. La structure microscopique de la silice est formée de tétraèdres SiO_4 . L'atome de silicium tétravalent central peut se lier à quatre oxygènes et former une unité tétraédrique (figure 1.1). Cette unité structurale, que l'on rencontre aussi dans les polymorphes

Chapitre 1. Propriétés des verres et atténuation du son

du quartz, forme l'ordre à courte distance. Les liaisons ne sont pas strictement covalentes et possèdent un caractère partiellement ionique car les liaisons covalentes seules sont trop directionnelles [1]. Les tétraèdres sont reliés entre eux par les oxygènes (oxygènes pontants) et forment un réseau aléatoire continu en trois dimensions, selon le modèle structural introduit par Zachariasen [2]. L'ordre à moyenne distance (quelques nanomètres) est caractérisé par la distribution angulaire des liaisons Si-O-Si et la taille des anneaux, c'est-à-dire le nombre d'unités reliées entre elles par le plus petit chemin. Sur de plus grandes échelles, le verre et le cristal sont des continums homogènes différenciés par leurs propriétés macroscopiques. Les principales propriétés de la silice sont données dans la table 1.1.

On trouve la silice sous des dénominations commerciales différentes, par exemple Spectrosil, Suprasil, Tetrasil, Herasil, etc. Elle est synthétisée principalement par deux voies, à partir de la fusion de quartz naturel ou à partir de l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium SiCl_4 [3].

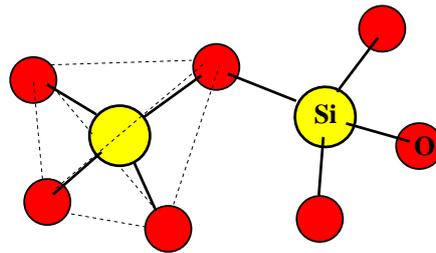


FIGURE 1.1 – *Structure locale de la silice vitreuse : un atome de silicium tétravalent est entouré par quatre atomes d'oxygène. Le tétraèdre ainsi obtenu se lie à d'autres tétraèdres par les oxygènes pontants pour former un réseau aléatoire continu en trois dimensions.*

Masse volumique ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,21
Température de transition vitreuse T_g (K)	1 450
Température de cristallisation T_m (K)	2 000
Distance Si-O (Å)	1,6
Distance O-O (Å)	2,6
Distance Si-Si (Å)	3,2
Angle Si-O-Si (°)	145 ± 12
Angle O-Si-O (°)	110 ± 5

TABLE 1.1 – *Caractéristiques structurales de la silice. Voir par exemple la référence [4].*

1.1. Généralités sur les verres

1.1.2 Transition vitreuse

Le passage de l'état liquide à l'état solide se fait par un refroidissement plus ou moins brutal appelé *trempe*. Celle-ci doit être assez rapide pour éviter la cristallisation à la température de fusion T_m , qui se manifeste par un changement abrupt de volume. Au contraire, le système passe de l'état de liquide surfondu au verre avec une diminution continue du volume, comme illustré dans la figure 1.2. La transition vitreuse est un phénomène cinétique. En effet, le temps de relaxation, c'est-à-dire le temps avec lequel le liquide surfondu atteint l'équilibre thermodynamique, dépend fortement de la température. On définit usuellement la température de transition vitreuse T_g comme la température à laquelle la viscosité du liquide surfondu atteint $10^{12,3}\text{Pa}\cdot\text{s}$, ce qui correspond à un temps de relaxation de l'ordre de la minute. Lors de la trempe, le liquide n'a plus le temps de s'équilibrer et il se fige dans une configuration donnée.

Les propriétés macroscopiques du verre vont donc dépendre de cette vitesse de refroidissement. En première approximation, on peut caractériser cet état par un paramètre unique, la température fictive T_f . Comme le montre la figure 1.2, T_f est définie par exemple comme l'intersection des courbes de variation du volume molaire du liquide surfondu et du verre. De plus, un verre caractérisé par une certaine température fictive et porté à une température différente tend à évoluer au cours du temps pour atteindre l'équilibre, c'est le phénomène de stabilisation. L'intervalle de température dans lequel peut se produire ce phénomène est appelé domaine de transformation. Les propriétés du verre dépendent donc de l'histoire thermique de celui-ci.

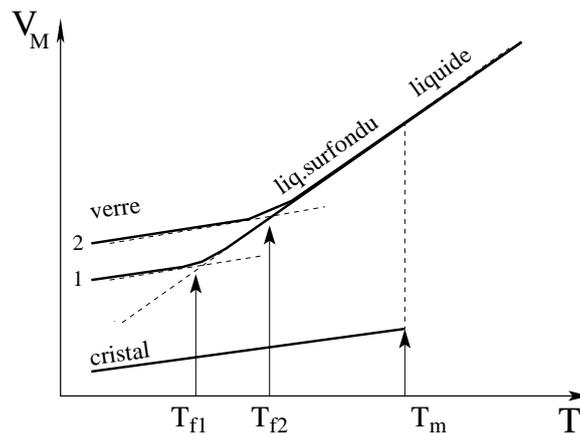


FIGURE 1.2 – Variation du volume molaire en fonction de la température. Le refroidissement plus rapide du liquide surfondu donne un verre avec un volume molaire supérieur (courbe 2) au cas d'un refroidissement plus lent (courbe 1).

1.1.3 Processus de relaxation et fragilité

À l'approche de la transition vitreuse, la variation de la viscosité en fonction de la température est extrême : elle peut augmenter d'environ dix décades pour une centaine de degrés. Pour comparer des liquides très différents, il est utile de définir une échelle réduite de température T_g/T [5]. Le comportement de la viscosité se révèle alors très différent à l'approche de T_g , comme on peut l'observer sur la figure 1.3. On caractérise ce comportement en définissant un coefficient m appelé fragilité, au sens d'Angell [6], qui représente simplement la pente à T_g :

$$m = \left. \frac{d \log \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} . \quad (1.1)$$

Lorsque m est petit le verre est qualifié de *fort*. À l'inverse lorsque m est grand le verre est dit *fragile*. Sur la figure 1.3 on constate que les liquides forts présentent un comportement proche de la loi d'Arrhénius, tandis que les liquides fragiles sont caractérisés par une augmentation beaucoup plus rapide à l'approche de T_g . Le temps de relaxation structurale est proportionnel à la viscosité $\tau = \eta/G_\infty$ où G_∞ est le module de cisaillement à fréquence infinie, c'est-à-dire le module instantané.

La fragilité est corrélée avec d'autres propriétés du matériau. Au niveau microscopique, les verres *forts* (par exemple $v\text{-SiO}_2$) ont une structure ouverte avec des liens covalents ou directionnellement orientés qui empêchent les réarrangements structuraux. Les verres *fragiles*, quant à eux (par exemple l'ortho-terphényl), ont une structure plus compacte, caractérisée par des interactions de Van der Waals ou de Coulomb. Des études récentes montrent de plus que la dynamique du liquide surfondu est hétérogène à l'approche de T_g , c'est-à-dire qu'il existe des régions dans lesquelles les atomes se réarrangent de façon plus ou moins rapide. La compréhension de la dynamique microscopique à l'approche de la transition vitreuse est un des enjeux majeurs de la physique des systèmes désordonnés.

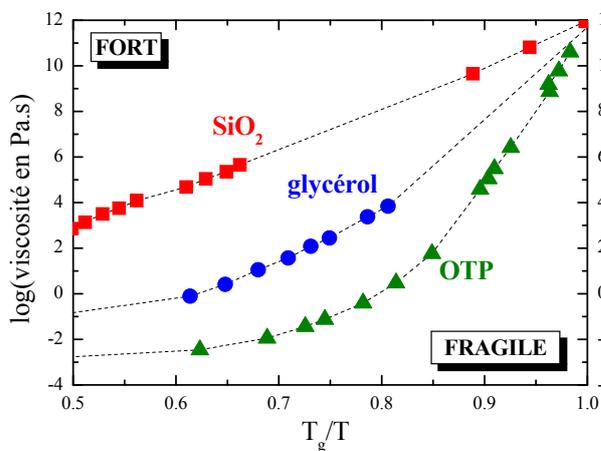


FIGURE 1.3 – Logarithme de la viscosité pour différents systèmes vitrifiables en fonction de la température réduite T_g/T où $T_g = T(\eta = 10^{12,3} \text{ Pa.s})$. Ce graphe montre les différences de ralentissement de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse. Figure adaptée de la référence [7].

1.2 Comportements anormaux des verres

1.2.1 Anomalies élastiques

La silice présente plusieurs anomalies des propriétés élastiques, bien connues mais encore mal comprises. Par exemple, la dilatation thermique volumique $\alpha = (\partial \ln V / \partial T)_P$ évolue avec la température de manière remarquable comme le montre la figure 1.4(a) [8]. Deux observations peuvent être faites : premièrement, le coefficient de dilatation thermique α dans la silice est beaucoup plus faible que dans le quartz, environ d'un facteur vingt à 300 K ; deuxièmement, α présente un minimum négatif à basse température. Une compréhension complète du phénomène requiert la connaissance de la densité d'états vibrationnels $g(\omega)$ mais aussi de savoir comment chaque mode varie avec la pression et dans une moindre part avec la température.

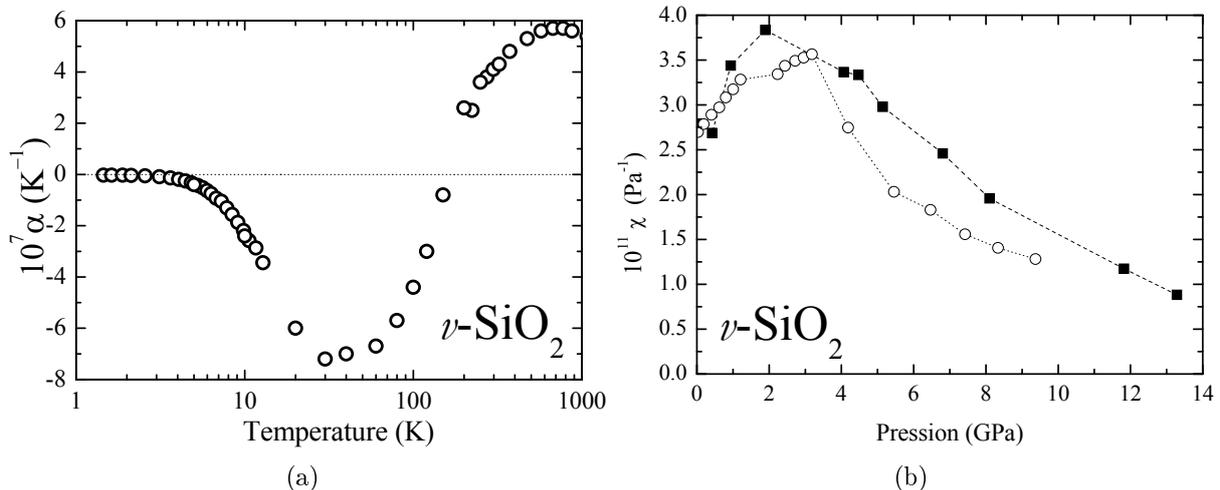


FIGURE 1.4 – (a) Variations du coefficient de dilatation thermique linéaire de la silice en fonction de la température. Compilation des données de Sosman, Kurkjian et White [9, 10]. (b) Variations de la compressibilité en fonction de la pression à température ambiante. Mesures de Bridgman et coll. [11] (ronds blancs) et Schroeder et coll. [12] (carrés noirs).

Pour un matériau « normal », la compressibilité $\chi = (\partial \ln V / \partial P)_T$ diminue lorsque la pression augmente. Dans la silice, au contraire, la compressibilité augmente jusqu'à environ 2 GPa puis diminue, comme on peut le voir sur la figure 1.4(b). Cela signifie de façon surprenante que la structure « ramollit » sous de fortes pressions, avant de retrouver un comportement normal à plus haute pression. La diminution de la vitesse avec la pression est observée dans beaucoup d'autres verres, dont le verre à vitres [13]. De même, lorsque la température augmente, la vitesse des ondes sonores longitudinales diminue jusqu'à une certaine température puis augmente [14]. Comme on peut le voir sur la figure 1.5, ce « durcissement » anormal à haute température est en fait commun aux verres qui

possèdent une unité structurale tétraédrique, tels que GeO_2 , BeF_2 et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ [15]. Le verre de B_2O_3 , dont l'unité structurale est triangulaire, se comporte normalement.

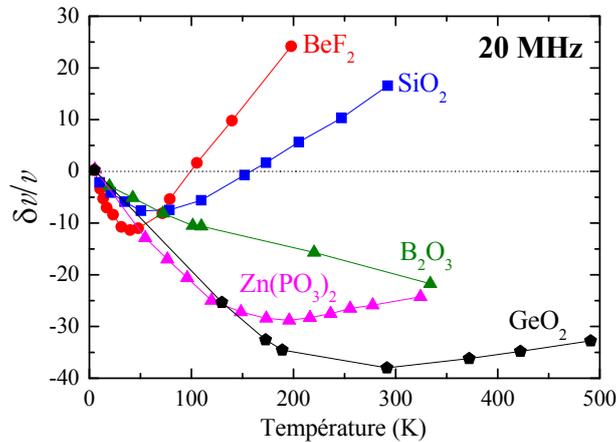


FIGURE 1.5 – Comparaison des variations de vitesse relatives $\delta v/v$ en fonction de la température à une fréquence de 20 MHz pour plusieurs verres. Les verres possédant une unité structurale tétraédrique présentent un minimum anormal [15].

1.2.2 Densification et polyamorphisme

L'étude des matériaux vitreux à haute pression est en plein essor depuis une vingtaine d'années, grâce au développement de techniques qui permettent d'étudier de nombreuses propriétés *in situ*. Les verres soumis à de hautes pressions se comportent de manière étonnante. Tout comme les cristaux possèdent différentes phases stables, phénomène appelé polymorphisme, les verres semblent présenter des états amorphes différents. Par analogie, cette transition amorphe-amorphe est appelée *polyamorphisme*. Par exemple dans la glace amorphe on observe, sous certaines conditions, une transition d'une phase basse densité vers une phase haute densité [16].

La silice densifiée, aussi appelée silice compactée, connue depuis les travaux pionniers de Bridgman [11], est la démonstration du polyamorphisme dans la silice. Lorsque la silice est soumise à une pression hydrostatique supérieure à 10 GPa à température ambiante, elle subit des transformations structurales irréversibles. En effet, une fois revenu à pression ambiante, le verre obtenu n'a plus les mêmes propriétés que le verre de départ. Sa densité est supérieure et ses propriétés macroscopiques sont très différentes. Cette densification permanente représente une fraction résiduelle de la compaction qui est intervenue aux hautes pressions. Cet effet de densification produit par une pression hydrostatique saturée à environ 25 GPa [17]. La masse volumique atteinte est alors proche de celle du quartz α ($2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), soit une densification de près de 20%. À haute température, le processus de

1.2. Comportements anormaux des verres

densification est facilitée. De même, le cisaillement facilite la densification. Une recuisson prolongée permet à la silice densifiée de retourner vers son état initial, ce qui démontre le caractère métastable de cet état.

La pression ne change pas la structure à courte portée car les unités structurales tétraédriques se déforment très peu dans cette gamme de pression [18]. C'est la manière dont ces tétraèdres sont reliés, c'est-à-dire la déformation des angles et la façon dont les tétraèdres s'arrangent les uns par rapport aux autres, qui produit la densification. Celle-ci survient à travers une réduction de l'angle moyen Si-O-Si [19]. L'effet de la densification est important sur l'ordre à moyenne distance, comme en témoigne le facteur de structure mesuré en diffusion de neutrons [20]. La variation de la taille moyenne des anneaux avec la densification n'est pas claire, pour certains elle diminue [21] tandis que pour d'autres elle augmente [22]. À plus haute pression, une autre transformation intervient où le silicium passe d'une coordination tétraédrique à hexaédrique. C'est une transition réversible. À environ 40 GPa le silicium possède ainsi une coordination moyenne hexagonale [18].

D'autre part, lorsque la silice normale subit une recuisson à pression ambiante, on observe une très faible compaction permanente [23]. De façon analogue, à température ambiante et à une haute pression donnée constante, il est bien établi que le volume décroît avec le temps de manière logarithmique (figure 1.6) [24, 25, 26]. Le polyamorphisme ne peut pas être traité comme une transition du premier ordre. À haute température, certains ont proposé que la transformation arrive à travers une transition de phase amorphe-amorphe abrupte du premier ordre [27]. En effet Mukherjee et coll. observent une diminution soudaine du volume de 20% à 680°C et à 3,6 GPa [28]. Au contraire d'autres expériences montrent une diminution continue du volume à haute température et haute pression [29, 30]. La compacité maximale étant obtenue sous forme cristalline, il est possible qu'un amorphe cristallise à hautes pressions. La température favorise la diffusion atomique et donc la transformation du réseau amorphe vers une structure cristalline, comme observé dans Ge, As ou Se à température ambiante [31]. Des auteurs [30, 32] ont proposé des diagrammes P-T pour la silice. El'kin et coll. [32] postulent l'existence d'une transition vers un verre octaédrique du type stishovite, réversible à température ambiante.

Plusieurs faits expérimentaux semblent montrer que les verres gardent des réminiscences des polymorphismes de leur contreparties cristallines. Ainsi, dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$, Nicholas et coll. [33] observent une augmentation progressive de la vitesse lors d'une compression hydrostatique puis une décroissance abrupte à la décompression à 2 GPa. Ils interprètent cette hystérésis comme le passage de la structure locale du α -borate trigonal au β -borate tétraédrique car dans le cristal le passage entre ces deux polymorphes intervient justement à 2 GPa.

Le diagramme de phase du quartz cristallin est dessiné dans la figure 1.7. Celui-ci est

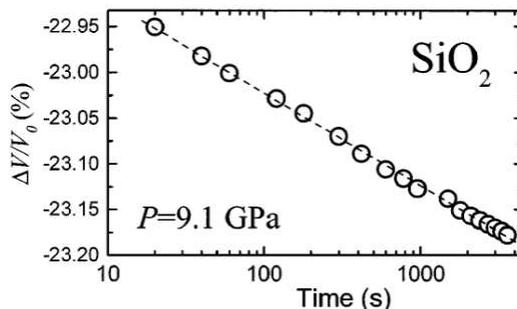


FIGURE 1.6 – Variations relatives du volume de la silice soumise à une pression hydrostatique de 9,1 GPa en fonction du temps à température ambiante, d’après Tsiok et coll. [26], montrant une relaxation irréversible dépendant du temps produisant la densification.

particulièrement riche si l’on considère aussi le nombre important de formes métastables qui existent. D’après ce diagramme, nous pouvons faire plusieurs constatations pour la silice :

- Une variation brutale du coefficient photoélastique de Pockels p_{12} est observée à 800 K [34] et peut être associée à la transition du quartz α au quartz β qui survient à 846 K. De même un changement de pente est observé dans la compressibilité en fonction de la température à environ 900 K [35]¹.
- Le maximum de la compressibilité survient à 2 GPa à température ambiante, qui est la pression à laquelle s’extrapole la transition du α -quartz vers la coésite. La frontière entre ces deux polymorphes du quartz a fait l’objet de nombreuses investigations et, à haute température, de 600 K à 1 500 K, il a été établi que [37] $P(\text{GPa}) = 1,76 + 0,001 T(\text{K})$. L’extrapolation à température ambiante donne une pression de 2 GPa.

Ces constatations ne constituent pas une règle puisque rien de particulier n’est observé autour de 1146 K à la transition entre le quartz β et la tridymite.

Pour conclure, le comportement élasto-plastique de la silice, et des verres en général, reste encore mal compris. Il reste par exemple à établir une loi de comportement mécanique qui revêt une importance cruciale pour la compréhension des mécanismes d’endommagement (rayure, plastification, fatigue, rupture, etc). L’étude du comportement mécanique des verres en fonction de la température et de la pression, ainsi que l’influence de l’histoire mécanique et thermique, devrait permettre d’apporter une contribution significative dans ce domaine.

1. Au contraire, Kroll et coll. [36] n’observent pas d’anomalie de comportement en-dessous de T_g .

1.2. Comportements anormaux des verres

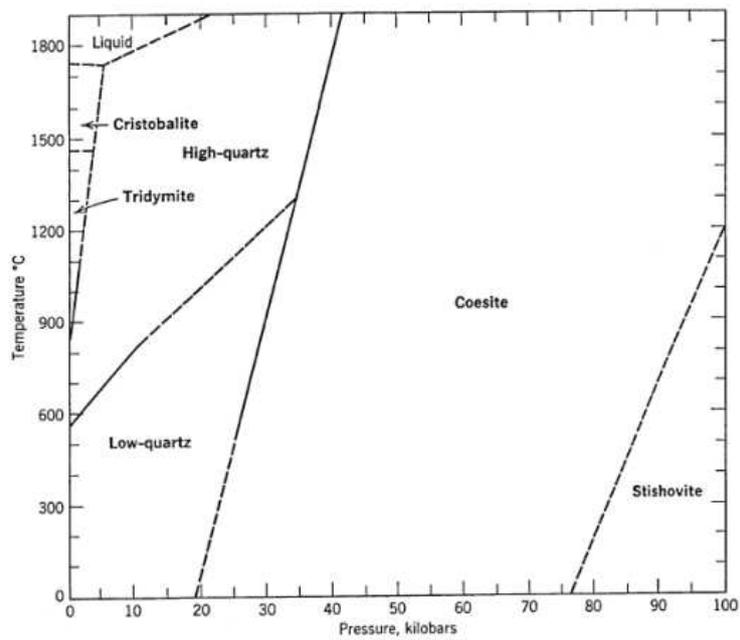


FIGURE 1.7 – *Diagramme de phase de la silice cristalline [38].*

1.2.3 Chaleur spécifique

Dans la théorie de Debye [39], un solide est assimilé à un gaz de phonons à l'équilibre thermique. Rappelons, que dans cette théorie, seuls interviennent les modes acoustiques qui obéissent à une relation de dispersion linéaire $\omega_j = v_j k$, où j est la polarisation du mode possédant une vitesse v_j . Dans un cristal cubique, on définit la vitesse de Debye v_D qui prend en compte une branche acoustique longitudinale et deux branches acoustiques transverses dégénérées

$$\frac{3}{v_D^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}, \quad (1.2)$$

ce qui implique une densité d'états

$$g(\omega) = \frac{\overline{M}}{2\pi^2 v_D^3 \rho N_A} \omega^2 \quad (1.3)$$

où \overline{M} est la masse moyenne d'un atome, N_A le nombre d'Avogadro et ρ la densité. On ne prend en compte que les modes dont la fréquence est inférieure à une fréquence de coupure ω_D telle que la densité d'états soit $g(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$. On en déduit la température de Debye $\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D$ avec $x_D = \frac{\Theta_D}{T}$. Avec N le nombre de mailles élémentaires de l'échantillon, la chaleur spécifique pour un solide s'écrit alors

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (1.4)$$

À basse température, soit pour $\Theta_D > 20 T$, l'expression (1.4) se simplifie en

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (1.5)$$

Ainsi dans un cristal diélectrique la chaleur spécifique à basse température suit une loi en T^3 . Pour les verres, il est équivalent de parler de la chaleur spécifique à volume ou pression constant car la différence entre les deux est négligeable.

Dépendance linéaire de la chaleur spécifique à basse température

À très basse température, les phonons acoustiques de grande longueur d'onde voient le solide comme un continuum élastique. Nous attendons donc une dépendance en T^3 dans les cristaux et dans les verres. Au lieu de cela, la chaleur spécifique observée dans les verres est plus élevée que le niveau du modèle de Debye et obéit à une relation linéaire avec la température $C_v \propto T$. Cette anomalie a été expliquée avec succès par le modèle des systèmes tunnels à deux niveaux, qui postule l'existence de défauts structuraux créés

1.2. Comportements anormaux des verres

par le désordre qui peuvent passer d'une configuration à une autre par effet tunnel. La figure 1.8 présente C_v/T^3 pour le cristal de quartz, la silice et la silice densifiée. La chaleur spécifique totale peut s'écrire $C_v = aT + (b_D + \Delta b)T^3 + dT^5$ où le terme en T donne la contribution des systèmes tunnels. Le terme en T^3 donne l'écart Δb par rapport à la valeur de Debye b_D calculée avec la température de Debye du verre. Le terme en T^5 permet d'ajuster le côté basse température de la bosse aux environs de 10 K. Les valeurs des constantes a , b_D , Δb et d pour la silice peuvent être trouvées dans la référence [40].

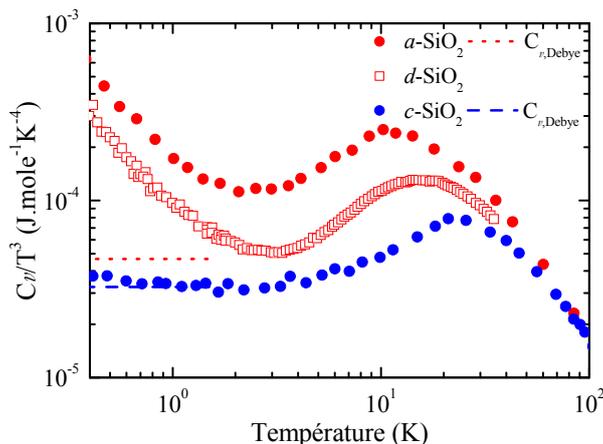


FIGURE 1.8 – Chaleur spécifique en fonction de la température dans le cristal de quartz [41], dans la silice [41] et dans la silice densifiée [40]. Les chaleurs spécifiques calculées avec le modèle de Debye sont montrées par des pointillés courts dans le cas de la silice et des pointillés longs pour le quartz.

Le pic de bosons

Dans le cristal, la bosse située vers 20 K (figure 1.8) est due à la courbure des branches acoustiques en bord de zone de Brillouin. Il en est de même pour la bosse située vers 10 K dans le verre. En-dessous de cette température, la différence entre la chaleur spécifique mesurée et le niveau de Debye témoigne de la présence d'un excès de modes possédant une fréquence de l'ordre du THz. En effet, dans l'approximation du phonon dominant la chaleur est transportée par les phonons acoustiques qui contribuent le plus à cette température, soit les phonons pour lesquels $dC_v/d\omega$ est un maximum. Cela survient lorsque la fonction dans l'intégrale de Debye (formule 1.4) atteint un maximum, soit pour $\omega_{dom} = k_B T x_{max}/\hbar$ où $x_{max} \approx 3,83$. La fréquence du phonon dominant est linéaire avec la température et on trouve que $\omega_{dom} = 5,014 \times 10^{11} T \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour chaque température il est donc possible de connaître la fréquence du mode acoustique dominant. Ces modes en excès possèdent une fréquence de l'ordre du THz et il sont visibles dans la densité d'états

vibrationnels sous la forme de ce que l'on appelle le *pic de bosons*.

Dans les verres, la densité d'états $g(\omega)$ excède donc la prédiction du modèle de Debye caractérisant un milieu continu homogène isotrope donné par la formule 1.3. Cet excès de modes apparaît dans le spectre Raman basse fréquences sous la forme d'un pic large situé vers 35 cm^{-1} , soit environ 1 THz (figure 1.9). Lorsqu'on dessine $g(\omega)/\omega^2$, le pic de bosons apparaît comme une bosse au-dessus du niveau de Debye $g_D(\omega)/\omega^2$. Son intensité en fonction de la température suit la loi de Bose, c'est pour cela qu'il a été appelé pic de bosons [42]. Il a été vu pour la première fois par Krishnan en 1953 [43]. Il est visible en diffusion de neutrons [44, 45], absorption infrarouge [46, 47], en diffusion Raman [46], hyper-Raman [48] et rayons X. La nature exacte des modes qui le constituent est encore sujette à débat. Par exemple, le pic de bosons mesuré en spectroscopie hyper-Raman dans la silice a été attribué principalement à des mouvements de libration d'unités rigides mettant en jeu plusieurs tétraèdres [48].

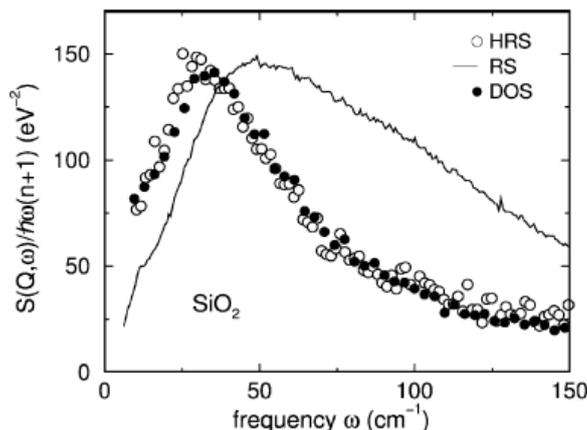


FIGURE 1.9 – Intensité réduite, proportionnelle à $g(\omega)/\omega^2$, en fonction de la fréquence, montrant le pic de bosons dans la silice mesuré en spectroscopie Raman (RS), hyper-Raman (HRS) et par diffusion de neutrons (DOS) [48].

1.2.4 Conductivité thermique

La théorie cinétique des gaz permet de décrire la conductivité thermique des solides diélectriques. Si tous les processus obéissent à un temps de relaxation moyen τ_{th}

$$K = \frac{1}{3}C_v\ell = \frac{1}{3}C_vv^2\tau_{th} \quad (1.6)$$

où C_v est la chaleur spécifique à volume constant, v la vitesse des ondes acoustiques, ℓ le libre parcours moyen et τ_{th} le temps moyen entre deux collisions, c'est-à-dire le temps de

1.2. Comportements anormaux des verres

vie moyen d'un phonon thermique. De manière plus rigoureuse, dans un solide de Debye, la conductivité thermique s'exprime en fonction de la chaleur spécifique C_j de chaque mode de polarisation j comme

$$K(T) = \frac{1}{3} \sum_j \int_0^{\omega_D} C_j(\omega, T) v_j(\omega, T) \ell_j(\omega, T) d\omega. \quad (1.7)$$

Dans un cristal, le libre parcours moyen des phonons devient comparable à la taille de l'échantillon aux très basses températures. La conductivité $K(T)$ est alors dominée par le comportement en T^3 de la chaleur spécifique comme le montre la figure 1.10. Aux hautes températures, $K(T)$ est par contre dominée par le comportement en $1/T$ de τ_{th} car les interactions anharmoniques entre phonons limitent le libre parcours moyen.

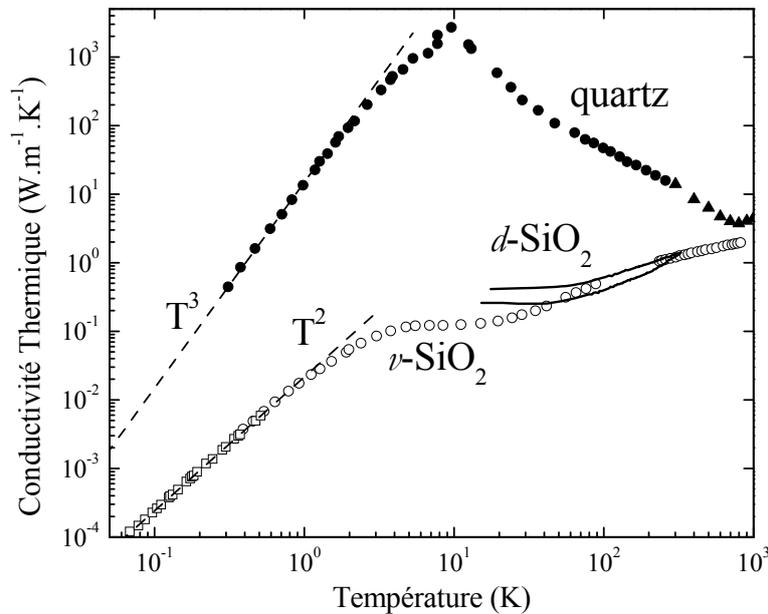


FIGURE 1.10 – Conductivité thermique en fonction de la température, pour la silice (ronds blancs [41], carrés blancs [49]), pour le quartz (ronds noirs [41], triangles noirs [50]) et pour la silice densifiée (lignes continues [51]). Remarquons le plateau de la silice vers 10 K et de la silice densifiée vers 20 K, ainsi que la dépendance en température de la conductivité lorsque $K(T \rightarrow 0)$.

Dans un verre, la conductivité thermique possède un comportement très différent. Non seulement $K(T)$ est plus faible et décroît continûment avec la température, mais il existe de plus un plateau situé vers 10 K. C'est une caractéristique universelle des verres mesurée pour la première fois par Berman [52] et popularisée par Zeller et Pohl [41]. L'amplitude de ce plateau pour des matériaux amorphes de compositions chimiques très différentes est

Chapitre 1. Propriétés des verres et atténuation du son

contenue dans une décade [53] ce qui démontre l'universalité de ce comportement (voir figure 1.11(a)).

Ce plateau semble indiquer que les phonons qui transportent la chaleur ne se propagent plus. Il doit donc exister un mécanisme de forte atténuation des phonons acoustiques qui les empêche de se propager. L'origine de ce plateau est très discutée depuis une trentaine d'années, et nous présentons dans la section 1.3.5 plusieurs explications envisagées. Dans l'approximation du phonon dominant, il est possible d'extraire le libre parcours moyen des phonons acoustiques de la formule 1.7. On peut en déduire que l'existence d'un plateau implique que le libre parcours moyen varie au moins comme $\ell \propto \Omega^\alpha$, où $\alpha \approx -4$, comme le montre la figure 1.11(b).

En-dessous du plateau, la conductivité thermique des verres est proportionnelle à T^2 . Ce comportement est associé à la dépendance linéaire de la chaleur spécifique avec la température, et à l'existence de systèmes tunnels à deux niveaux. Au-dessus du plateau, la conductivité est proportionnelle à T [54] (l'origine de ce comportement est encore mal comprise), puis augmente jusqu'à $K(T \rightarrow \infty) = \frac{1}{3}C_v v \ell$ conformément à la théorie cinétique des gaz.

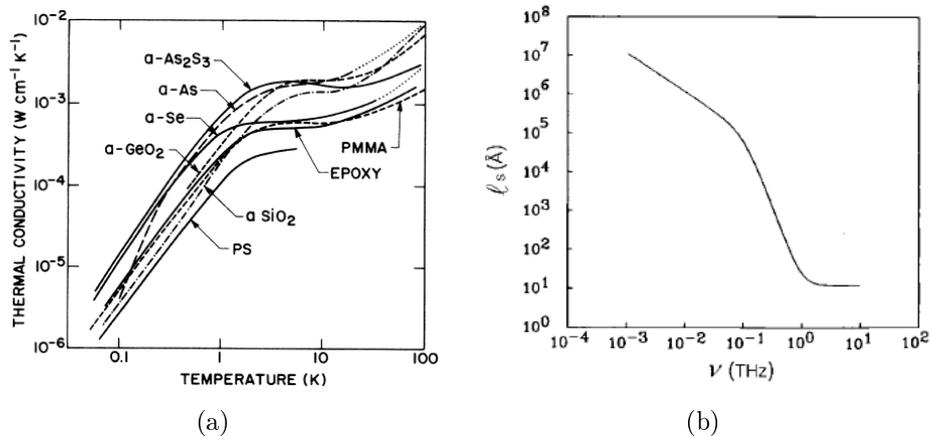


FIGURE 1.11 – (a) Conductivité thermique de plusieurs matériaux amorphes en fonction de la température et (b) libre parcours moyen dans la silice en fonction de la fréquence, d'après [55].

1.3 Propagation et atténuation du son

1.3.1 Anélasticité

Dans un verre, à une température inférieure à T_g , l'atténuation est produite par de nombreux mécanismes microscopiques ; le comportement d'un tel solide soumis à une faible perturbation est considéré comme anélastique car l'équilibre met un certain temps pour s'établir [56]. Pour $t = 0$, lorsqu'une contrainte est appliquée, la déformation est minimale et nous avons le module M^U instantané, ou non-relaxé. Pour $t > 0$, à contrainte constante, la déformation augmente et le module tend vers le module relaxé M^R avec un temps caractéristique.

Dans les essais dynamiques, équivalents à la propagation d'une onde acoustique, la contrainte varie harmoniquement avec une fréquence Ω . Dans ce cas, le module ne va être ni M^U ni M^R mais va posséder une valeur intermédiaire dépendante de la fréquence. Les modules M^R et M^U représentent les limites de $M(\Omega)$ de sorte que $M^U = M(\infty)$ et $M^R = M(0)$. Au cours d'un cycle, une partie de l'énergie est transformée en chaleur. Le module comporte une partie conservative et dissipative qui peut s'écrire de la manière suivante : $M(\Omega) = M_1(\Omega) + iM_2(\Omega)$. On définit le facteur de qualité $Q = M_1(\Omega)/M_2(\Omega)$, son inverse Q^{-1} est appelé le frottement interne. Pour un frottement interne faible, on montre que la partie réelle est associée avec la vitesse $v_M(\Omega)$ du mode à travers la densité ρ par $v_M \simeq \sqrt{M_1/\rho}$. Avec la même condition, on montre aussi que Q^{-1} dépend de la fréquence du pic de résonance $\Omega/2\pi$ et de sa pleine largeur $\Gamma/2\pi$ par $Q^{-1} = \Gamma/\Omega$. La largeur est par exemple mesurable directement dans une expérience de diffusion Brillouin de la lumière. On en déduit le coefficient d'atténuation en énergie² : $\alpha_M \simeq \Omega Q^{-1}/v_M$, qui est aussi égal à l'inverse du libre parcours moyen ℓ de l'onde en énergie.

Les parties réelles et imaginaires d'une fonction réponse M sont dépendantes l'une de l'autre par la transformée de Hilbert. Elles obéissent donc aux relations de Kramers-Kronig

$$M_1(\Omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{x M_2(x)}{x^2 - \Omega^2} dx, \quad (1.8)$$

$$M_2(\Omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega M_1(x)}{x^2 - \Omega^2} dx \quad (1.9)$$

où P désigne la valeur principale de Cauchy. La connaissance de l'une ou l'autre partie suffit à connaître la totalité de M . La dispersion de $v(\Omega, T)$ étant généralement faible, on préfère définir les variations relatives de vitesse comme

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{v(\Omega, T) - v_0}{v_0} \quad (1.10)$$

2. Ce coefficient est souvent exprimé en $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ et doit être multiplié par le facteur $10 \ln 10$ pour être converti en m^{-1} .

où v_0 est la vitesse de référence prise à la température la plus basse possible. À la condition, toujours vérifiée ici, que $Q^{-1} \ll 1$, l'atténuation Q^{-1} et les variations relatives de vitesse $\delta v/v$ sont donc reliées par

$$-2 \frac{\delta v}{v} = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Q^{-1}(x, T)}{x - \Omega} dx . \quad (1.11)$$

Cette relation requiert strictement que $\delta v = v - v_\infty$ où v_∞ est la vitesse non-relaxée, mais nous verrons dans la suite que cette vitesse non-relaxée dépend de la température.

Un processus d'atténuation engendre donc des variations dans la vitesse. Pour des processus d'atténuation indépendants notés i , nous pouvons appliquer la règle de Mathiessen sur les frottements internes et écrire que $Q_{total}^{-1} = \sum_i Q_i^{-1}$. La même règle s'applique pour les variations relatives de vitesse. Nous allons maintenant évoquer les principales sources d'atténuation du son dans la silice : les systèmes à deux niveaux relaxants et résonants, les relaxations activées thermiquement, l'anharmonicité et, enfin, le mécanisme de forte atténuation dominant dans la gamme sub-THZ à l'origine du plateau à basse température dans la conductivité thermique.

1.3.2 Les systèmes à deux niveaux

Le modèle largement admis pour expliquer les anomalies relevées par Zeller et Pohl [41] est le « modèle tunnel standard » qui a été introduit indépendamment par Anderson, Halperin, Varma [57] et Phillips [58]. Par analogie avec les défauts présents dans les cristaux sous forme d'impuretés, on suppose qu'il existe dans les verres une population de défauts structuraux induite par le désordre. Ce sont des atomes ou des groupes d'atomes qui passent d'une position à une autre dans le réseau vitreux. Ils peuvent être modélisés par un double puits de potentiel asymétrique. Aucune hypothèse sur la nature de ces systèmes n'a besoin d'être faite. Nous donnons à la page 34 plusieurs origines microscopiques possibles.

1.3.2.1 Les bases du modèle

Le paysage énergétique d'un défaut peut être décrit par un double puits de potentiel asymétrique. Deux potentiels harmoniques sont séparés par une barrière d'une hauteur V et sont caractérisés par une asymétrie Δ (figure 1.12). Cette asymétrie est produite par la différence d'environnement entre les deux puits. Soit x une coordonnée configurationnelle et x_0 la position d'un puits, on peut faire l'approximation harmonique $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_0)^2$. On résout l'équation stationnaire de Schrödinger pour la somme des deux états fondamentaux. L'Hamiltonien total en fonction des matrices de Pauli σ_x et σ_z s'exprime comme

1.3. Propagation et atténuation du son

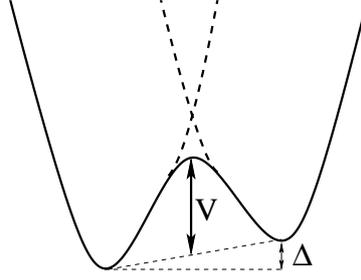


FIGURE 1.12 – Double puits de potentiel caractérisé par une barrière V et une asymétrie Δ .

$$H = \frac{1}{2} (\Delta_0 \sigma_x + \Delta \sigma_z) \quad (1.12)$$

où Δ_0 est le terme amené par le mouvement des atomes. Par diagonalisation on trouve la différence d'énergie E

$$E = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2}. \quad (1.13)$$

On peut exprimer Δ_0 en fonction du paramètre tunnel λ en utilisant l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB)

$$\Delta_0 = \hbar \Omega \sqrt{\sigma/\pi} e^{-\sigma} \text{ avec } \sigma = \sqrt{2mV_0}/\hbar \quad (1.14)$$

où Ω est la fréquence angulaire des oscillations dans un seul puits et m est la masse de l'entité affectée par l'effet tunnel.

1.3.2.2 Absorption résonante

Cette source d'atténuation n'apparaît qu'à très basse température, elle domine à 1 K et devient négligeable au-dessus de 5 K. L'interaction entre une onde acoustique et un système à deux niveaux (TLS) provoque l'absorption résonante ou l'émission d'un seul phonon thermique [57, 59]. Lorsque l'intensité acoustique augmente, les différents niveaux sont peuplés et le mécanisme d'atténuation n'agit plus (effet de saturation) : c'est une preuve directe de l'existence des TLS [60, 61, 8]. Dans le cas de mesures sur des phonons thermiques, où les intensités acoustiques sont faibles [62], le frottement interne s'écrit

$$Q_{TLS,res}^{-1} = \pi C_j \tanh \left(\frac{\hbar \Omega}{2k_B T} \right). \quad (1.15)$$

où Ω est la fréquence angulaire du phonon absorbé. La constante C_j est appelée « force tunnel » ou constante « macroscopique » telle que $C_j \equiv n_0 \gamma_j^2 / \rho v_j^2$ où n_0 est la densité d'états constante aux petites énergies, γ_j le potentiel de déformation entre les TLS et une onde de polarisation j se propageant à une vitesse v_j et ρ la densité.

	Fréquence	Polarisation j	$n_0\gamma_j^2$ ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Golding (1976) [63]	534 MHz	T	$0,63 \times 10^7$
Golding (1976) [63]	592 MHz	L	$1,4 \times 10^7$
Hunklinger (1977) [64]	1 GHz	L	$2,6 \times 10^7$
Vacher (1980) [62]	35 GHz	L	$2,6 \times 10^7$

FIGURE 1.13 – Synthèse des valeurs de $n_0\gamma_j^2$ trouvées dans la littérature pour les processus résonants dans la silice.

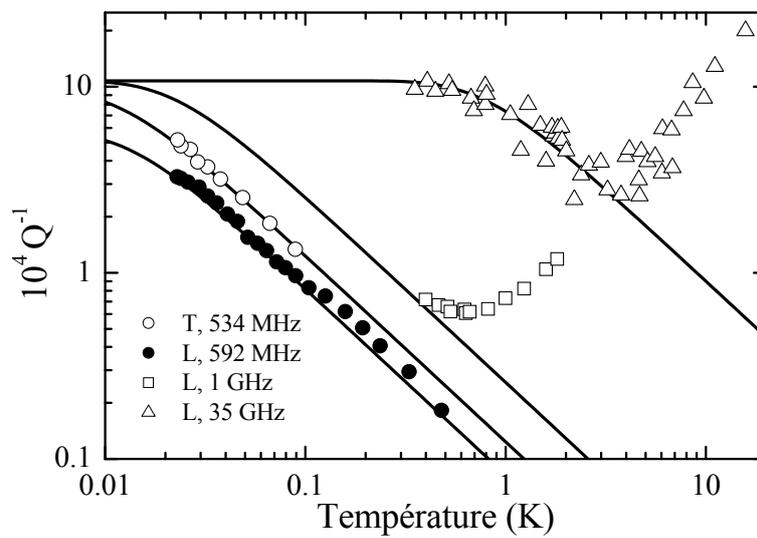


FIGURE 1.14 – Frottement interne en fonction de la température produit par les systèmes à deux niveaux résonants, pour plusieurs fréquences et polarisations. Les lignes continues ont été obtenues avec différentes valeurs de la constante $n_0\gamma_j^2$ (voir tableau 1.13).

1.3. Propagation et atténuation du son

1.3.2.3 Absorption relaxante

Cette contribution à l'atténuation est dominante, entre environ 1 K et 5 K. L'équilibre thermique des TLS est perturbé par l'onde acoustique. Le retour à l'équilibre se traduit par une absorption ou une émission de phonons [59]. En général ce cas est résolu numériquement mais pour les cas limites $\Omega\tau \gg 1$ ou $\Omega\tau \ll 1$ il est possible de résoudre analytiquement les équations du modèle. À très basse température $Q_{TLS,rel}^{-1} \propto C_j T^3 / \Omega$. Aux environs de 1 K, l'atténuation est indépendante de la température : $Q_{TLS,rel}^{-1} = \frac{\pi}{2} C_j$. Cela se traduit par un plateau dans l'atténuation, comme illustré dans la figure 1.15. Nous pouvons en déduire que pour la silice $C_j = 2,8 \times 10^{-4}$. L'amplitude et la position en température du plateau évoluent sensiblement avec la fréquence [65]. À plus haute température les calculs de Rau et coll. [66] donnent $Q_{TLS,rel}^{-1} \propto T^{-1}$. Dans la gamme du GHz, le plateau devient un épaulement [67] du pic d'atténuation produit par les relaxations activées thermiquement.

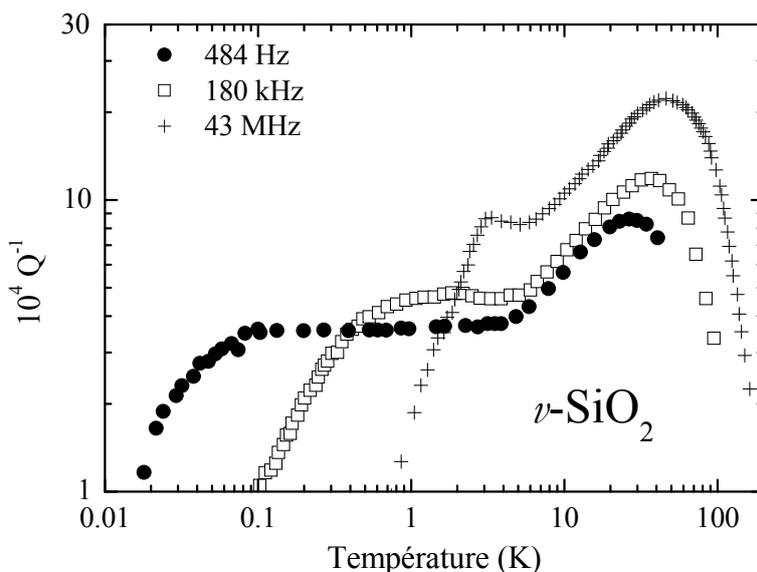


FIGURE 1.15 – *Frottement interne en fonction de la température montrant un plateau à environ 1 K produit par les systèmes à deux niveaux relaxants. Évolution du plateau avec la fréquence pour 484 Hz [68], 180 kHz [69] et 43 MHz [70]. Le maximum d'atténuation à environ 50 K est produit par les relaxations activées thermiquement.*

1.3.3 Relaxations activées thermiquement

Les prémices du modèle des relaxations activées thermiquement (*thermally activated relaxations* - TAR) ont été données par Anderson et Bömmel en 1955 [71]. Lorsque la température augmente, les défauts surmontent la barrière de potentiel par activation

Chapitre 1. Propriétés des verres et atténuation du son

thermique. Il survient un couplage entre ces relaxations et les ondes acoustiques, provoquant une atténuation supplémentaire [72] et l'apparition d'un pic caractéristique aux fréquences ultrasonores et à basse température. La question de savoir si les défauts qui produisent les TLS sont aussi à l'origine des TAR, et dans quelles proportions, n'est pas tranchée.

(1) Présentation du modèle

Les défauts sont également représentés par un double puits de potentiel asymétrique (figure 1.12). Dans un système désordonné les hauteurs de barrière V et les asymétries Δ sont aléatoirement distribuées. Le passage d'un puits à l'autre prends de l'énergie à l'onde acoustique, qui s'atténue. Le potentiel de déformation γ_j lie l'asymétrie Δ à la déformation e produite par l'onde acoustique de polarisation $j = l, t$ et de fréquence angulaire Ω

$$\gamma_j = \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta}{\partial e}. \quad (1.16)$$

Par souci de simplicité, la nature tensorielle du paramètre de couplage a été négligée. La contribution relaxationnelle au frottement interne s'écrit

$$Q_{TAR}^{-1} = \frac{\gamma_j^2}{\rho v_j^2 k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta \int_0^{\infty} dV P(\Delta, V) \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\Delta}{2k_B T} \right) \frac{\Omega \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2} \quad (1.17)$$

où ρ est la densité du matériau, v_j la vitesse de l'onde acoustique de polarisation j et T la température. Les variations relatives de vitesse associées par la relation de Kramers-Kronig sont

$$\left(\frac{\delta v}{v} \right)_{TAR} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma_j^2}{\rho v_j^2 k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta \int_0^{\infty} dV P(\Delta, V) \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\Delta}{2k_B T} \right) \frac{1}{1 + \Omega^2 \tau^2}. \quad (1.18)$$

Le temps de relaxation τ dépend de τ_0 , temps d'essai lié à la fréquence de vibration d'une particule dans un puits de potentiel simple [72], et de la hauteur de barrière V

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{V}{k_B T} \right) \operatorname{sech} \left(\frac{\Delta}{2T} \right). \quad (1.19)$$

Cette relation peut être simplifiée si on suppose que $\Delta < V$ et on retrouve la loi d'Arrhénius

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{V}{k_B T} \right). \quad (1.20)$$

La clef de ce modèle réside dans le choix d'une distribution raisonnable $P(\Delta, V)$ des barrières V et des asymétries Δ . On suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre les deux, soit $P(\Delta, V) = f(\Delta)g(V)$. Pour obtenir un maximum dans l'atténuation, une limite

1.3. Propagation et atténuation du son

haute V_0 de la fonction de distribution des barrières doit exister. Une distribution $g(V)$ gaussienne caractérisée par V_0 est en général utilisée. Un raffinement de ce modèle est apporté par Keil et coll. [69] qui trouvent que $g(V) \propto V^{-\zeta}$, lorsque $V \rightarrow 0$. Dans le cas de la silice ils trouvent $\zeta = -0,27$. Cette valeur a récemment été confortée par un ajustement effectué sur plusieurs mesures donnant $\zeta = 0,28 \pm 0,03$ [73]. La distribution des barrières est donc

$$g(V) = \frac{N_g}{V_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\zeta} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{V^2}{V_0^2} \right). \quad (1.21)$$

La constante N_g est choisie pour que l'intégrale de $g(V)$ soit normalisée à l'unité

$$N_g^{-1} = \int_0^\infty x^{-\zeta} \exp(-x^2/2) dx = \Gamma(1 - \zeta) U(1/2 - \zeta, 0) \quad (1.22)$$

où $U(a, 0)$ est la fonction cylindre parabolique [74]. Pour la distribution des asymétries $f(\Delta)$ nous utilisons une fonction gaussienne. Cette forme de distribution a été déjà employée par Bonnet [75] avec succès pour décrire l'atténuation sur une large gamme de fréquences et de températures. Le nombre total de défauts N est égal à $f_0 V_0$:

$$N = \int_{-\infty}^\infty d\Delta \int_0^\infty dV P(\Delta, V) = f_0 V_0. \quad (1.23)$$

Soit Δ_c la coupure de la distribution des asymétries. Celle-ci s'écrit

$$f(\Delta) = N_f f_0 \exp \left(-\frac{\Delta^2}{2\Delta_c^2} \right) \quad (1.24)$$

où N_f est la constante de normalisation définie avec $\delta \equiv V_0/\Delta_c$ et $x = \Delta/V_0$

$$N_f^{-1} = \int_{-\infty}^\infty \exp \left(-\frac{\delta^2 x^2}{2} \right) dx = \frac{\sqrt{2\pi}}{\delta}. \quad (1.25)$$

Tous ces facteurs sont introduits dans les équations 1.17 et 1.18. En définissant la constante sans dimension

$$C \equiv \frac{\gamma^2 f_0 N_g}{\rho v^2} \quad (1.26)$$

et $\Phi(z)$ la fonction erreur usuelle, nous pouvons écrire finalement

$$Q_{TAR}^{-1} = C \Phi \left(\frac{\sqrt{2T}}{\Delta_c} \right) \frac{1}{T} \int_0^\infty \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\zeta} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{V^2}{V_0^2} \right) \frac{\Omega \tau_0 \exp(V/T)}{1 + \Omega^2 \tau_0^2 \exp(2V/T)} dV \quad (1.27)$$

$$\left(\frac{\delta v}{v} \right)_{TAR} = -\frac{1}{2} C \Phi \left(\frac{\sqrt{2T}}{\Delta_c} \right) \frac{1}{T} \int_0^\infty \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\zeta} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{V^2}{V_0^2} \right) \frac{1}{1 + \Omega^2 \tau_0^2 \exp(2V/T)} dV \quad (1.28)$$

(2) Analyse des données de la littérature

On trouve dans la littérature des années soixante dix un très grand nombre de données d'atténuation acoustique dans une large gamme de fréquence s'étendant du son aux ultrasons. La figure 1.16(a) montre une sélection de résultats illustrant les variations du frottement interne en fonction de la température sur environ quatre ordres de grandeur en fréquence dans la silice. On observe un pic d'atténuation au voisinage de 50 K, variable suivant la fréquence d'étude. On vérifie facilement que la position de ce pic évolue suivant une loi d'Arrhénius

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{V_0}{k_B T_{max}}\right) \quad (1.29)$$

où $\tau = \Omega^{-1}$ est le temps de relaxation dominant associé au pic et T_{max} la position en température du sommet. La dépendance en fréquence de l'atténuation acoustique implique, du fait des relations de Kramers-Kronig, une dépendance en fréquence de la vitesse qui est illustrée dans la figure 1.16(b) pour la même gamme de fréquence. Au maximum d'atténuation est associé un minimum de la vitesse dont l'amplitude varie avec Ω . Les pics d'atténuation et les variations de vitesse associées peuvent être ajustées très correctement avec le modèle TAR présenté précédemment. Les lignes des figures 1.16(a) et 1.16(b) illustrent la qualité des ajustements obtenus avec les paramètres suivants extraits de [73] : $V_0/k_B = 659 \pm 19$ K, $\log_{10}\tau_0 = -12, 2 \pm 0, 14$ avec τ_0 en secondes, $\delta = V_0/\Delta_c = 8, 2 \pm 0, 6$. Il faut noter que les paramètres V_0 , Δ_c et τ_0 ne peuvent pas être déterminés avec uniquement les données relatives à l'atténuation. En effet la quantité Q_{TAR}^{-1} n'est principalement dominée que par les défauts de temps de relaxation $\tau \approx \Omega^{-1}$ alors que du fait de la transformation de Kramers-Kronig, $(\delta v/v)_{TAR}$ est sensible à l'intégrale de tous les défauts tels que $\tau \lesssim \Omega^{-1}$. L'analyse des données expérimentales montre que pour pouvoir décrire simultanément l'atténuation et la vitesse au-dessus de 100 K il est indispensable de limiter la largeur de la distribution des asymétries Δ beaucoup plus que celle de la hauteur de barrière.

Pour comparer les valeurs ci-dessus résultant de l'ajustement avec des valeurs issues de la littérature, nous pouvons dessiner le diagramme d'Arrhénius de la figure 1.17 où la position du pic d'atténuation T_{max} est tracée en fonction de $\ln(\Omega)$. Ce maximum d'atténuation survient lorsque $\Omega\tau \approx 1$, soit lorsque :

$$\ln(\Omega) = -\frac{V_0}{k_B T_{max}} - \ln(\tau_0). \quad (1.30)$$

Un ajustement linéaire donne $\tau_0 = 3, 9 \pm 0, 1 \times 10^{-15}$ s et une énergie d'activation moyenne $V_0/k_B = 670 \pm 30$ K, comparable à la valeur proposée par Anderson et Bömmel [71]. La ligne continue représente la position en température du maximum de l'atténuation en fonction de la fréquence pour le modèle des TAR. L'introduction d'une fréquence de coupure (*cutoff*) pour la distribution de l'asymétrie du double puits produit une valeur limite

1.3. Propagation et atténuation du son

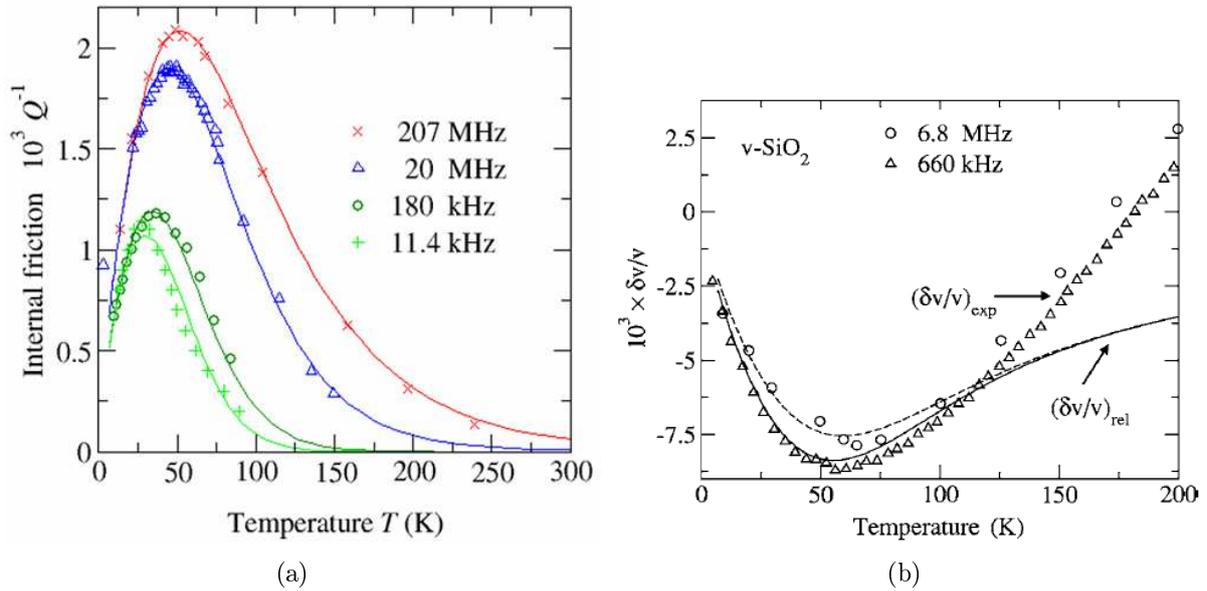


FIGURE 1.16 – (a) Frottement interne en fonction de la température pour plusieurs fréquences et polarisations : longitudinal à 11,4 kHz (+) [72], torsion à 180 kHz (o) [69], transverse à 20 MHz (Δ) [71] et longitudinal à 207 MHz (\times) [76]. Les lignes sont issues de l’ajustement décrit dans le texte. (b) Variations relatives de vitesse en fonction de la température pour deux fréquences, à 6,8 MHz [76](o) et 660 kHz [77](Δ). Les lignes montrent l’ajustement avec le modèle des TAR. Figure extraites de [73].

de T_{max} située à ~ 75 K à partir de ~ 50 GHz. Notons que les données montrées dans les figures 1.16(a), 1.16(b) et 1.17 sont issues de techniques expérimentales variées sondant des modules élastiques différents. Le tableau 1.2 donne les caractéristiques de chacune de ces techniques.

(3) La quantité de défauts

L’ajustement des courbes de la figure 1.16(a) est effectué avec une constante C_{TAR} laissée libre pour chaque fréquence. En effet il est difficile de comparer l’amplitude absolue des courbes obtenues par des techniques différentes. Ces fluctuations de l’amplitude peuvent a priori être reliées à la polarisation étudiée, à la technique utilisée, à la fréquence étudiée, ou encore aux différentes qualités de silice employées. Nous allons voir dans quelle mesure.

J’ai effectué l’ajustement d’un nombre important de courbes de la littérature avec une constante C_{TAR} libre, à la fois pour le minimum des vitesses et le maximum d’atténua-

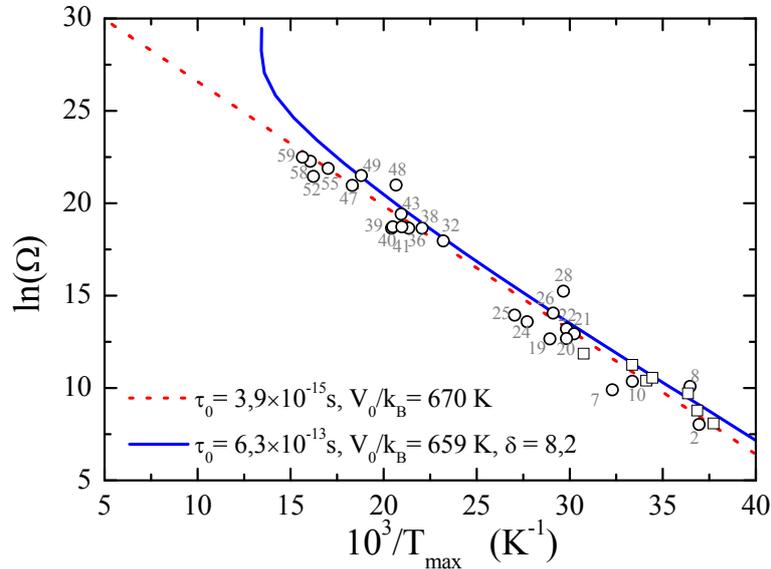


FIGURE 1.17 – Diagramme d’Arrhénius de la position en température du maximum d’atténuation en fonction de la fréquence. Les symboles vides représentent une synthèse des mesures relevées dans la littérature pour l’atténuation acoustique (ronds) et la relaxation diélectrique (carrés [78, 79]), aux fréquences inférieures à 1 GHz. La ligne pointillée est un ajustement linéaire (formule 1.30) tandis que la ligne continue est calculée avec les paramètres du modèle TAR muni d’une coupure des asymétries Δ_C . Les nombres sont les références données dans l’annexe C.

module	symbole	polarisation	expérience
longitudinal	L	longitudinale	Brillouin, méthode à deux pulses dans le Brillouin stimulé [80]
transverse de Young	T E	transverse mixte	Brillouin, technique pulse-echo méthode piézoélectrique résonnante [81]
de torsion	To	mixte	baguette vibrante, oscillateur composite vibrant en torsion [82]

TABLE 1.2 – Modules élastiques et polarisations associés obtenues dans différent types d’expériences.

1.3. Propagation et atténuation du son

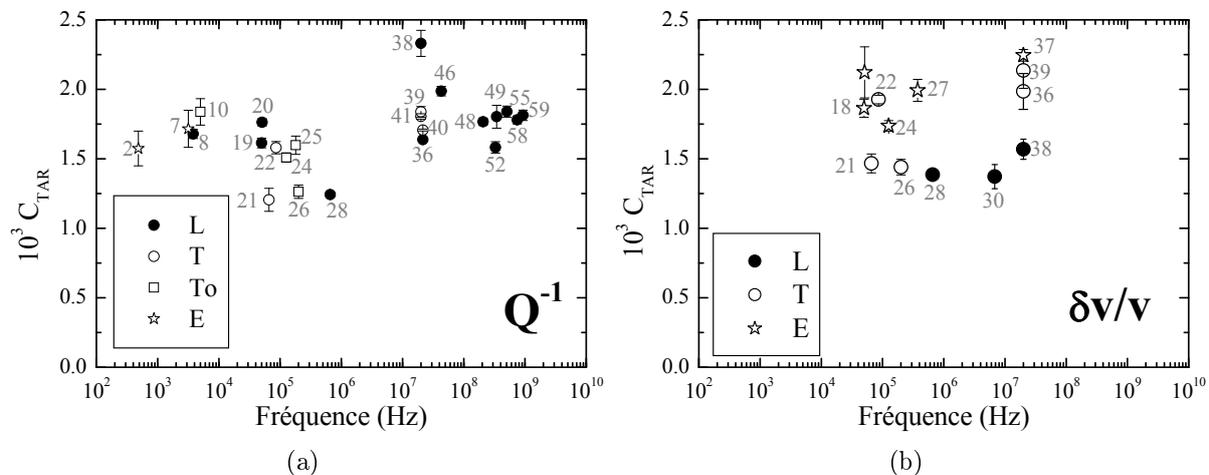


FIGURE 1.18 – Constante C_{TAR} en fonction de la fréquence et du type d'expérience pour le frottement interne Q^{-1} (a) et les variations relatives de vitesse $\delta v/v$ (b). Les variations de C_{TAR} ne semblent corrélées ni avec la fréquence ni avec le type d'expérience. Les étiquettes des points sont les références données dans l'annexe C page 147.

tion. Les variations de C_{TAR} en fonction de la fréquence et du type d'expérience sont montrées dans les figures 1.18(a) et 1.18(b). Les variations de C_{TAR} ne semblent corrélées ni avec la fréquence ni avec le type d'expérience. De plus, le frottement interne Q^{-1} des ondes transverses est identique à celui des ondes longitudinales à la même fréquence. Nous en concluons que les défauts structuraux responsables des TAR se couplent avec les phonons acoustiques de la même manière quelque soit la polarisation. La constante sans dimension C_{TAR} qui détermine l'amplitude relative des courbes dépend de la vitesse v_j et de γ_j (formule 1.26). Le rapport γ_j^2/v_j^2 semble donc constant quelque soit la polarisation.

Les défauts responsables des TAR englobent les défauts structuraux et les défauts extrinsèques tels que les impuretés. Les plus importants sont les groupements hydroxyles OH^- . Strakna [83], à une fréquence de 20 MHz, n'observe aucune différence dans l'amplitude du pic des TAR entre une silice « sèche » et une silice « hydratée », dont l'absorption par les OH est quarante fois plus importante. Il a cependant été montré que les impuretés extrinsèques sont responsables de la création de défauts structuraux supplémentaires par modification de la structure [84]. Ainsi on trouve pour l'échantillon sol-gel contenant 3000 ppm d'OH : $C_{TAR} = 3,1 \times 10^{-3}$. Le pic des TAR est donc bien plus important que dans la silice « sèche ». De même les variations de température fictive affectent l'amplitude du pic, à la fois dans $v\text{-SiO}_2$ [85] et dans $v\text{-GeO}_2$ [86].

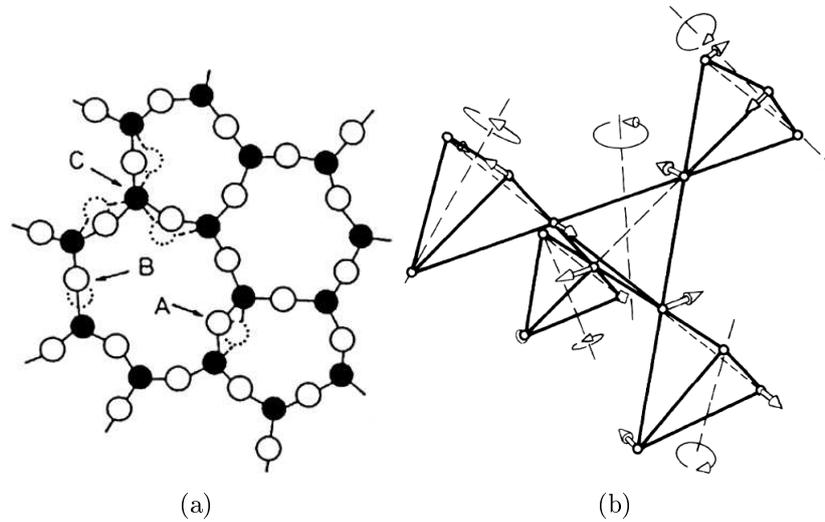


FIGURE 1.19 – (a) Trois types de défauts possibles : A, B et C discutés dans le texte page 34. (b) Mouvements couplés de tétraèdres à l’origine des défauts structuraux, selon Buchenau et coll. [44].

(4) La nature des défauts

Plusieurs modèles microscopiques ont été proposés pour expliquer ces relaxations dans la silice. Nous avons vu que le modèle dominant était l’existence de défauts structuraux localisés qui peuvent exister dans deux configurations différentes. L’explication la plus évidente est la présence de défauts extrinsèques à la matrice, comme les ions hydroxydes OH^- ou d’autres impuretés liées à la méthode d’obtention du verre. Ces impuretés extrinsèques peuvent déformer l’environnement pour créer des défauts intrinsèques. Une autre catégorie de défauts pourrait être liée à l’imperfection du réseau tri-dimensionnel : oxygènes et siliciums interstitiels libres, oxygènes non pontants (ONP), lacunes, associations de deux ONP, ou encore d’un ONP et d’un silicium non saturé [87]. Anderson et Bömmel [71] ont proposé qu’une fraction des atomes d’oxygène était localisée dans un double puits de potentiel et pouvait bouger d’un puits à l’autre par un mouvement transverse (voir défauts de type A dans la fig. 1.19(a)). Strakna propose le mouvement d’un atome d’oxygène pontant dans la direction du lien, provoqué par l’éloignement entre deux siliciums [87] (voir défauts de type B dans la fig. 1.19(a)). Une autre possibilité, évoquée par Vukcevic, propose une petite rotation de tétraèdres SiO_4 [88] (défauts de type C dans la fig. 1.19(a)). À partir de la mesure de la chaleur spécifique à basse température, on peut déterminer qu’un tétraèdre sur 250 est impliqué dans les systèmes tunnels [58]. Laermans et Keppens [89] donnent une évidence expérimentale directe sur la nature des systèmes tunnels en étudiant du quartz irradié par des neutrons. Pour eux ce sont des petites rotations de tétraèdres couplés qui induisent un mouvement de $0,4 \text{ \AA}$ pour les

1.3. Propagation et atténuation du son

atomes d'oxygène. De même, Buchenau propose la rotation couplée de cinq tétraèdres SiO_4 [44] (voir fig. 1.19(b)). L'identification de la nature microscopique de ces défauts, et leur relation avec les autres propriétés spécifiques des verres (pic de bosons, polyamorphisme, etc), reste une question ouverte.

Grâce à ces différentes hypothèses, nous pouvons tenter de comprendre la signification microscopique des paramètres du modèle des TAR pour ajuster les données expérimentales. Dans le cas où les double-puits de potentiel concernent les atomes d'oxygène, la hauteur de barrière V provient principalement de la séparation des atomes de silicium. Cette barrière peut donc être assez haute et largement distribuée. L'asymétrie est interprétée comme la différence dans l'environnement (au sens large) des deux puits. Dans un verre dur, on s'attend à ce que ces environnements, qui sont dictés par la minimisation de l'énergie, soient très similaires. On comprend alors pourquoi Δ_C est aussi faible. Le rapport V_0/Δ_C dépend donc significativement du verre considéré.

1.3.4 Anharmonicité

L'interaction des ondes acoustiques avec les phonons thermiques, appelée « viscosité de réseau » [90] ou « anharmonicité » [91], est le seul mécanisme responsable de l'atténuation sonore dans les cristaux diélectriques parfaits [92]. Vacher et coll. [76] ont montré qu'il existait dans les verres le même type de mécanisme. Cela a été confirmé par Fabian et Allen dans un modèle de silicium amorphe [93]. Il existe deux approches pour traiter des interactions des ondes acoustiques avec les phonons thermiques [92] :

- La première approche est celle de Landau et Rumer [94]. Ils considèrent l'interaction individuelle de l'onde acoustique avec les phonons thermiques. Elle est valable si le temps de vie des phonons thermiques est beaucoup plus grand que la période de l'onde acoustique, ce qui équivaut à la condition $\Omega\tau \gg 1$.
- À l'inverse, dans l'approche d'Akhiezer [95], l'onde acoustique est considérée comme un champ macroscopique qui perturbe l'équilibre des phonons, soit lorsque $\Omega\tau \ll 1$. Au passage de l'onde acoustique la population de phonons thermiques est perturbée. Ceux-ci relaxent vers l'équilibre thermique local avec un temps caractéristique qui correspond aussi à leur temps de vie τ_{th} . La variation du nombre de phonons est commandée par l'équation de transport de Boltzmann. De l'énergie est enlevée à l'onde acoustique, qui s'atténue. Cette approche, introduite à l'origine pour $\Omega\tau \ll 1$, a été étendue par Bömmel et Dransfeld [71] quelque soit $\Omega\tau$, à la condition que $k_B T \gg \hbar\Omega$.

On se place dans le cas $\Omega\tau \ll 1$ et on ne prend en compte que les processus Umklapp à l'exclusion des processus normaux et élastiques. De plus on utilise comme approximation forte un temps de vie unique $\tau_{th}(T)$ pour chaque température et une constante de Grüneisen moyenne des modes thermiques γ_{th}^2 . La contribution thermoélastique, c'est-à-dire l'échange de chaleur entre les régions dilatées et comprimées de l'onde, est négligeable.

On peut écrire

$$Q_{anh}^{-1} = A(T)\Omega\tau_{th}, \quad (1.31)$$

$$\text{avec } A(T) = \frac{\gamma_{th}^2 C_v T v_j}{2\rho v_D^3} \quad (1.32)$$

où C_v est la chaleur spécifique par unité de volume, v_j est la vitesse des ondes sonores de polarisation j , ρ est la masse volumique, v_D est la vitesse de Debye. Pour étendre le domaine d'application du régime d'Akhiezer à $\Omega\tau \gg 1$ on utilise une relaxation de Debye :

$$Q_{anh}^{-1} = A(T) \left[\frac{\Omega\tau_{th}}{1 + \Omega^2\tau_{th}^2} \right]. \quad (1.33)$$

Le changement de vitesse associé est

$$\left(\frac{\delta v}{v} \right)_{anh} = -\frac{A(T)}{2} \left[\frac{1}{1 + \Omega^2\tau_{th}^2} \right]. \quad (1.34)$$

Le signe moins dans cette expression traduit une diminution de la vitesse, c'est-à-dire le ramollissement attendu du matériau lorsque la température augmente.

On peut analyser grâce à cette méthode l'atténuation obtenue dans le cristal de quartz, pour mieux comprendre la signification de τ_{th} . Nous utilisons les données du mode longitudinal acoustique orienté selon l'axe X mesurées par Bömmel et Dransfeld à 1 GHz [96]. À haute température ces données sont complétées par les mesures de Bonnet et coll. [97]. Le temps τ_{th} correspondant en fonction de la température est montré dans la figure 1.20. La ligne est obtenue grâce à la conductivité thermique (équation 1.6). Nous observons que les valeurs de τ_{th} obtenues par l'atténuation et la conductivité thermique sont en remarquable accord, ce qui montre l'origine commune des temps de relaxation dans les deux processus.

Comme nous allons le voir dans la suite, cette contribution est très importante, en tout cas dans la silice, puisqu'à température ambiante elle représente environ les deux tiers de l'atténuation [73]. Cette contribution étant proportionnelle à Ω^2 on s'attend à ce qu'elle domine aux fréquences hypersonores. Toutefois, ce mécanisme ne peut pas expliquer la forte atténuation observée par diffusion inélastique des rayons X dans la gamme sub-THz.

1.3. Propagation et atténuation du son

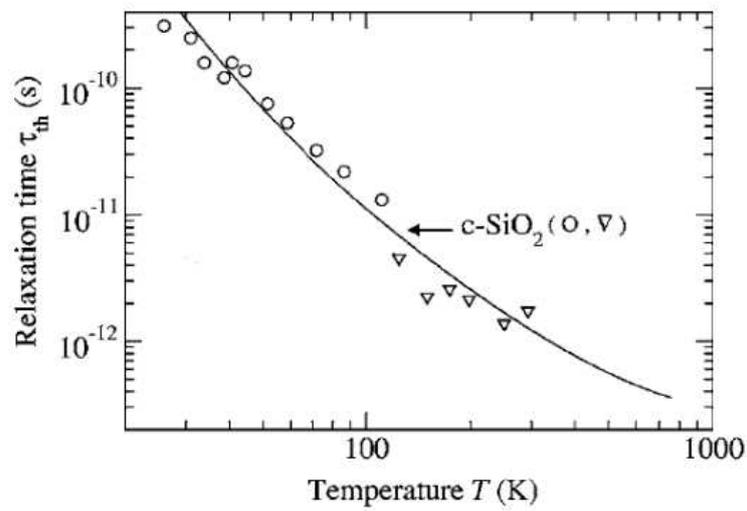


FIGURE 1.20 – Temps de relaxation thermique τ_{th} dans le quartz en fonction de la température, obtenu après résolution de l'équation 1.33 et en utilisant les données issues des références [96] et [97]. La ligne est calculée grâce à l'équation 1.6 de la conductivité thermique. Figure reproduite de la référence [73].

1.3.5 Fin des branches acoustiques

Le plateau basse température dans la conductivité thermique doit être lié à un mécanisme de forte atténuation $\alpha(\Omega) \propto \Omega^4$ des ondes de haute fréquence. Plusieurs modèles sont actuellement en concurrence pour expliquer l'origine de ce régime qui mène à la fin des branches acoustiques, marquée par la limite de Ioffe-Regel. Nous en abordons trois dans la suite : la diffusion Rayleigh par le désordre structural, les fluctuations des constantes élastiques et l'hybridation avec des vibrations quasi localisées. Les deux derniers modèles apportent aussi une réponse concernant la nature des excitations qui composent le pic de bosons.

1.3.5.1 Diffusion Rayleigh par le désordre structural

La diffusion Rayleigh du son est la diffusion des phonons par les fluctuations non-propagatives de la densité. Lorsque la taille des régions de différentes densités est petite par rapport à la longueur d'onde du son, l'atténuation obéit à une loi du type $\Gamma \propto \Omega^4$. Ce type de diffusion a été observé dans les verres poreux tels que les xérogels ou les aérogels [98]. Dans les cristaux, la diffusion Rayleigh des phonons acoustiques par les défauts ponctuels ou isotopiques provoque une réduction de la conductivité thermique autour de 10 K. Par analogie Zeller et Pohl [41] ont attribué l'origine du plateau à la diffusion Rayleigh, en constatant qu'une loi $\Gamma \propto \Omega^4$ convenait. Le verre est représenté comme un cristal dans lequel chaque atome est déplacé et les lacunes associées fournissent les centres de diffusion (modèle de « diffusion isotopique »). Pour une onde de polarisation j l'inverse du libre parcours moyen s'écrit

$$l_{Ray}^{-1} = D \left(\frac{\hbar\omega}{k_B} \right)^4 \quad (1.35)$$

où D est la force de diffusion Rayleigh-Klemens. Elliott [99] trouve par le calcul que $D = 40 \text{ m}\cdot\text{K}^{-4}$, inférieur à $D = 150 \text{ m}\cdot\text{K}^{-4}$ pour ajuster le plateau dans $K(T)$. Une étude dans les alliages $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ a montré que, bien que les fluctuations de densités soient extrêmement larges, la conductivité thermique ne possédait pas de plateau [100]. En conclusion, la diffusion Rayleigh des ondes acoustiques par le désordre structural dans les verres semble trop faible pour expliquer le plateau et elle est désormais supplantée par d'autres modèles.

1.3.5.2 Fluctuation des constantes élastiques

Une manière « classique » de traiter les milieux désordonnés est de partir du cas parfaitement connu du cristal et de considérer les défauts, c'est-à-dire le désordre, comme une perturbation [101]. Dans le modèle de Taraskin et coll. [102] les atomes occupent la position idéale du réseau cristallin mais ils sont connectés par des ressorts de raideur k distribuée suivant une certaine loi de probabilité $\rho(k)$. Les conclusions d'un tel modèle sont applicables au désordre positionnel du verre. Les k peuvent varier autour de la valeur

1.3. Propagation et atténuation du son

moyenne k_0 du cristal réel. Au-dessus d'un certain seuil, le système devient mécaniquement instable et un excès de modes apparaît à basse fréquence. Celui-ci est interprété comme un pic de bosons. Il est donc relié à la singularité de Van Hove la plus basse de la structure cristalline de référence, décalée vers les basses fréquences et élargie par le désordre.

Dans une autre approche on considère un continuum dans lequel les constantes élastiques varient aléatoirement dans l'espace, les constantes étant corrélées ou non [103, 104, 105, 106]. Par exemple, le module de cisaillement présente des variations spatiales aléatoires $G(\vec{r}) = G_0(1 + \Delta\tilde{G}(\vec{r}))$, où $\Delta\tilde{G}$ est gaussienne avec une variance γ_G , qui détermine le degré de désordre. Le système devient instable au-dessus d'une certaine valeur critique de γ_G et le pic de bosons intervient comme un précurseur de l'instabilité. La densité d'états $g(\omega)$ est significativement différente du niveau de Debye au-dessus d'une fréquence seuil $\omega_S < \omega_{BP}$, où ω_{BP} est la fréquence du maximum du pic de bosons. Cette fréquence ω_S permet de définir la gamme de fréquences couverte par le pic de bosons. Les deux fréquences ω_S et ω_{BP} diminuent lorsque le système se rapproche de l'instabilité. L'amplitude du pic de bosons augmente avec l'augmentation du désordre γ_G et l'augmentation des longueurs de corrélation ξ [106], comme on peut le voir sur la figure 1.21(a). Les excitations transverses sont plus sensibles au désordre que les longitudinales [104]. Au-delà de ω_{BP} , le modèle prédit que la densité réduite décroît approximativement de façon exponentielle avec la fréquence, comme constaté expérimentalement [107]. De plus il permet d'expliquer avec succès l'augmentation de la conductivité thermique au-dessus du plateau [104]. À partir du facteur de structure dynamique on peut également calculer la largeur Brillouin et connaître l'atténuation en fonction de la fréquence [105]. Comme on peut le constater sur la figure 1.21(b) la largeur spectrale associée à ce mécanisme d'atténuation varie en Ω^4 en-dessous de ω_S puis en Ω^2 en-dessus de ω_S .

1.3.5.3 Hybridation avec les vibrations quasi localisées

Ce modèle, appelé modèle des potentiels mous (*soft potential model* - SPM) [108, 109, 110, 111], prend en compte la diffusion résonante des ondes sonores par des modes vibrationnels localisés de basse fréquence. Ces modes en excès coexistent avec les modes acoustiques et sont à l'origine de la bosse dans la chaleur spécifique C/T^3 et du pic de bosons. Des simulations numériques sur un verre modèle montrent que 20 à 100 atomes peuvent participer à un seul mode mou [112]. Les systèmes tunnels et ces modes résonants localisés ont une origine commune. Les potentiels anharmoniques de ces modes peuvent être écrits comme [113, 114] :

$$V(x) = W \left[D_1 \left(\frac{x}{a} \right) + D_2 \left(\frac{x}{a} \right)^2 + \left(\frac{x}{a} \right)^4 \right] \quad (1.36)$$

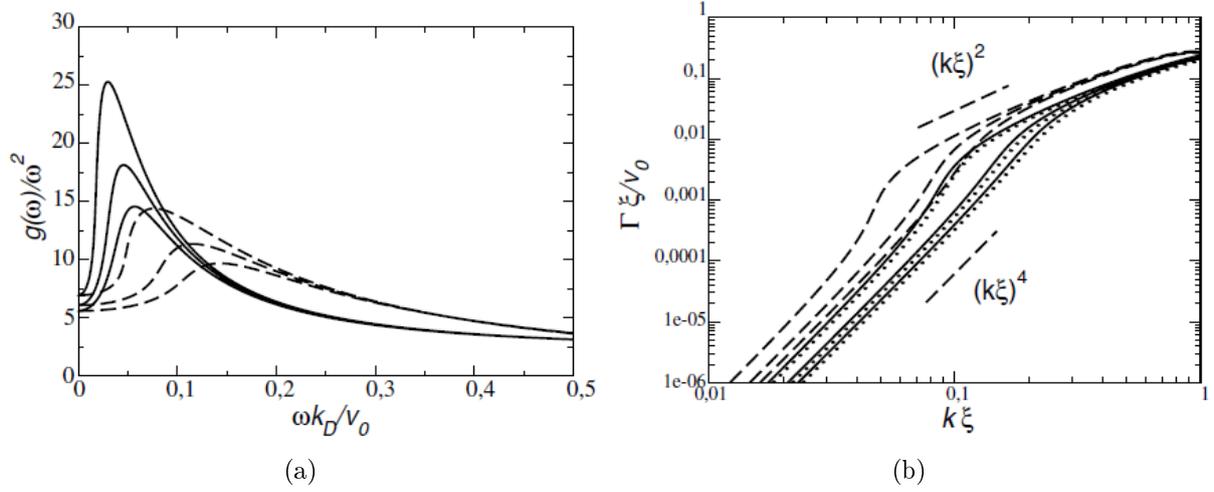


FIGURE 1.21 – (a) Densité d'états réduite pour plusieurs longueurs de corrélation ξ : $\xi = 1/k_D$ (lignes pointillées) et $\xi = 5/k_D$ (lignes continues) où k_D est le vecteur d'onde de Debye ; et pour 3 paramètres de désordre (de gauche à droite) $\gamma_G = 0,49$, $0,47$ et $0,45$. (b) Largeur spectrale Γ_ξ/v_0 en fonction du nombre d'onde $k\xi$ pour $\xi = 1/k_D$ (lignes discontinues), $\xi = 5/k_D$ (lignes continues) et $\xi = 10/k_D$ (lignes pointillées). Les paramètres de désordre γ sont les mêmes que dans la première figure. Figures extraites de [106].

où W est l'énergie du point zéro d'un potentiel quartique pur, x est la coordonnée configurationnelle du mode, et a est une distance de l'ordre interatomique fixée par la condition $W = \hbar^2/2Ma^2$, avec une masse effective M . Les paramètres sans dimension D_1 et D_2 , qui donnent le degré d'anharmonicité, sont distribués aléatoirement à cause des fluctuations des paramètres structuraux des solides amorphes. Suivant les valeurs de D_1 et D_2 on peut passer d'un double puits asymétrique à un potentiel harmonique, comme le montre la figure 1.22. A l'origine du plan (D_1, D_2) le potentiel est purement quartique. La fonction de distribution de ces paramètres est supposée constante telle que $P(D_1, D_2) = P_s$.

Le paramètre Λ_j caractérise l'interaction bilinéaire des modes localisés avec le champ de déformation ϵ_j généré par l'onde acoustique de polarisation j

$$\delta V_j = \Lambda_j \epsilon_j \left(\frac{x}{a} \right). \quad (1.37)$$

On définit une constante sans dimension

$$C_{SPM}^j = \frac{P_s \Lambda_j^2}{W \rho v_j^2}. \quad (1.38)$$

Celle-ci est très proche de la constante trouvée dans les systèmes tunnels $C_{SPM}^j \approx 1,1 C_{TLS}^j$ [114]. Rappelons que la valeur de C_{TLS}^j est déterminée indépendamment grâce au plateau

1.3. Propagation et atténuation du son

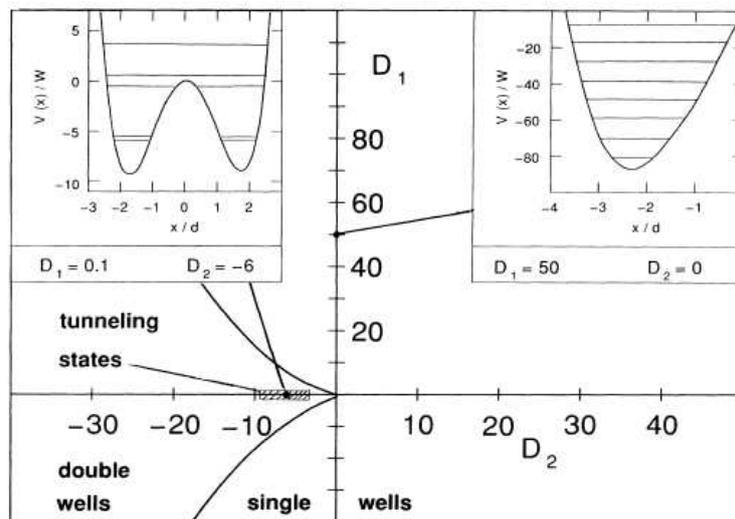


FIGURE 1.22 – Plan des coefficients D_1 et D_2 des potentiels anharmoniques qui modélisent les modes mous localisés (formule 1.36). Suivant les valeurs de D_1 et D_2 le potentiel forme un double puits (région de gauche) ou un puits simple (région de droite). Les encarts montrent les potentiels et les niveaux d'un système tunnel (à gauche) et d'un état vibrationnel (à droite) typiques. Les niveaux sont calculés en utilisant une recherche numérique pour les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger. Reproduit de la référence [113].

Chapitre 1. Propriétés des verres et atténuation du son

d'atténuation à basse température, et à basse fréquence. Aux fréquences inférieures au maximum du pic de bosons, la densité d'états de ces modes quasi-localisés s'écrit alors

$$\frac{g(\omega)}{\omega^2} = \frac{P_s}{24} \frac{\hbar^4 \omega^2}{W^5} + \frac{\hbar P_s}{2W^2 \omega} \left(\frac{k_B T}{W} \right)^{3/4} \quad (1.39)$$

où le second terme provient de la contribution quasi-élastique. D'autre part, l'atténuation produite par l'absorption résonante du son par les modes en excès est [114, 115, 116]

$$\hbar \Gamma(\omega) = \frac{\pi}{8} C_{SPM}^l \hbar \omega \left(\frac{\hbar \omega}{W} \right)^3. \quad (1.40)$$

Dans la silice, les paramètres sont connus : $W/k_B = 3,8$ K, $C_{SPM}^l = 2,8 \times 10^{-4}$ et $P_s = 6,3 \times 10^{19}$ kg⁻¹ [114]. La description du maximum dans $g(\omega)/\omega^2$ requiert de prendre une distribution gaussienne pour D_1 . Rufflé et coll. [115] montrent que le modèle des vibrations quasi-localisées rend mieux compte des mesures expérimentales que le modèle des fluctuations des constantes élastiques, sans paramètres ajustables, que ce soit pour la densité d'états réduite du pic de bosons (figure 1.23(a)) ou pour l'atténuation du son dans la gamme du THz (figure 1.23(b)).

1.3.5.4 Limite de Ioffe-Regel

La limite de Ioffe-Regel [119] (IR) est définie comme la fréquence à laquelle le libre parcours moyen de l'énergie de l'onde acoustique l atteint la moitié de sa longueur d'onde λ , c'est-à-dire $l = \frac{\lambda}{2}$ ou $\Gamma = \Omega/\pi$. Au dessus de cette limite on ne peut plus parler d'ondes acoustiques. C'est la signature de la fin des branches. La limite de IR marque un changement de régime pour lequel les excitations cessent d'être propagatives pour devenir diffusives. Néanmoins les excitations continuent à contribuer au facteur de structure $S(q, \omega)$. Le modèle de l'oscillateur harmonique amorti pour ajuster les spectres n'est plus applicable [120].

Les modèles présentés auparavant montrent l'existence d'une forte corrélation entre la fréquence du pic de bosons Ω_{BP} et celle de la limite de Ioffe-Regel Ω_{IR} . Expérimentalement, il existe assez de données dans la littérature pour vérifier si $\Omega_{IR} \simeq \Omega_{BP}$ pour le mode acoustique longitudinal. Pour cela, on détermine la fréquence de Ioffe-Regel Ω_{IR} par l'intersection de la ligne $\Gamma = \Omega/\pi$ avec la courbe expérimentale $\Gamma = f(\Omega)$. La démarche est montrée en détail pour neuf verres différents dans la référence [121]. La fréquence Ω_{BP} du pic de bosons correspond à la position du maximum de l'excès dans la densité d'états réduite $g(\omega)/\omega^2$. Dans la silice, des simulations [122] donnent $\nu_{IR} = 1$ THz en accord avec la valeur expérimentale $\nu_{IR} = 1,25 \pm 0,41$ THz, comparable à $\nu_{BP} = 1,18 \pm 0,12$ THz. Les résultats pour plusieurs autres verres sont montrés dans la figure 1.24. Ceux-ci confirment bien le lien existant entre ces deux fréquences.

1.3. Propagation et atténuation du son

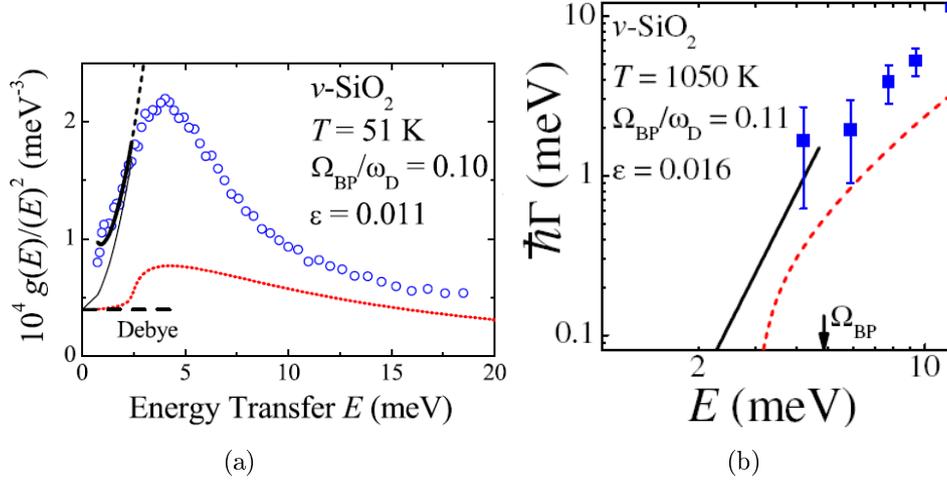


FIGURE 1.23 – (a) Pic de bosons dans la silice à 51 K [117] comparé au niveau de Debye (pointillés épais), au modèle des fluctuations des constantes élastiques (pointillés rouges) et au modèle des vibrations quasi-localisées sans la contribution quasi-élastique (ligne continue fine) et avec (ligne épaisse) [115]. ϵ est le paramètre de séparation tel que $\epsilon = 1 - \gamma_G/\gamma_G^{lim}$. Rappelons que 1 meV correspond à 0,242 THz. (b) Largeurs Brillouin en fonction de l'énergie et comparaison avec le modèle des fluctuations des constantes élastiques (ligne pointillée) et au modèle des vibrations quasi-localisées (ligne continue). Les points sont des mesures de diffusion inélastique des rayons X à 1050 K [118]. Ces deux figures sont extraites de [115].

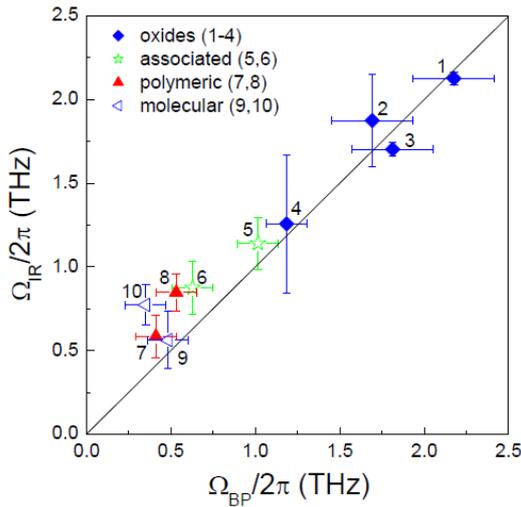


FIGURE 1.24 – Corrélation entre Ω_{IR} et Ω_{BP} pour plusieurs verres : (1) $Li_2O-2B_2O_3$ à 573 K, (2) $Li_2O-4B_2O_3$, (3) $d-SiO_2$ à 565 K, (4) $v-SiO_2$ à 1050 K, (5) glycérol à 175 K, (6) éthanol à 86 K, (7) sélénium à 295 K, (8) polybutadiène à 140 K, (9) propylène carbonate à 167 K, (10) OTP à 156 K. La ligne $\Omega_{IR} = \Omega_{BP}$ est un guide pour les yeux. Figure reproduite de la référence [123].

1.3.6 Techniques expérimentales

Plusieurs techniques expérimentales sont nécessaires pour explorer la totalité de la branche acoustique. Les gammes de fréquences et de vecteur de diffusion accessibles pour chaque type d'expérience sont montrées dans la figure 1.25. La gamme des ultrasons est accessible grâce à plusieurs techniques, les plus employées sont la baguette vibrante et la technique pulse-écho. Les mesures d'atténuation à très basse fréquence connaissent actuellement un regain d'intérêt pour améliorer les instruments destinés à détecter les ondes gravitationnelles (par exemple pour l'interféromètre franco-italien VIRGO) [125, 126]. La technique spectroscopique que nous avons employé dans ce travail est la diffusion Brillouin en lumière visible, qui donne accès aux hypersons. Grâce à un spectromètre UV haute résolution (HIRESUV) Benassi et coll. ont étendu l'utilisation de la diffusion Brillouin jusqu'aux ultraviolets [127]. Dans l'UV profond des mesures ont été faites sur la ligne IUVS au synchrotron Elettra (Trieste, Italie) par Masciovecchio et coll. [128]. La fin de branche, aux environs de la limite de Ioffe-Regel, est atteinte par diffusion inélastique des rayons X (ligne ID16, ESRF, Grenoble, France).

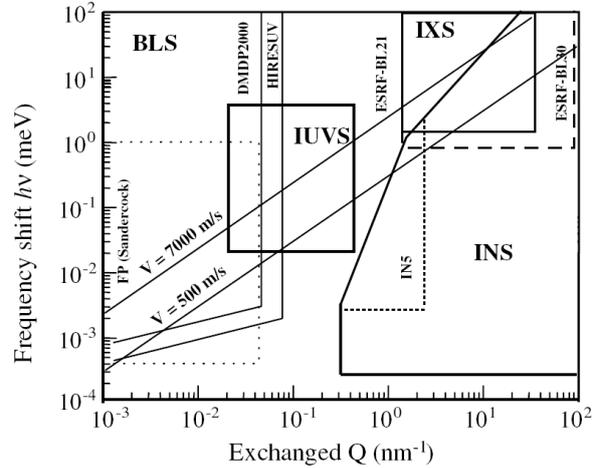


FIGURE 1.25 – Régions cinématiques accessibles avec les instruments existants, d'après [124]. Rappelons que $1 \text{ meV} = 0,242 \text{ THz}$. Les deux lignes représentent les gammes de vitesse du son typiques mesurées dans les verres et dans les fluides. BLS : diffusion Brillouin de la lumière visible (FP Sandercock; SHR@LCVN, Montpellier, France; DMDP2000) et de la lumière UV (HIRESUV@Aquila-Italie), IUVS : diffusion inélastique dans l'ultraviolet (IUVS@Elettra, Trieste, Italie), IXS : diffusion inélastique des rayons X (BL21@ESRF, Grenoble, France) et INS : diffusion inélastique des neutrons (INS5@ILL, Grenoble, France).

Une des limites actuelles à une meilleure compréhension des observations faites précédemment, en particulier dans la silice, est d'ordre expérimental. Comme on peut le voir sur la figure 1.23(b), la très forte atténuation en Ω^4 attendue autour du THz n'est pas observable dans la silice avec les méthodes expérimentales actuellement disponibles. Entre la diffusion Brillouin dans l'UV et la diffusion inélastique des rayons X, il reste une gamme de fréquence inexplorée. Comme nous le verrons dans le chapitre 3, la gamme de fréquences entre 200 GHz et 1 THz, laissée vierge dans la figure 1.25, peut être explorée par la technique acoustique picoseconde [129, 130].

Chapitre 2

Phonons acoustiques étudiés par diffusion Brillouin

2.1 Diffusion Brillouin de la lumière

2.1.1 Principe physique de la diffusion Brillouin

On appelle diffusion Brillouin de la lumière (DBL) le processus de diffusion cohérente inélastique de la lumière par les phonons acoustiques thermiques, c'est-à-dire les fluctuations thermodynamiques de pression qui existent et se propagent spontanément dans le milieu. La diffusion par les phonons optiques de plus haute fréquence est généralement appelée diffusion Raman. La DBL a été prédite par Léon Brillouin en 1914 [131, 132] et codécouverte par Mandelstam [133], puis confirmée expérimentalement quelques années plus tard par Gross [134, 135]. Krishnan observa pour la première fois de la diffusion Brillouin dans un verre de silice [136]. Cette technique est devenue courante grâce à la mise au point des sources de lumière laser dans les années soixante.

D'un point de vue classique, par analogie avec la diffusion de Bragg, la lumière est diffusée par le réseau de densité résultant des fluctuations propagatives de polarisabilité du milieu. Comme les plans sont en mouvement il en résulte un changement de fréquence de la lumière diffusée par effet Doppler. D'un point de vue quantique, la diffusion Brillouin est l'interaction entre un photon et un quantum de vibration (phonon), comme l'illustre la figure 2.1. Les relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans le processus d'interaction entre la lumière incidente, la lumière diffusée et le phonon s'écrivent :

$$\Omega = \pm (\omega_i - \omega_d), \quad (2.1)$$

$$\vec{q} = \pm (\vec{k}_i - \vec{k}_d), \quad (2.2)$$

où (ω_i, \vec{k}_i) et (ω_d, \vec{k}_d) sont respectivement la fréquence et le vecteur d'onde de la lumière

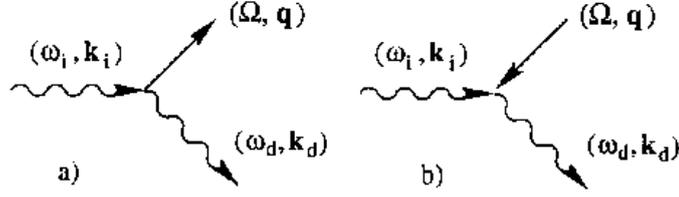


FIGURE 2.1 – Interaction Stokes (a) et anti-Stokes (b) entre un photon et un phonon acoustique.

incidente et diffusée, et (Ω, \vec{q}) la fréquence et le vecteur d'onde du phonon. Dans le cas d'un processus Stokes (signe plus dans les équations 2.1 et 2.2) la lumière cède de l'énergie au milieu et un phonon est créé. Inversement, dans le cas d'un processus anti-Stokes (signe moins dans les équations 2.1 et 2.2) la lumière prend de l'énergie au milieu et un phonon est annihilé. En DBL, on étudie des phonons d'énergie négligeable devant l'énergie de la lumière incidente. Il en résulte que les modules des vecteurs d'onde incident et diffusé sont quasi-identiques, $|\vec{k}_i| \simeq |\vec{k}_d| = 2\pi n/\lambda_0$, ce qui entraîne un transfert d'impulsion

$$q \simeq 2k_i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.3)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu à la longueur d'onde λ_0 de la lumière incidente et θ l'angle entre \vec{k}_i et \vec{k}_d appelé angle de diffusion. La géométrie de l'expérience détermine θ et sélectionne le vecteur d'onde \vec{q} du phonon. Le module de q étant faible, $q \sim 10^{-4}\text{nm}^{-1}$, on étudie les phonons acoustiques de centre de zone. Dans ce cas, la relation de dispersion des branches acoustiques étant linéaire ($\Omega = vq$ où v est la vitesse de phase des ondes longitudinales ou transverses) on en déduit la fréquence du phonon étudié (ou fréquence Brillouin) :

$$\nu_B = \frac{2nv}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (2.4)$$

Les modes acoustiques peuvent être représentés par des ondes planes amorties produites par le déplacement des atomes \vec{u} tel que

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0(\vec{r}, t) e^{-\alpha vt} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \Omega t)} \quad (2.5)$$

où α est l'atténuation spatiale, \vec{r} est le vecteur de position de l'onde et \vec{u}_0 son amplitude. Ces modes acoustiques possèdent une longueur d'onde beaucoup plus grande que la distance interatomique, on donc peut se placer dans l'approximation des milieux continus. La DBL donne ainsi accès aux constantes macroscopiques. Pour un matériau isotrope tel qu'un verre, le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} se réduit aux deux constantes C_{11} et C_{44} d'où dérivent le module de compressibilité $B = C_{11} - \frac{4}{3}C_{44}$ ¹ et de cisaillement

1. À ne pas confondre avec la compressibilité $\chi = 1/B$.

2.1. Diffusion Brillouin de la lumière

$G = C_{44}$. La vitesse du son, qui comporte une composante LA et deux composantes TA dégénérées, peut être définie à partir des constantes élastiques et de la densité ρ du matériau

$$v_{LA} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \text{ et } v_{TA} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \quad (2.6)$$

2.1.1.1 Intensité diffusée et fonction de réponse

Le mécanisme à l'origine de la diffusion de la lumière est le suivant : le champ électromagnétique incident crée en chaque point du milieu une densité de polarisation qui rayonne et donne naissance à un champ diffusé. La théorie de diffusion de la lumière est présentée dans l'annexe D. En DBL, dans le cas des ondes longitudinales et en rétrodiffusion, pour un milieu isotrope, l'intensité diffusée est égale à [137]

$$I = \left[\frac{I_0 V_d \pi^2 k_B T}{\lambda_0^4 \rho v_t^2} \right] (\epsilon^2 p_{12})^2 F(\omega) \quad (2.7)$$

où p_{12} est le coefficient photoélastique de Pockels associé aux ondes longitudinales, I_0 l'intensité du champ électromagnétique incident, V_d le volume de diffusion et ϵ la constante diélectrique. Nous remarquons que l'intensité diffusée est proportionnelle à la température et inversement proportionnelle à λ_0^4 . Elle dépend aussi du carré du coefficient photoélastique. $F(\omega)$ est la fonction de réponse normalisée d'un oscillateur harmonique amorti (DHO), centré en Ω et de largeur Γ :

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Gamma \Omega^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right]. \quad (2.8)$$

On observe de part et d'autre de la raie élastique, due à la diffusion Rayleigh de fréquence ν_i , deux raies décalées de $\pm \Omega/2\pi$ et de largeur à mi-hauteur $\Gamma/2\pi$. La largeur est reliée à l'atténuation spatiale α du mode, c'est-à-dire au libre parcours moyen en énergie ℓ du phonon, de la manière suivante :

$$\ell^{-1} = \alpha = \frac{\Gamma}{v_{l,t}}. \quad (2.9)$$

Le frottement interne (ou inverse du facteur de qualité) s'exprime comme

$$Q^{-1} = \frac{\Delta \nu_B}{\nu_B} = \frac{\Gamma}{\Omega}. \quad (2.10)$$

Superposé au pic Rayleigh on observe parfois un pic central aussi appelé quasi-élastique dont l'origine peut être très diverse : diffusion thermique, réorientations moléculaires, etc.



FIGURE 2.2 – Géométries de diffusion les plus courantes : (a) 90° (b) 180° (c) plaquette. L'angle i (resp. r) est l'angle d'incidence externe (resp. interne). Figure extraite de [138].

2.1. Diffusion Brillouin de la lumière

2.1.1.2 Géométrie de diffusion

D'un point de vue pratique, les géométries de diffusion les plus courantes sont la rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$), la diffusion à 90° ($\theta = 90^\circ$) et la géométrie « plaquette », illustrées dans la figure 2.2. Chaque géométrie de diffusion implique des règles de sélection différentes. Par exemple, les modes TA ne sont pas actifs en rétrodiffusion. Remarquons que la DBL donne accès seulement au produit $n \times v$. La géométrie plaquette, représentée dans la figure 2.2(c) permet de s'affranchir de l'indice du milieu. En effet dans ce cas le vecteur d'onde est indépendant de n car $q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin(i)$, où i est l'angle d'incidence externe.

2.1.2 Technique expérimentale de diffusion Brillouin

Les interféromètres de Fabry-Pérot

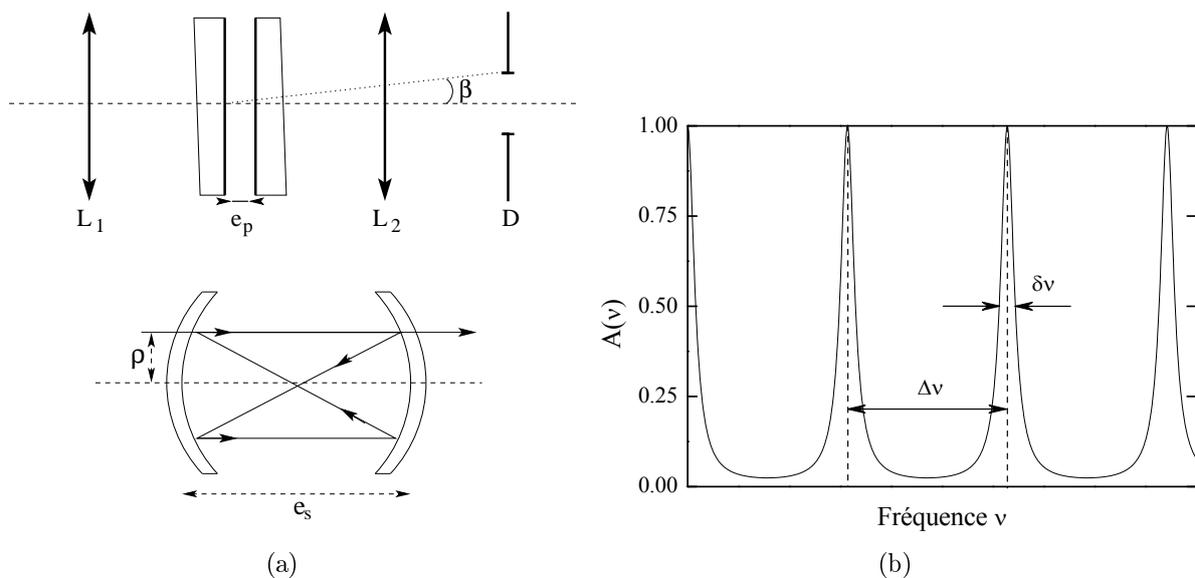


FIGURE 2.3 – (a) En haut : représentation schématique d'un spectromètre à étalon de Fabry-Pérot plan (FPP) d'épaisseur e_p . Les faces arrières du FPP sont légèrement prismatiques pour éviter les réflexions parasites. En bas : schéma du Fabry-Pérot sphérique (FPS). Son épaisseur e_s est égale au rayon de courbure des miroirs. (b) Fonction d'Airy. La largeur à mi-hauteur du pic de transmission est $\delta\nu$, l'Intervalle Spectral Libre (ISL) est $\Delta\nu$.

La technique expérimentale de diffusion Brillouin est basée sur l'emploi d'interféromètres de Fabry-Pérot comme appareil dispersif. Un interféromètre de Fabry-Pérot plan (FPP) est constitué de deux lames de verre séparées par une lame d'air d'épaisseur e_p . Les faces en regard, rigoureusement planes ($\approx \lambda/100$) et parallèles sont traitées pour avoir

Chapitre 2. Phonons acoustiques étudiés par diffusion Brillouin

un coefficient de réflexion R élevé. Lorsque l'interféromètre est éclairé par un faisceau de lumière convergent, il se forme un système de franges d'interférences localisées à l'infini. Elles se présentent sous la forme d'anneaux circulaires dans le plan focal d'une lentille. Une représentation schématique d'un spectromètre à étalon de FPP est donnée dans la figure 2.3(a). Dans le cas d'un faisceau incident quasi-normal aux lames (l'angle d'incidence est $i \approx 0$), on observe une interférence constructive au centre pour chaque fréquence ν telle que $\nu = p \frac{c}{2ne_p}$ où p est entier. La variation de l'épaisseur optique ne_p produit le déplacement des anneaux dans le plan du diaphragme explorateur D et par suite réalise l'exploration du spectre. La fonction d'appareil d'un FPP idéal s'identifie à une fonction d'Airy $A_p(\nu)$ montrée dans la figure 2.3(b) telle que

$$A_p(\nu) = \frac{T_0}{1 + M \sin^2(\phi/2)} \quad (2.11)$$

où $\phi = \frac{4\pi}{\lambda} ne_p \cos i$ et $M = \frac{4R}{(1-R^2)}$. L'écart en fréquence entre deux pics de transmission successifs définit l'intervalle spectral libre (ISL) $\Delta\nu = \frac{c}{2ne_p}$. La finesse réflectrice $F_R = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$ mesure le rapport entre $\Delta\nu$ et la largeur à mi-hauteur de la fonction d'Airy $\delta\nu$ (intervalle résolu), soit $F = \frac{\Delta\nu}{\delta\nu}$. Dans la pratique, la finesse effective F_E d'un étalon FPP est limitée par les défauts de planéité de ses lames. La fonction d'appareil la plus favorable est obtenue quand la finesse liée aux défauts est de l'ordre de grandeur de la finesse réflectrice. On obtient dans ce cas une finesse effective d'environ $0,7F_R$ [139]. L'étendue résolvente définie au niveau du FPP détermine alors le choix du rayon du diaphragme explorateur caractérisé par son angle d'acceptance $\beta = \sqrt{\frac{\lambda_0}{F_R e_p}}$. Un inconvénient de l'interféromètre FPP est que sa luminosité varie en sens inverse de la résolution. Cela provient du fait que l'étendue du faisceau admis par le diaphragme explorateur est inversement proportionnelle au pouvoir de résolution $\mathfrak{R} = \nu_0/\delta\nu$ de l'interféromètre (\mathfrak{R} étant proportionnel à l'épaisseur).

L'étalon de Fabry-Pérot Sphérique (FPS) permet de s'affranchir de cette limitation. C'est un système afocal d'épaisseur e_s , constitué de deux miroirs sphériques concaves centrés chacun sur le sommet de l'autre (voir figure 2.3(a)). Il possède les même ISL, finesse et pouvoir de résolution théorique qu'un interféromètre FPP d'épaisseur double. Par contre, l'étendue du faisceau utilisable est proportionnelle à l'épaisseur et donc sa luminosité varie proportionnellement au pouvoir de résolution. La comparaison des deux étalons montre que le FPS est moins lumineux que le FPP aux résolvances moyennes, mais devient supérieur aux résolvances élevées, lorsque l'épaisseur dépasse 50 mm. L'inconvénient du FPS est que son épaisseur est imposée par le rayon de courbure des miroirs. Pour modifier la résolution, il faut donc changer les miroirs.

Spectromètre tandem FPP-FPS de très haute résolution

2.1. Diffusion Brillouin de la lumière

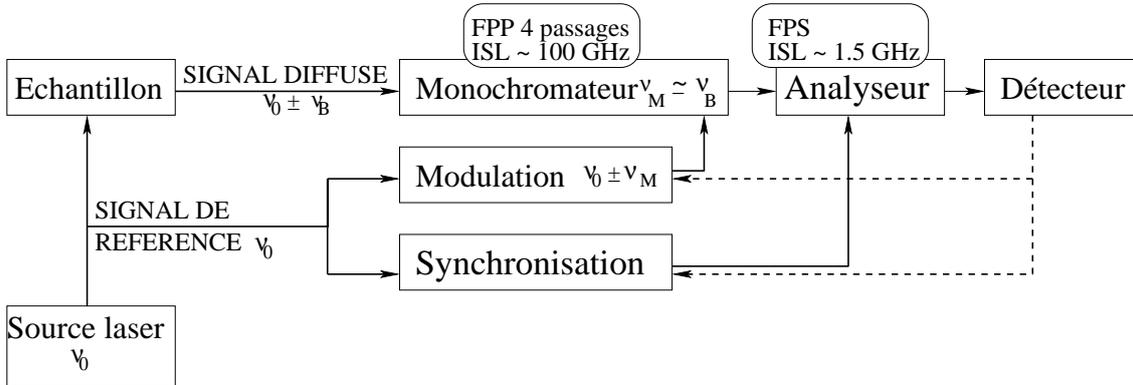


FIGURE 2.4 – Schéma fonctionnel du Spectromètre Haute Résolution du laboratoire.

Nous possédons à Montpellier un spectromètre de très haute résolution constitué d'un tandem FPP et FPS. Ce spectromètre a été construit pour la première fois dans le laboratoire du Pr Hunklinger à Stuttgart par R. Vacher, H. Sussner et M. Shickfus [140, 141] puis reconstruit à Montpellier et optimisé au laboratoire par R. Vialla [142]. Le schéma fonctionnel du spectromètre est représenté dans la figure 2.4. Son fonctionnement est le suivant :

- Le signal diffusé par l'échantillon est envoyé sur l'interféromètre FPP d'épaisseur fixe qui joue le rôle de monochromateur. Il est utilisé en 4 passages pour augmenter son contraste. Un asservissement d'épaisseur et de parallélisme des lames du FPP est assuré par l'intermédiaire de cales piézo-électriques. On utilise pour cela un signal annexe de même fréquence que la fréquence Brillouin à étudier. Ce signal est obtenu par modulation électro-optique d'une fraction du laser incident dans un cristal de niobiate de lithium LiNbO_3 au moyen d'un générateur hyperfréquences préalablement réglé sur la fréquence Brillouin à étudier [141]. Le FPP joue ainsi le rôle d'un filtre réglé à la fréquence $\nu_M = \nu_B$ dont la largeur à mi-hauteur est de 2 GHz environ pour un ISL de 100 GHz.
- Le signal transmis par le FPP est envoyé dans le FPS qui joue le rôle d'analyseur. L'analyse en fréquence est réalisée par variation d'épaisseur grâce à des cales piézoélectriques. Nous avons travaillé principalement avec un FPS d'ISL 1,5 GHz correspondant à une épaisseur de 50 mm. Sa finesse effective est de l'ordre de 70. La largeur à mi-hauteur de la fonction de transmission est de 20 MHz. On obtient ainsi un haut pouvoir de résolution $\mathcal{R} \approx 10^8$.
- Chaque spectre est la somme de plusieurs centaines de balayages en épaisseur du FPS. Pour éviter les problèmes de dérive, un signal de synchronisation prélevé sur le faisceau laser incident est utilisé comme référence. L'enchaînement des séquences d'acquisition du signal et de régulation de l'instrument est géré par un logiciel développé en langage C par R. Vialla. Le temps d'acquisition représente environ 50%

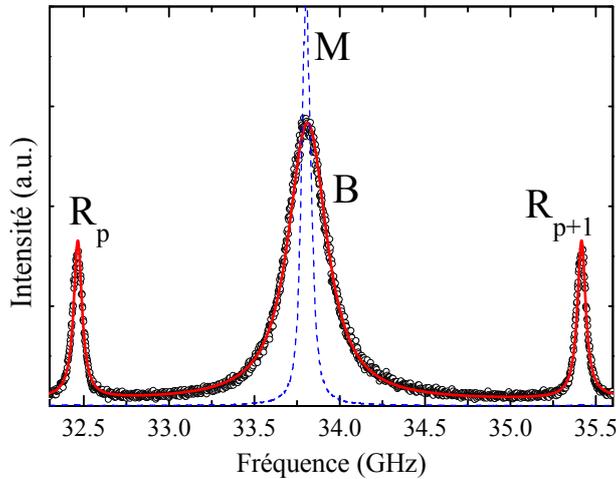


FIGURE 2.5 – Spectre Brillouin Stokes typique obtenu avec le SHR dans une lame de silice de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, où $p=11$. B : pic Brillouin de la silice, R : pic élastique dû à la diffusion Rayleigh à l'ordre p , M : signal de modulation fixant la fréquence centrale du monochromateur FPP en 4 passages.

du temps d'expérience.

- Deux détecteurs ont été successivement utilisés dans ce travail : les photodiodes à avalanche (APD) SPCM-AQ (efficacité quantique $Q=0,28$ et bruit d'obscurité $D=3$), puis l'APD-SPCM-AQR-16 ($Q=0,52$, $D=25$) de la société EG&G.

Une description plus complète du spectromètre incluant les conjugaisons optiques pour le tandem FPP et FPS est proposée dans l'Annexe E.

Exemple de spectre et fonction d'appareil

La figure 2.5 représente un spectre Brillouin Stokes typique enregistré dans un échantillon de silice (lame mince d'épaisseur $50 \mu\text{m}$), à la température et à la pression ambiantes. On observe deux pics Rayleigh notés R_p et R_{p+1} correspondant respectivement à l'ordre d'interférence $p=11$ et 12 pour le FPS. L'espacement des deux pics correspond à l'intervalle spectral libre (ISL) du FPS, égal à $\sim 3 \text{ GHz}$ soit $ne_s \simeq 25 \text{ mm}$. Ces pics résultent du signal élastique résiduel non filtré par le monochromateur. Le pic Brillouin Stokes est noté B . Nous avons superposé en pointillés le signal de référence produit par modulation électro-optique, noté M . Il est centré sur la fréquence ν_M et possède la largeur de la fonction d'appareil.

L'analyse de la forme spectrale des raies à Brillouin est réalisée de la façon suivante².

2. Un programme d'analyse des spectres a été implémenté en MATLAB par B. Rufflé. L'ajustement est réalisé par l'algorithme de Marquardt-Levenberg.

2.1. Diffusion Brillouin de la lumière

Soient $A_p(\nu)$ et $A_s(\nu)$ les fonctions d'appareil du FPP et du FPS respectivement. Le spectre mesuré $S(\nu)$ est le résultat du produit de convolution de la forme naturelle du phonon (DHO) par $A_s(\nu)$ après multiplication par $A_p(\nu)$:

$$S(\nu) = [DHO(\nu) \cdot A_p(\nu)] \otimes A_s(\nu). \quad (2.12)$$

La convolution est réalisée sur un intervalle fréquentiel correspondant à 5 ordres d'interférence pour prendre en compte les effets de recouvrement d'ordre. Dans la procédure d'ajustement des spectres on ajoute un bruit de fond constant (indépendant de la fréquence), lié au bruit d'obscurité du détecteur. La calibration en fréquence est réalisée par rapport à la fréquence de la raie de modulation. Lors d'un ajustement, cinq paramètres sont libres : la fréquence Brillouin ν_B , la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_B$, l'aire du pic Brillouin I_0 , le bruit de fond et l'intensité du signal élastique.

Élargissement géométrique des raies

Dans la pratique il existe une source d'élargissement supplémentaire des spectres expérimentaux, liée à l'angle solide de la lumière diffusée accepté par le spectromètre. En effet, le cône de collection contient une distribution de vecteurs d'onde $\vec{q}(\theta)$ d'autant plus large que son angle au sommet est grand. Ce phénomène est appelé *élargissement par convergence* [143, 144, 145]. La variation de la fréquence Brillouin $\delta\nu_B$ associée à une variation d'angle de diffusion $\delta\theta$ s'écrit :

$$\delta\nu_B = \nu_B \left[\cotan\left(\frac{\theta}{2}\right) \frac{\delta\theta}{2} - \frac{\delta\theta^2}{8} \right] \quad (2.13)$$

C'est dans le cas de la rétrodiffusion $\theta = 180^\circ$ que l'élargissement est le plus faible. Il en résulte que le spectre expérimental est le résultat du produit de convolution du DHO par une fonction de largeur $\delta\nu_B$ ³

$$S(\nu) = [\{DHO(\nu) \otimes C(\nu)\} \cdot A_p(\nu)] \otimes A_s(\nu). \quad (2.14)$$

L'ouverture de l'angle de collection permet d'augmenter l'intensité du signal Brillouin. Au-delà de $\delta\nu_B \leq \Gamma_B/2$ la raie s'élargit sans gain appréciable d'intensité. L'évolution du spectre Brillouin pour trois angles de collection différents est illustrée dans la figure 2.6 dans le cas de la rétrodiffusion. La déconvolution des spectres permet de retrouver la fréquence et la largeur naturelle du phonon $\Gamma/2\pi = 165 \pm 3$ MHz. Quand le demi-angle du cône de collection dépasse 10° , l'élargissement par convergence n'est plus correctement décrit.

3. Dans le cas de la rétrodiffusion on limite le cône de collection en plaçant un diaphragme annulaire au foyer du doublet de collection de rayon angulaire $\delta\theta$. Dans le cas de la diffusion à 90° , le diaphragme de champ est rectangulaire de largeur angulaire $\delta\theta$. Dans ces deux cas, la fonction $C(\nu)$ est une fonction d'Heaviside de largeur $\delta\nu_B$.

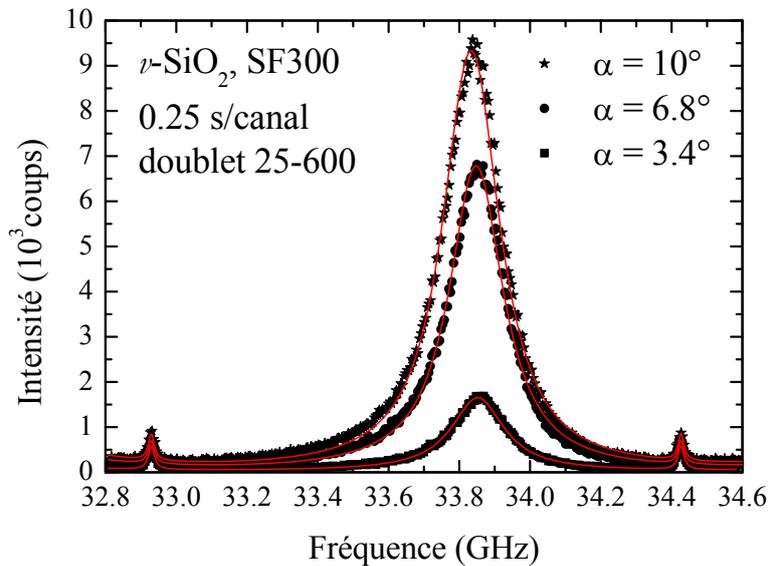


FIGURE 2.6 – Spectres Brillouin mesurés en rétrodiffusion avec trois angles de collection différents, α est le demi-angle du cône de collection.

2.1.3 Échantillons

Nous avons employé dans ce travail trois variétés de silice commerciale synthétique dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.1. L'eau est la principale impureté produite à la fabrication, en plus des impuretés métalliques. La présence de groupements hydroxyles OH^- crée des bandes d'absorption dans l'infrarouge. Le pic fondamental produit par la vibration d'étirement de la liaison se trouve à $2,73 \mu\text{m}$. On peut extraire la teneur en OH en analysant l'intensité de cette bande d'absorption par la relation empirique [146] :

$$[\text{OH}] = 42,69 \log(T_2/T_1)/e \quad (2.15)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon en cm, T_1 est la transmission de l'échantillon à $2,73 \mu\text{m}$, T_2 la transmission qu'aurait l'échantillon sans OH à $2,73 \mu\text{m}$. La teneur en OH est alors exprimée en ppm. Les spectres de transmission infrarouge des différents échantillons sont montrés dans la figure 2.7.

	[OH] (ppm)	provenance
Puropsil	< 5	Quartz et Silice (Nemours, France)
Tétrasil SE	~ 100	Quartz et Silice (Nemours, France)
Suprasil F300	< 1	Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd

TABLE 2.1 – Caractéristiques des échantillons de silice.

2.1. Diffusion Brillouin de la lumière

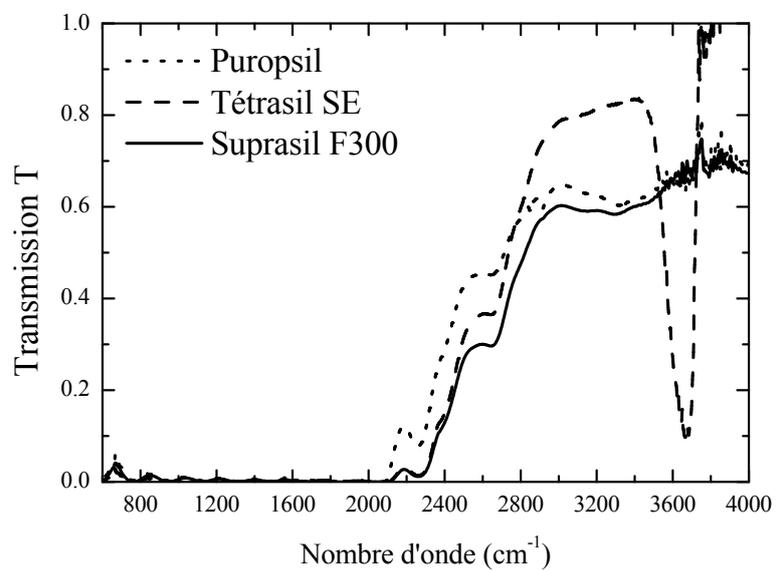


FIGURE 2.7 – Spectres de transmission infrarouge non normalisés des différentes variétés commerciales de silice d'épaisseurs 2,65 mm (Puopsil), 3 mm (SF300) et 4,4 mm (TSE).

2.2 Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

2.2.1 Étude des modes longitudinaux

2.2.1.1 Conditions expérimentales et présentation des résultats

Nous avons mesuré la fréquence Brillouin et la largeur spectrale du mode LA dans la silice (Suprasil F300) entre 5 K et 1300 K. Toutes les mesures sont réalisées en rétrodiffusion (ou pseudo-rétrodiffusion) avec le spectromètre tandem FPP-FPS à $\lambda_0 = 514,5$ nm. La lumière diffusée est collectée dans un cône de demi-angle au sommet de 40 mrad⁴. Les mesures à basse température sont réalisées dans un cryostat Oxford OptistatCF à circulation d'hélium. La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple rhodium-fer placé sur le doigt froid du cryostat⁵. Les mesures à haute température ont été réalisées à l'aide d'une platine chauffante Linkam modèle TS1500. Un avantage de la platine Linkam est son faible encombrement mais l'inconvénient associé est que la fenêtre optique du four, elle-même en silice, est très proche de l'échantillon (à environ 5 mm). Il en résulte que dans la géométrie de rétrodiffusion employée on collecte aussi le signal Brillouin diffusé par la fenêtre optique. Il est alors nécessaire d'en tenir compte dans l'analyse des spectres. Cette fenêtre étant refroidie par une circulation d'eau, sa fréquence Brillouin est faiblement dépendante de la température, ce qui facilite la séparation des deux signaux⁶. Des mesures ont été réalisées jusqu'à ~ 1600 K au-delà de la température de transition vitreuse, où des effets cinétiques sont apparus liés au phénomène de « trempe/recuit » proche de T_g . C'est pourquoi nous limitons l'analyse à 1300 K.

Les résultats sont présentés dans la figure 2.8. On observe une diminution de la fréquence Brillouin jusqu'à environ 55 K suivi d'un durcissement en accord avec les résultats antérieurs [147, 148, 72, 35]. Les largeurs spectrales associées présentent un maximum au voisinage de 125 K. Nous comparons dans la figure 2.9 le frottement interne $Q^{-1} = \Gamma/\Omega$ déduit de ce travail avec les anciennes mesures de Vacher, Pelous, Tielbürger et coll. [147, 148, 72]. Bien que toutes les données présentent la même tendance, on observe un écart significatif sur la valeur absolue de Q^{-1} entre les différentes mesures. Cet écart est maximum au niveau du pic d'atténuation et s'annule pour les atténuations les plus faibles mesurées à basse température. Notons que les mesures ont été obtenues à des fréquences légèrement différentes (du fait de l'emploi de longueurs d'ondes différentes). L'écart réel (à fréquence identique) est encore plus grand que l'écart apparent dans la

4. Les conditions d'illumination-collection sont telles que le volume diffusant est d'environ 50 μm de diamètre par 2 mm de longueur.

5. L'échantillon est collé par un vernis (General Electric réf. 7031, Cryophysics S.A.) sur un porte échantillon en cuivre en contact avec le doigt froid.

6. Au-delà de 970 K, la détermination de la largeur est difficile car, à cause du recouvrement d'ordres, les pics Brillouin de la fenêtre et de l'échantillon se superposent.

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

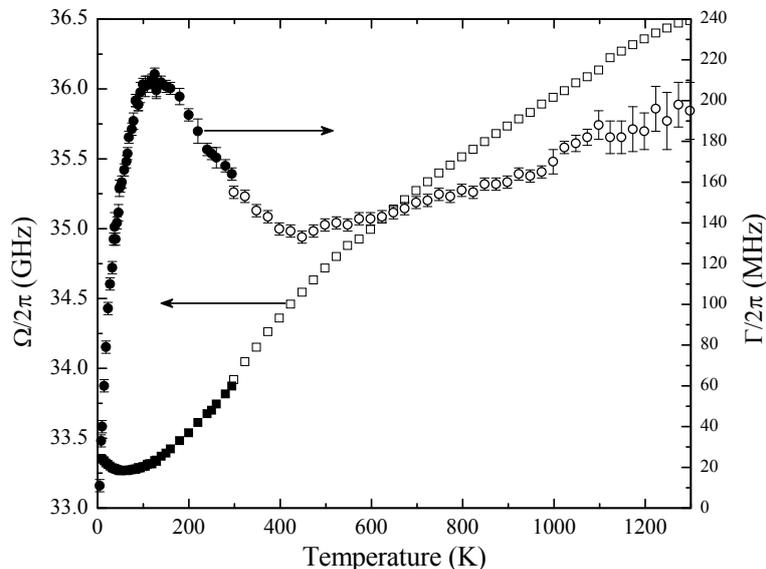


FIGURE 2.8 – Fréquences Brillouin $\Omega/2\pi$ (symboles carrés) et largeurs $\Gamma/2\pi$ (symboles ronds) du mode LA en fonction de la température. Les symboles pleins sont issus de mesures réalisées dans un cryostat en pseudo-rétrodiffusion ($\theta = 177^\circ$), les symboles ouverts sont des mesures en réflexion.

figure 2.9. Une discussion avec R. Vacher nous a permis de comprendre l'origine probable de cet écart. Dans les années soixante-dix, la déconvolution des raies spectrales n'était pas aussi aisée que maintenant. En particulier, du fait de la large bande passante du FPP devant la largeur des raies à analyser, on négligeait de corriger les spectres de la fonction de transmission réelle du FPP. Cette approximation est d'autant moins bonne que les raies à analyser sont larges, ce qui explique probablement les écarts observés dans la figure 2.9.

2.2.1.2 Analyse et discussion

Relaxations activées thermiquement

Deux mécanismes d'origine physique très différente contribuent à l'atténuation acoustique dans les verres jusqu'aux fréquences hypersoniques. Le premier provient du couplage des ondes acoustiques avec les défauts relaxationnels existant dans les verres. Ce mécanisme domine l'atténuation acoustique aux fréquences soniques et ultrasoniques dans la plupart des verres. Le second mécanisme qui est le mécanisme d'atténuation dominant dans les cristaux est l'interaction avec les phonons du bain thermique. Nous reprenons ici en détail l'analyse de l'atténuation acoustique développée par Vacher, Courtens et Foret [73] dans le cas de la silice et appliquée aux nouvelles données expérimentales.

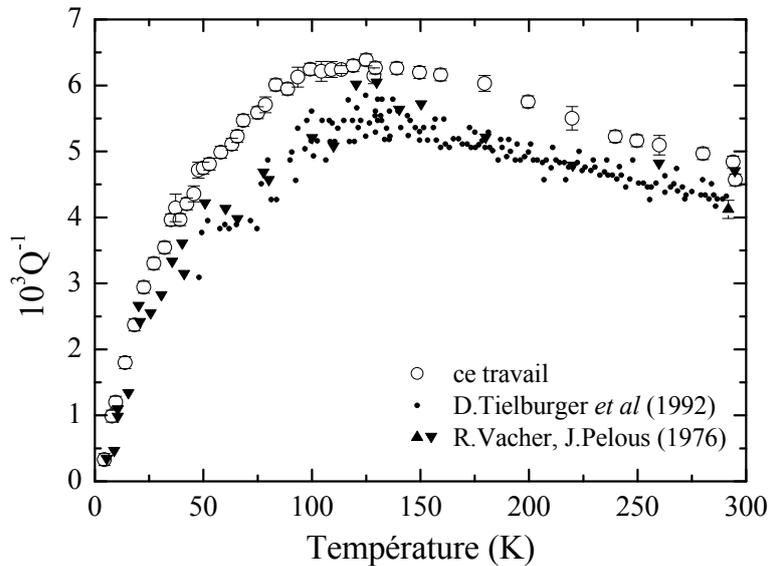


FIGURE 2.9 – *Frottement interne en fonction de la température. On compare les nouvelles données acquises dans ce travail à la fréquence ≈ 34 GHz avec des données plus anciennes de la littérature à une fréquence légèrement différente ≈ 35 GHz [147, 148, 72].*

La contribution des relaxations activées thermiquement (TAR) à l'atténuation a été décrite dans la section 1.3.3 pour les fréquences ultrasoniques. Nous souhaitons extrapoler ce modèle aux fréquences hypersoniques. Comme nous l'avons vu dans la section 1.3.3, le paramètre C_{TAR} , qui gouverne l'intensité de la contribution, peut varier d'une expérience à une autre. Une détermination indépendante de ce paramètre peut être effectuée avec les variations de vitesses associées. En effet, le minimum observé à ~ 55 K dépend uniquement de la contribution des TAR. Après ajustement des variations de vitesse $\delta v/v$ par la formule 1.28 nous trouvons $C_{TAR} = 1,9 \times 10^{-3}$. La figure 2.10 montre le modèle des TAR (ligne continue) comparé à nos nouvelles mesures de frottement interne. Il est clair que celui-ci ne peut pas rendre compte de la totalité de l'atténuation. Il reste une différence importante (ligne pointillée) qui peut raisonnablement être attribuée aux mécanismes anharmoniques comme nous le discutons dans la section suivante.

À basse température, l'atténuation due à l'anharmonicité doit être nulle : la contribution restante $Q_{exp}^{-1} - Q_{TAR}^{-1}$ ne chute pas assez vite pour qu'on puisse l'attribuer exclusivement à l'anharmonicité (flèche verticale dans la figure 2.10). Il reste donc la place pour un autre processus, qui est identifié aux systèmes à deux niveaux tunnel relaxants (TLS - voir page 27). Ces TLS créent le plateau d'atténuation à basse fréquence et basse température, qui est un phénomène universel des matériaux désordonnés [53]. La position, l'extension et la hauteur de ce plateau dépendent légèrement de la fréquence. Dans

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

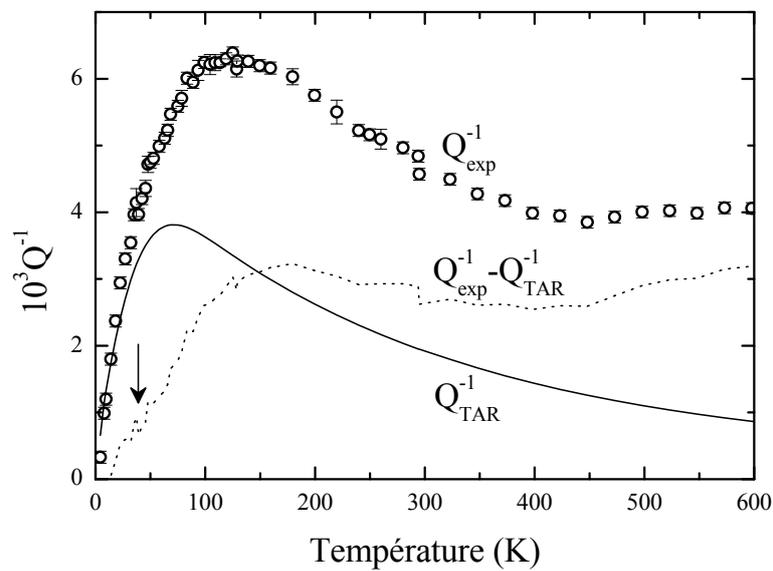


FIGURE 2.10 – *Frottement interne en fonction de la température. La ligne continue représente le modèle Q_{TAR}^{-1} avec les paramètres obtenus à plus basse fréquence (la valeur de C_{TAR} est discutée dans le texte). La ligne pointillée représente la différence entre cette extrapolation et les données expérimentales. Cette différence correspond principalement aux processus anharmoniques. La flèche montre la position supposée de la contribution basse température des systèmes tunnels relaxants.*

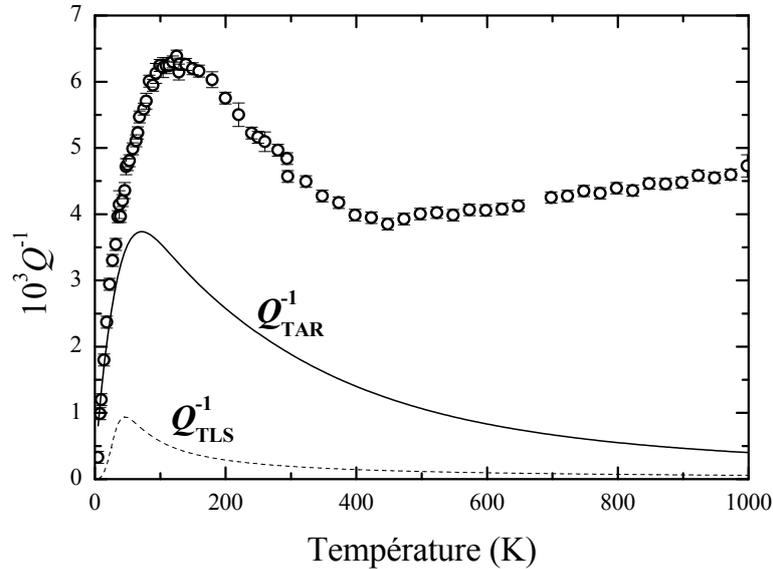


FIGURE 2.11 – *Frottement interne en fonction de la température. Estimation de la contribution produite par les systèmes à deux niveaux relaxants Q_{TLS}^{-1} , donnée par la formule 2.16.*

la gamme des hypersons le plateau vient se fondre dans la contribution des TAR [67] et n'est plus distinguable. La position en température du plateau croît en $\Omega^{1/3}$ comme nous le suggère les données obtenues entre 330 MHz et 930 MHz par Jones [67]. Si l'on prend $T_0 \approx 3$ K à 46 MHz, on trouve $T_0 \approx 35$ K à 35 GHz. L'intensité de cette contribution est évaluée de la même manière en utilisant les données de Topp et Cahill [149]. Nous savons de plus que dans la gamme de températures inférieure au plateau $Q^{-1} \propto T^3$ et qu'au-dessus $Q^{-1} \propto T^{-1}$ [66]. On propose la formule empirique suivante :

$$Q_{TLS}^{-1} = \frac{C_{TLS}}{(T_0/T^3) + (T/T_0)} \quad (2.16)$$

avec $T_0 = 35$ K et $C_{TLS} = 1,65 \times 10^{-3}$. Le profil de cette contribution estimée est donné dans la figure 2.11.

Anharmonicité

Rappelons que l'anharmonicité est l'interaction des ondes acoustiques avec les phonons thermiques, comme nous l'avons vu dans la section 1.3.4. Ce mécanisme d'atténuation, dominant dans les cristaux, existe aussi dans les matériaux amorphes [76, 93]. Dans notre cas, la contribution anharmonique Q_{anh}^{-1} au frottement interne est évaluée en retranchant les contributions TAR et TLS calculées précédemment à la mesure expérimentale :

$$Q_{anh}^{-1} = Q_{exp}^{-1} - (Q_{TAR}^{-1} + Q_{TLS}^{-1}) . \quad (2.17)$$

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

Nous analysons cette contribution par la description d'Akhiezer, étendue aux basses températures grâce à une relaxation de Debye. De plus nous utilisons un temps de relaxation des modes thermiques moyen $\tau_{th}(T)$ et une constante de Grüneisen des modes thermiques γ_{th} indépendante de la température. Nous avons

$$Q_{anh}^{-1} = A(T) \left[\frac{\Omega\tau_{th}}{1 + \Omega^2\tau_{th}^2} \right], \quad (2.18)$$

$$A(T) = \gamma_{th}^2 \frac{C_v T v_{l,t}}{2\rho v_D^3}, \quad (2.19)$$

où C_v la chaleur spécifique, $v_{l,t}$ la vitesse longitudinale ou transverse, v_D la vitesse de Debye et ρ la masse volumique. Dans cette équation la constante de Grüneisen des modes thermiques γ_{th} est à priori le seul paramètre inconnu. La fonction entre crochets de la formule 1.31 présente un maximum lorsque $\Omega\tau_{th} = 1$. Nous avons dessiné Q_{anh}^{-1}/A divisé par γ_{th}^2 dans la figure 2.12(a). Les points expérimentaux présentent un maximum à $T_{max}=80$ K dont l'amplitude vaut $\gamma_{th}^2/2$. Nous en déduisons que $\gamma_{th}^2 = 3,8$. Grâce à la connaissance de γ_{th} et de Q_{anh}^{-1} , la résolution de l'équation 2.18 nous donne τ_{th} ⁷. Nous obtenons les temps de relaxation en fonction de la température montrés dans la figure 2.12(b) sur lesquels nous avons superposé un guide pour les yeux⁸.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, dans le cas du quartz, les temps de relaxation $\tau_{th}(T)$ obtenus à partir de la conductivité thermique $K(T)$ et de l'atténuation sont remarquablement similaires. La signification physique de τ_{th} est la suivante : c'est le temps de vie moyen des excitations du bain thermique, qui à suffisamment haute température sont contrôlées par les processus Umklapp. Dans le cas de la silice, l'équation cinétique 1.6 n'est pas applicable. En effet la conductivité thermique K calculée grâce aux temps de relaxation des modes thermiques τ_{th} est beaucoup plus grande que celle mesurée expérimentalement. De plus la conductivité calculée augmente lorsque la température diminue, comme observé dans le cristal, tandis que nous savons que la conductivité expérimentale décroît lorsque la température diminue. Cette constatation confirme la nature non-propagative des modes de haute fréquence dans les verres, modes qui influencent la conductivité thermique lorsque T devient supérieur au plateau.

Finalement, l'atténuation à 34 GHz dans la silice peut être décomposée en trois mécanismes comme nous l'illustrons dans la figure 2.13. Cette analyse peut être généralisée

7. Pour déterminer $\tau_{th}(T)$ à partir de Q_{anh}^{-1} il faut résoudre une équation du type $y = x/(1+x^2)$ où $y = Q_{anh}^{-1}/A$ et $\tau_{th} = x/\Omega$. Lorsque $y \leq 1/2$ l'équation possède deux solutions $x_{\pm} = (1 \pm \sqrt{1-4y^2})/2y$. Dans un cas $\tau_{th} = x_+/\Omega$ lorsque $T < T_{max}$ et dans l'autre cas $\tau_{th} = x_-/\Omega$ lorsque $T > T_{max}$. Quand $y > 1/2$ la solution x est imaginaire. On prend $x = 1$ comme plus proche solution et dans ce cas $\tau_{th} = 1/\Omega$.

8. Les valeurs de $\tau_{th}(T)$ peuvent être ajustées par un polynôme en puissances inverses pour nous permettre de dessiner le guide pour les yeux des figures 2.12(b) puis 2.12(a) : $\tau_{th}(T) = A_1 + A_2/T + A_3/T^2 + A_4/T^3$ avec $A_1 = 9,8 \pm 0,6 \times 10^{-14}$ s, $A_2 = 1,4 \pm 0,9 \times 10^{-13}$ s.K⁻¹, $A_3 = 1,6 \pm 0,3 \times 10^{-8}$ s.K⁻² et $A_4 = 1,9 \pm 0,3 \times 10^{-6}$ s.K⁻³.

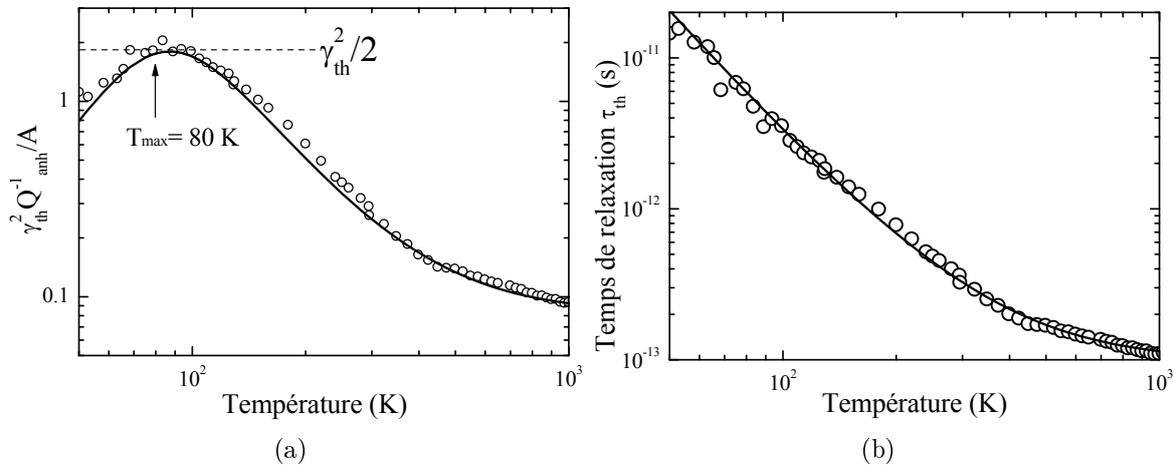


FIGURE 2.12 – (a) Frottement interne produit par l’anharmonicité Q_{anh}^{-1} divisé par A/γ_{th}^2 en fonction de la température. La ligne solide est déterminée à partir de la ligne de la figure b. La position du maximum est T_{max} et sa hauteur donne $\gamma_{th}^2/2$. (b) Temps de relaxation des modes thermiques τ_{th} en fonction de la température. La ligne est un guide pour le yeux.

à d’autres verres et particulièrement aux verres tétraédriques dès lors que l’atténuation a été mesurée sur un large intervalle de fréquences et de températures. Ainsi Guimbretière et coll. [86] montrent que dans $v\text{-GeO}_2$ les TAR dominent totalement l’atténuation en-dessous de T_g . Au contraire, Rat et coll. [150] montrent que dans la silice densifiée c’est l’anharmonicité qui domine [151]. Carini et coll. [152] ont appliqué cette démarche avec succès dans des verres de $(M_2O)_{0,14}(B_2O_3)_{0,86}$ où $M=\text{Li}$ ou K .

Durcissement structural

Nous avons vu que deux mécanismes principaux expliquent l’atténuation du son. Par transformée de Kramers-Kronig, nous pouvons déterminer à partir du frottement interne Q^{-1} les variations relatives de la vitesse dynamique (ou relaxée) $\delta v/v$, en vertu des formules données dans la section 1.3.1. La variation relative de vitesse produite par la contribution TAR est donnée par la formule 1.28 page 29. Rappelons que la variation relative de vitesse produite par l’anharmonicité (formule 1.34 page 36) s’écrit

$$(\delta v/v)_{anh} = -\frac{A(T)}{2} \left[\frac{1}{1 + \Omega^2 \tau_{th}^2} \right] \quad (2.20)$$

où $A(T)$ est donné par la formule 2.19. Cette quantité décroît avec l’augmentation de la température et traduit un comportement « normal » : lorsque la température augmente

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

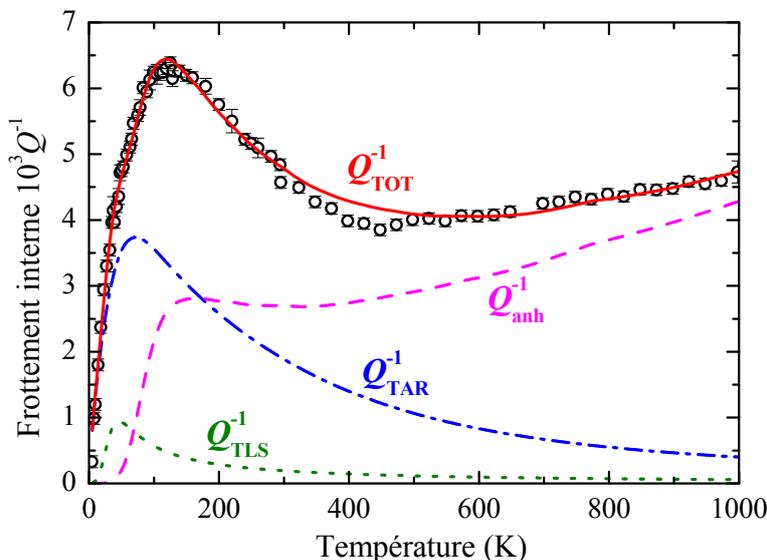


FIGURE 2.13 – *Frottement interne en fonction de la température. Superposition des différentes contributions, de leur somme Q_{tot}^{-1} et des données expérimentales de ce travail.*

la vitesse diminue. On soustrait les variations de vitesse dues à ces deux processus dynamiques à la vitesse expérimentale v_{exp} pour obtenir la vitesse non relaxée v_{∞} , par définition indépendante de la fréquence. La vitesse expérimentale en fonction de la température est obtenue à partir de la fréquence Brillouin et de la formule 2.4 en interpolant les indices trouvés dans la littérature [153, 154].

$$v_{\infty} = v_{exp} - v_0[(\delta v/v)_{TAR} + (\delta v/v)_{anh}] \quad (2.21)$$

où $v_0 = 5880$ m/s est la vitesse de référence, c'est-à-dire la vitesse expérimentale à la température la plus basse. Cette opération est illustrée dans la figure 2.14(a). Le minimum des vitesses est décrit par le modèle des TAR (ligne continue rouge). L'augmentation de v_{∞} avec la température (ligne pointillée) montre le durcissement anormal de la silice provoqué par des changements structuraux. Comme on peut le voir sur la figure 2.14(b) on obtient une courbe maîtresse de v_{∞} sur laquelle viennent se superposer les mesures à différentes fréquences. Nous pourrions accéder à la vitesse non relaxée en mesurant la vitesse à très haute fréquence, mais nous savons que dans ce cas les ondes acoustiques s'hybrident avec les modes du pic de bosons.

Une démarche identique permet de mettre en évidence que la vitesse non-relaxée $v_{\infty}(T)$ augmente avec la température dans d -SiO₂ [150] et dans v -GeO₂ [86]. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 page 14, l'augmentation de la vitesse à haute température est commune aux verres possédant une unité tétraédrique. Quelle est l'origine microscopique de ce durcissement anormal ? Grâce à l'utilisation d'un potentiel particulier

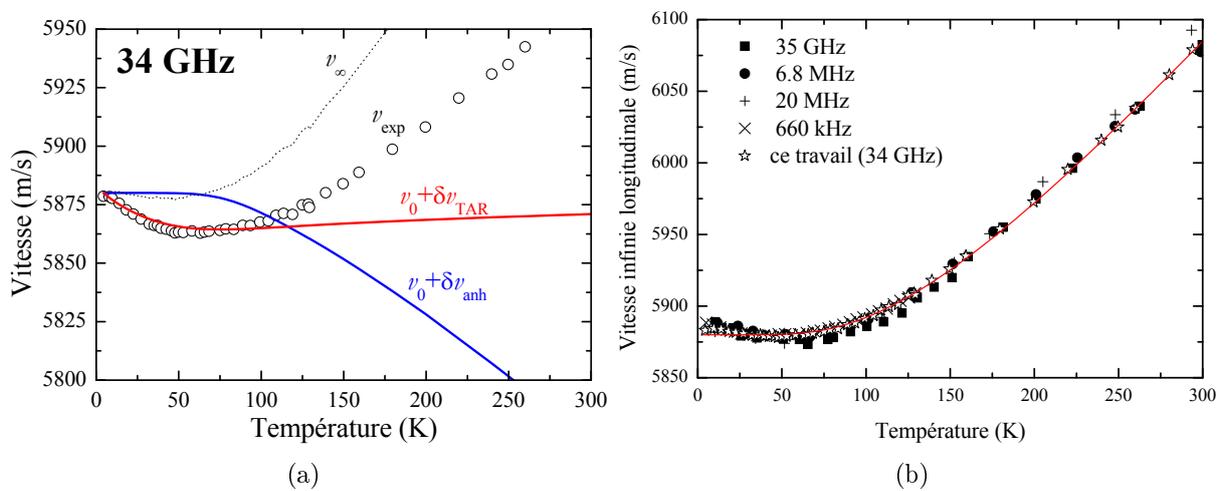


FIGURE 2.14 – (a) Vitesse LA en fonction de la température (ronds) à 34 GHz. Les lignes continues montrent les variations de vitesses calculées δv_{TAR} et δv_{anh} dues aux TAR et à l'anharmonicité, où v_0 est la vitesse de référence. L'augmentation de la vitesse non-relaxée v_∞ (ligne pointillée) avec la température met en évidence le durcissement structural anormal. (b) Vitesse LA non relaxée en fonction de la température, pour plusieurs fréquences : 660 kHz [77], 6,8 MHz [76], 20 MHz [85], 35 GHz [147]. La ligne est un guide pour les yeux.

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

dans des simulations de dynamique moléculaire (DM), Kieffer et coll. [155] ont identifié les processus microscopiques à l'origine du durcissement structural. Il existerait dans la silice des transitions locales abruptes associées au déplacement de l'atome d'oxygène dans les anneaux de six unités, sous forme de rotations coopératives des ponts Si-O-Si (figure 2.15(a)), semblables à la transformation de phase entre la cristobalite α et β . La cristobalite α possède une densité plus élevée et un module de compressibilité plus faible que la phase β . Les anneaux passent d'une configuration à une autre de manière réversible, par activation thermique. Sous expansion thermique les anneaux deviennent plus symétriques, la proportion de la forme β augmente et le module de compressibilité augmente graduellement (figure 2.15(b)). Ces transformations réversibles laissent intact l'ordre à courte et à moyenne distance (la longueur des liaisons et leurs angles, la distribution de la taille des anneaux, etc). Cette explication est pertinente pour plusieurs raisons. D'une part, le potentiel utilisé permet de reproduire avec succès la transition entre les phases α et β de la cristobalite et de plusieurs autres polymorphes de la silice. D'autre part, la cristobalite a longtemps été l'archétype des modèles structuraux de la silice, en raison de nombreuses similarités expérimentales avec celle-ci, car tous les deux sont formés par refroidissement du liquide. Enfin, ce modèle permet d'expliquer aussi le maximum de la compressibilité à haute pression. Ce mécanisme, semblable à une transition de phase, ne produit pas d'atténuation. Une explication possible est que la transition étant distribuée en température, la plupart du volume est toujours très loin de la condition $\Omega\tau \approx 1$. L'atténuation associée doit donc être trop faible pour être observable.

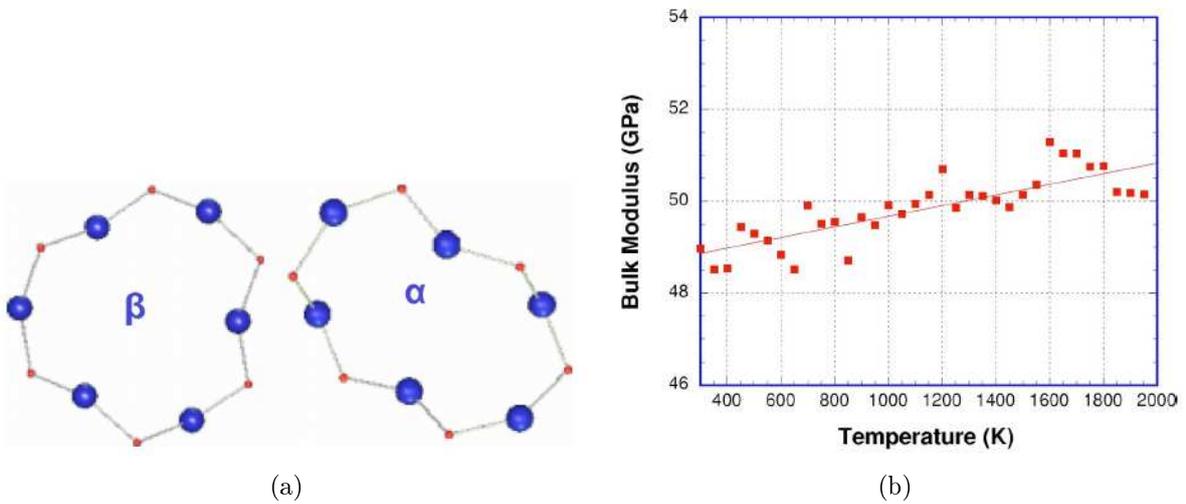


FIGURE 2.15 – (a) Géométrie des anneaux à 6 unités dans la cristobalite β et α . Les atomes d'oxygène et de silicium sont représentés par des sphères bleues et rouges, respectivement. La phase α possède une densité plus importante mais un module de compressibilité plus faible, comparée à la phase β [156]. (b) Module de compressibilité de la silice issu des simulations en DM de Huang et Kieffer [156].

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

2.2.2 Étude des modes transverses

L'analyse des données de la littérature montre que, dans les gammes de fréquences sonore et ultrasonique, l'atténuation des modes transverses présente exactement les mêmes caractéristiques que l'atténuation longitudinale. Le pic d'atténuation au voisinage de 50 K associé à un processus dissipatif de l'onde par des défauts structuraux peut être décrit par la même distribution de défauts, représentés par des doubles puits de potentiel asymétriques. En revanche, peu ou pas d'information existe à plus haute fréquence, là où l'atténuation devient dominée par l'anharmonicité. Il n'est pas évident que les phonons du bain thermique se couplent aussi efficacement avec le mode de cisaillement qu'avec le mode de compression [92]. En effet les modes thermiques sont des modes de haute fréquence pour lesquels le vecteur d'onde n'est plus défini, ce qui implique probablement le relâchement des règles de sélection en vigueur dans les cristaux. Rappelons que les modes TA dominent la densité d'états vibrationnels et de ce fait les propriétés thermiques des verres [157]. Nous présentons ici une étude par diffusion Brillouin de la lumière du mode TA dans la silice dans la gamme des hautes températures, de 300 K à 1000 K, où l'on sait que l'anharmonicité domine l'atténuation.

Ces mesures sont difficiles car l'intensité diffusée est faible. Celle-ci dépend du coefficient photoélastique de Pockels (formule 2.7 page 47), avec les coefficients respectivement $p_{44} = -0,08 \pm 0,01$ [137] et $p_{12} = 0,28 \pm 0,01$ [34] pour les modes TA et LA. L'intensité diffusée est donc dix fois moindre pour le mode transverse que pour le longitudinal. Nous avons travaillé sur un échantillon de silice Tetrasil SE avec un angle de diffusion $\theta = 89,7^\circ$ à $\lambda_0 = 514,5$ nm. Cette configuration permet à la fois de mesurer le mode TA de fréquence ~ 15 GHz et le mode LA de fréquence ~ 24 GHz. En revanche l'élargissement par convergence est très important. Cela impose de travailler avec un angle de collection faible, ce qui limite encore d'avantage l'intensité diffusée. Nous avons employé un doublet afocal de collection 500-500 et limité le demi-angle de collecte $\alpha = 5$ mrad par un diaphragme rectangulaire de 5×10 mm². Dans ces conditions nous faisons la déconvolution du spectre avec une fonction porte $C(\nu)$ de largeur 75 MHz. Un spectre typique correspondant à environ quatre heures d'acquisition est montré dans la figure 2.16. Le rapport signal sur bruit est très médiocre. L'ensemble des résultats est présenté dans les figures 2.17(a) et 2.17(b) pour les modes TA et LA.

Nous observons pour le mode TA un durcissement analogue au mode LA, en accord avec les mesures de la littérature [34, 36, 35]. La compressibilité calculée grâce aux vitesses LA et TA nous permet de confirmer l'anomalie de compressibilité observée par Polian et coll. [35] (voir figure 2.18), sous la forme d'un changement de régime progressif à environ 900 K. Cette anomalie pourrait être liée à un changement de structure, associé à la transition du quartz $\alpha - \beta$ qui survient à 846 K. Les mesures de Ω et Γ nous permettent de calculer le frottement interne Q^{-1} (montré dans la figure 2.19(b)), et de le comparer aux modèles d'atténuation. Les mesures transverses ont été complétées par les données basse

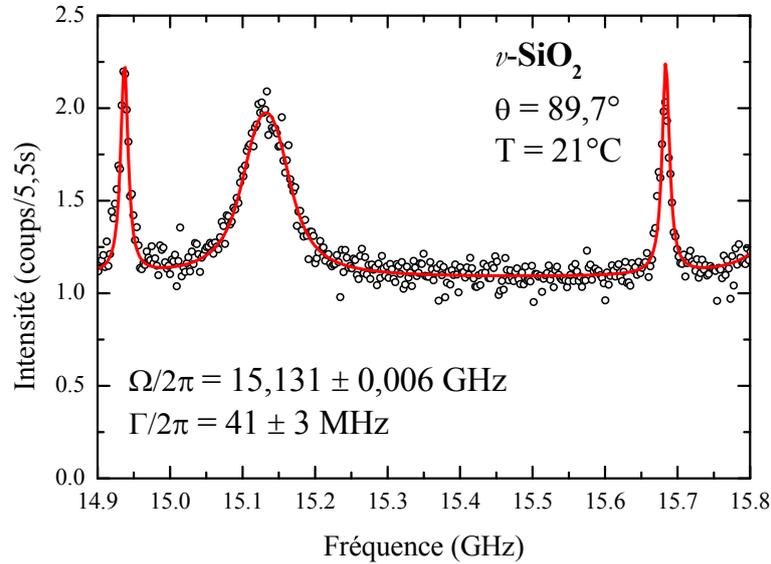


FIGURE 2.16 – Spectre Brillouin du mode transverse dans la silice, mesuré avec un Fabry-Pérot sphérique d'épaisseur 100 mm ($ISL = 0,75$ GHz).

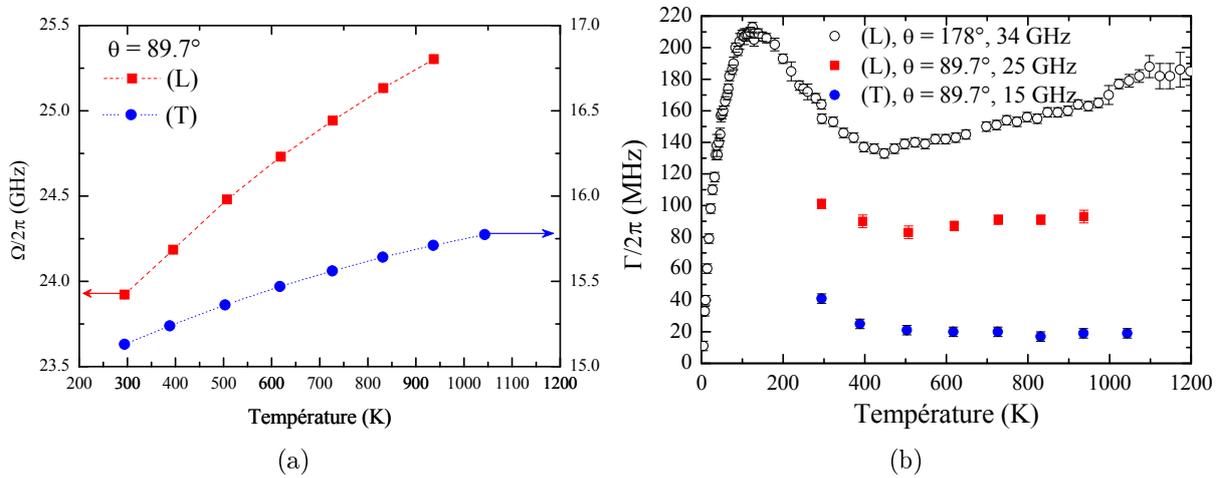


FIGURE 2.17 – (a) Fréquences Brillouin des modes TA et LA en fonction de la température avec un angle de diffusion de $\theta = 89,7^\circ$. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. (b) Largeurs Brillouin en fonction de la température, pour différentes polarisations et géométries de diffusion.

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

température de Vacher et coll. [76] à la même fréquence. Le modèle des relaxations activées thermiquement, qui produit un pic d'atténuation aux alentours de 50 K, est fixé et varie seulement avec la fréquence d'étude. À haute température, l'anharmonicité domine. Nous pouvons calculer les τ_{th} expérimentaux à partir de Q_{anh}^{-1} , comme expliqué dans la section 2.2.1.2. Ils sont dessinés dans la figure 2.19(a) et nous constatons, qu'à la dispersion des mesures près, en supposant γ_{th} constant, les τ_{th} sont identiques. La contribution anharmonique peut être obtenue en modifiant la constante A de la formule 2.19 qui est proportionnelle à la vitesse longitudinale ou transverse et en utilisant le guide pour les yeux de $\tau_{th}(T)$. Comme on peut le voir sur la figure 2.19(b) l'accord entre le modèle et nos nouvelles données est satisfaisant. Rappelons que les lignes continues montrées pour 24 GHz et 15 GHz ne sont pas des ajustements. Le modèle décrivant l'anharmonicité est donc compatible avec nos nouvelles données Brillouin transverses. Nous montrons ainsi qu'à haute température, l'atténuation du mode transverse est essentiellement due à l'anharmonicité.

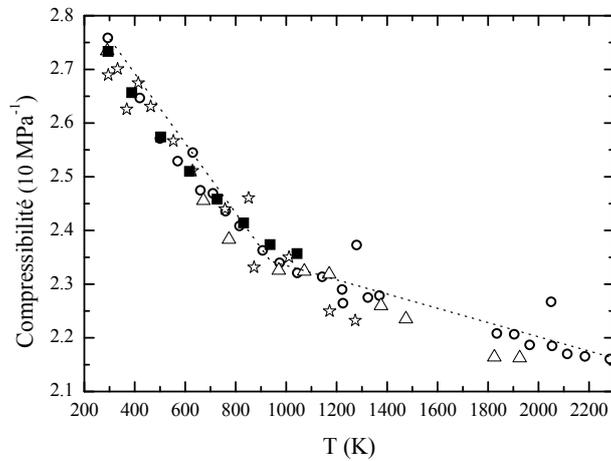


FIGURE 2.18 – *Compressibilité en fonction de la température. Nos nouvelles données (carrés noirs) sont comparées à celles de Polian et coll.[35] (ronds) recalculées avec un nouvel indice de réfraction [154], Bucaro et coll.[34](triangles) et Krol et coll.[36](étoiles). La ligne pointillée est un guide pour les yeux qui montre le changement de régime anormal à environ 900 K.*

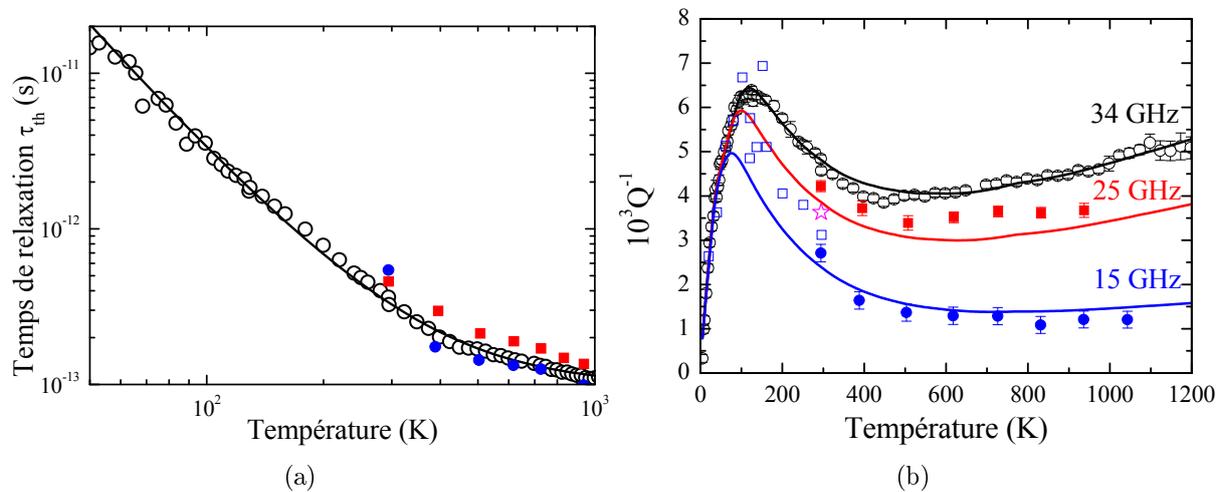


FIGURE 2.19 – (a) *Temps de relaxation τ_{th} en fonction de la température, issus de nos trois séries de mesures : longitudinaux à 35 GHz (cercles), longitudinaux à 25 GHz (carrés) et transverses à 16 GHz (ronds).* (b) *Frottement interne Q^{-1} en fonction de la température et lignes théoriques associées incluant les TLS, les TAR et l'anharmonicité. La contribution due aux TLS est identique dans tous les cas et évaluée grâce à la formule 2.16. L'étoile montre une mesure longitudinale antérieure faite à $\theta = 90, 15^\circ$ [158]. Les carrés vides montrent des mesures transverses de Vacher et coll.[76].*

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

2.2.3 Diffusion quasi-élastique

Le spectre de diffusion de la lumière de la plupart des verres présente une diffusion quasi-élastique (DQE). Comme on peut le voir dans la partie supérieure de la figure 2.20, le spectre Raman basse fréquence de la silice présente, en-dessous du pic de bosons dont le sommet se trouve vers 1 THz, un excès d'intensité quasi-élastique dans la région $10 < \nu < 500$ GHz. Cet excès, caractéristique de l'état vitreux, est aussi visible en diffusion de neutrons. Il est en désaccord avec le modèle de Debye qui prédit une augmentation de l'intensité en ω^2 . L'intensité du pic de bosons obéit à la loi de Bose tandis que la DQE possède une augmentation beaucoup plus forte. Les premières mesures ont été faites par Winterling [159] et elles ont été expliquées par Theodorakopoulos et Jäckle [160]. Leur idée est que l'intensité DQE et l'atténuation ultrasonique trouvent leur origine dans les mêmes défauts relaxants. Au passage de l'onde acoustique, le défaut passe d'une configuration à une autre par effet tunnel ou par activation thermique et sa susceptibilité diélectrique est modifiée. L'intensité DQE et l'atténuation doivent donc être proportionnels. Nous avons vu que l'atténuation est constituée de 3 mécanismes : les systèmes à deux niveaux relaxants (TLS), les relaxations activées thermiquement (TAR) et l'anharmonicité. Quels sont les processus qui contribuent à la DQE ?

La dépendance en température peut être utilisée pour séparer la DQE de l'épaulement basse-fréquence du pic de bosons. On déduit la partie imaginaire de la fonction de susceptibilité dynamique à partir de l'intensité Raman $I(\nu)$

$$\chi''(\nu) = \frac{I(\nu)}{n(\nu) + 1} \quad (2.22)$$

où $n(\nu)$ est le facteur de Bose

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} . \quad (2.23)$$

Nous avons calculé χ'' à 35 GHz à partir du spectre Raman basse-fréquence provenant des mesures de qualité de Wiedersich et coll. [161], pour plusieurs températures de 32 K à 300 K. Le frottement interne Q^{-1} provient de notre nouvelle mesure et de la décomposition suivant les différentes contributions. Nous avons dessiné dans la figure 2.21 la susceptibilité χ'' en fonction du frottement interne en prenant tout d'abord le frottement interne total mesuré Q_{exp}^{-1} , puis les valeurs du frottement interne Q_{TAR}^{-1} du modèle des TAR seul et enfin $Q_{TAR}^{-1} + Q_{TLS}^{-1}$ la somme des contributions des modèles des TAR et des TLS. Les droites issues de l'origine nous aident à tester la proportionnalité. Les flèches indiquent les températures croissantes. Nous constatons que le résultat obtenu avec le modèle des TAR se rapproche plus de la proportionnalité attendue que celui obtenu avec la somme des modèles TAR et TLS. C'est une indication possible que l'origine des TLS n'est pas la même que les TAR. En revanche, l'atténuation totale et les TAR montrent tous les deux une proportionnalité, à la précision des expériences. À partir de cette figure,

Chapitre 2. Phonons acoustiques étudiés par diffusion Brillouin

il est impossible de montrer de façon concluante que les TAR seuls peuvent contribuer à la DQE. L'écart des points à la droite de proportionnalité est systématique, ce qui suggère un problème expérimental comme par exemple la contribution d'un bruit de fond parasite.

Comme le montre la figure 2.20 (partie inférieure), Wiedersich et coll. observent que, de 10 GHz à 500 GHz environ, la susceptibilité $\chi''(\nu)$ peut être ajustée par des lois de puissance du type $\chi'' \propto \nu^\alpha$ où $\alpha(T)$ est proportionnel à la température. Ils extrapolent ces lois de puissance sur sept ordres de grandeur, en descendant jusqu'à 1 kHz, et les comparent [162] aux mesures du frottement interne issues de la littérature. Pour pouvoir les comparer, ils ramènent les valeurs de χ'' au frottement interne mesuré à 34 GHz. Cette manière de procéder est évidemment sujette à discussion car nous avons vu qu'une partie de l'atténuation à 34 GHz est aussi produite par l'anharmonicité. La comparaison est montrée dans la figure 2.22, où nous nous sommes restreints à la gamme de fréquences dominée par les TAR, soit jusqu'à 1 GHz environ. Les données de Q^{-1} sont déterminées pour cinq températures et pour douze fréquences, par interpolation si nécessaire des mesures existantes. L'étalement dans les points est dû à la difficulté pour les expérimentateurs de calibrer Q^{-1} , comme nous l'avons vu dans la section 1.3.3 page 31. Nous avons superposé des lignes continues calculées en utilisant le modèle des TAR seulement, présenté au chapitre 1. Les lignes continues sont en excellent accord avec les données, même si la contribution des TLS n'est pas prise en compte à basse température. Une divergence apparaît pour les valeurs de $Q^{-1} \approx 10^{-4}$. En effet les faibles valeurs de frottement interne sont facilement affectées par les erreurs de calibration. En revanche, l'inadéquation des lois de puissance proposées par Wiedersich et coll. (lignes pointillées) est particulièrement visible à 50 K et 80 K, où Q^{-1} est généralement le plus fort. Nous concluons que les lois de puissance couramment utilisées dans la littérature [163, 162, 164] sont des outils *ad hoc* qui ne représentent qu'approximativement les données.

En résumé, la DQE a comme origine les fluctuations d'indice liées aux défauts de structure relaxants. La proportionnalité de l'intensité diffusée avec l'atténuation acoustique n'existe que si la diffusion de la lumière et l'amortissement des ondes ont la même origine. C'est certainement le cas pour l'atténuation liée aux TAR comme l'ont suggéré Theodorakopoulos et Jäckle [160]. On peut s'interroger sur une contribution éventuelle des TLS relaxants, selon la nature microscopique de ces systèmes, encore inconnue. Par contre, il est très improbable que le mécanisme d'anharmonicité conduise à une DQE. Notre étude n'a pas permis de conclure définitivement sur ce point, à cause de la précision limitée des mesures de diffusion de la lumière. Ces mesures sont très délicates, du fait de la faible intensité et des erreurs systématiques liées à la lumière parasite dans les spectres continus. Nous pensons qu'il serait intéressant de refaire ces mesures de DQE dans la silice.

2.2. Dispersion et atténuation du son en fonction de la température

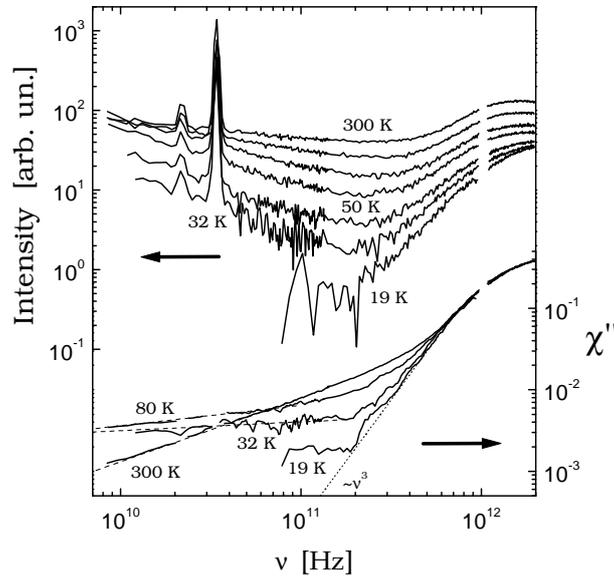


FIGURE 2.20 – En haut : spectres Raman basse fréquence bruts à différentes températures, d'après Wiedersich et coll. [162] montrant la diffusion quasi-élastique, ainsi que le pic de bosons vers 1 THz. En bas : spectres normalisés par le facteur de Bose grâce à la formule 2.22. Les lignes pointillées sont des ajustements par des lois de puissance.

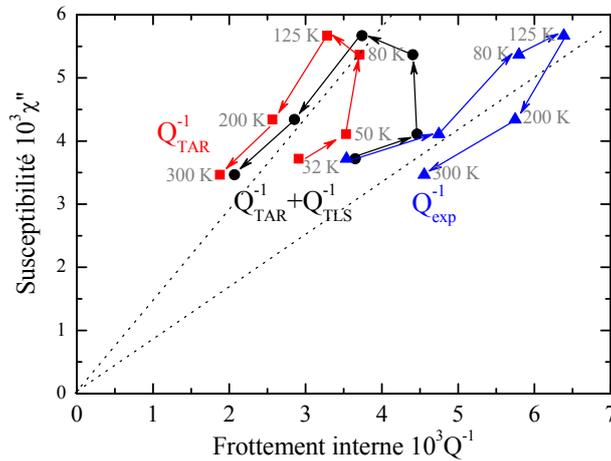


FIGURE 2.21 – Susceptibilité χ'' à 34 GHz du spectre Raman basse fréquence de la figure 2.20 en fonction du frottement interne Q_{TAR}^{-1} , $Q_{TAR}^{-1} + Q_{TLS}^{-1}$ et Q_{exp}^{-1} , comme expliqué dans le texte page 71. Les droites issues de l'origine indiquent la relation de proportionnalité idéale entre les deux grandeurs. Les flèches indiquent les températures croissantes.

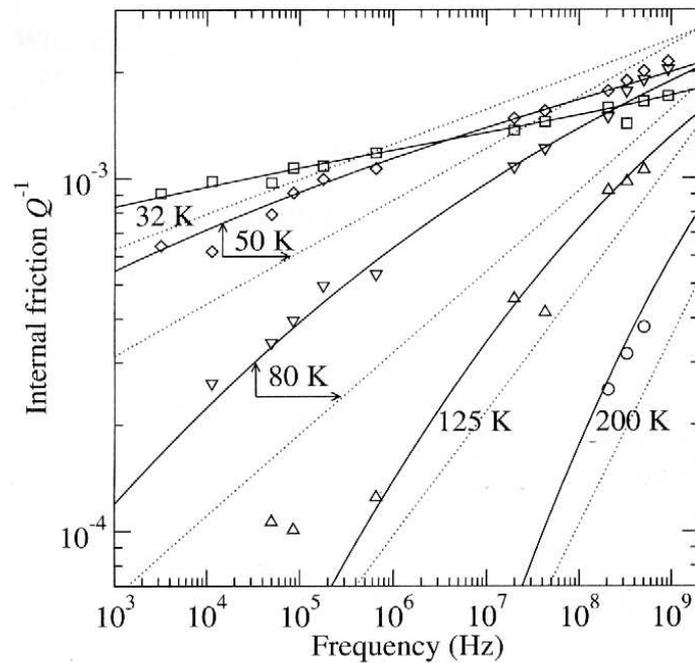


FIGURE 2.22 – *Frottement interne en fonction de la fréquence pour plusieurs températures. Les lignes pointillées sont des lois de puissance proposées par Wiedersich et coll. [162] et elles sont comparées avec les lignes continues calculées à partir de l'équation 1.27. Les symboles correspondent à des données à différentes températures (\square 32 K, \diamond 50 K, ∇ 80 K, \triangle 125 K, \circ 200 K) et à différentes fréquences (3,17 kHz [68], 11,4 kHz [72], 50 kHz [14], 86 kHz [82], 180 kHz [69], 660 kHz [77], 20 MHz [71], 43 MHz [70], 207 MHz [76], 330 MHz [67], 507 MHz [67] et 930 MHz [67]).*

2.3 Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

2.3.1 Aspects techniques liés à la Cellule à Enclumes de Diamant

2.3.1.1 Présentation de la Cellule à Enclumes de Diamant

Nous avons utilisé une cellule de Chervin (cellule à membrane) à enclumes de diamant. C'est un montage classique piston-cylindre, où deux diamants en vis-à-vis compriment une cavité déformable contenant l'échantillon, comme l'illustre la figure 2.23. Un dispositif (non représenté dans la figure 2.23) comportant une membrane annulaire remplie de gaz inerte vient appuyer de façon uniforme sur le piston. Un joint métallique ductile percé par électroérosion constitue la cavité déformable. C'est la réduction du volume de cette cavité qui entraîne l'augmentation de la pression à l'intérieur de la chambre. La chambre contient un milieu transmetteur liquide ou gazeux qui assure l'isostaticité de la pression. Le milieu transmetteur le plus courant, qui est celui que nous avons utilisé dans ce travail, est le mélange 4:1 méthanol:éthanol qui reste liquide jusqu'à ~ 10 GPa. La taille de la culasse des diamants détermine la pression maximum accessible. Nous avons travaillé avec une CED fabriquée par l'IMPMC (référence GINA) montée avec une paire de diamants de diamètre de culasse 800 μm , pour atteindre une pression maximale d'environ 10 GPa. Un rubis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ est placé dans la chambre-échantillon pour mesurer la pression qui y règne. Pour cela on mesure le déplacement du doublet de fluorescence associé aux transitions R_1 et R_2 de l'ion chrome au voisinage de 14400 cm^{-1} dont la dépendance en pression est connue par ailleurs. Une description plus détaillée de la CED est donnée dans l'annexe B.

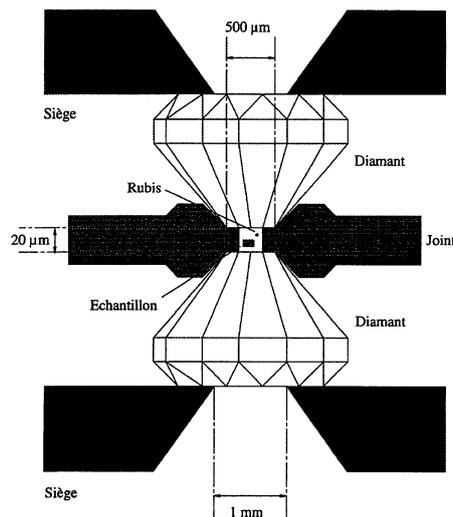


FIGURE 2.23 – Principe de la Cellule à Enclumes de Diamants. Figure extraite de [165].

2.3.1.2 Conditions expérimentales

Nous avons travaillé sur un échantillon de silice Tetrasil SE (~ 100 ppm OH). Celui-ci est prélevé dans les fragments d'une plaquette de silice d'environ $80 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La plaquette a été préalablement découpée à la scie à fil puis polie sur ses deux faces. L'échantillon dans la chambre de la CED (en fin d'expérience) est montré dans la figure 2.24. Il possède approximativement la forme d'un parallélépipède dont les dimensions sont $150 \times 110 \times 65 \mu\text{m}^3$. Le rubis est une sphérule de $10 \mu\text{m}$ (synthétisée par la société RSA, Le Rubis Company) [166]. Le liquide transmetteur de pression est préparé à partir de solutions pures à 99.9% de méthanol et d'éthanol et réfrigéré. Après chargement de l'alcool refroidi, la membrane est rapidement gonflée à 20 bars pour sceller la chambre échantillon et éviter toute évaporation et fuite du liquide. On contrôle l'épaisseur optique de la cavité diamant|liquide|diamant en observant les interférences qu'elle produit en lumière blanche.

Toutes les mesures Brillouin sont réalisées en rétrodiffusion vraie. L'illumination de l'échantillon est réalisée par une lentille de courte focale corrigée des aberrations géométriques (Gradium $f = 25$ mm). La tache de focalisation a un diamètre d'environ $10 \mu\text{m}$ et une profondeur de $120 \mu\text{m}$. La lumière diffusée est collectée par un doublet afocal 25-500 dont la première lentille est celle qui sert à l'illumination. Le volume diffusant est conjugué du trou d'entrée du spectromètre à l'aide du doublet. Un diaphragme de champ placé au foyer du doublet permet de contrôler l'angle de collection. Nous avons travaillé avec un demi-angle de collecte fixé à $\alpha = 173$ mrad. Un objectif $\times 20$ placé derrière la CED permet d'observer simultanément la chambre-échantillon et le spot laser incident pendant les réglages. Un dispositif par fibre optique permet d'envoyer le signal de fluorescence du rubis vers un spectromètre Raman. La précision de la mesure de pression est d'environ $0,1$ GPa (voir annexe B). Toutes les mesures Brillouin sont acquises avec une puissance laser au niveau de l'échantillon de 85 mW. Au cours de l'expérience, avant et après chaque changement de la pression membrane, on vérifie l'absence de dérive de la pression qui pourrait résulter d'une lente relaxation du joint. Enfin, nous avons vérifié à $4,4$ GPa l'absence de gradient de pression dans l'échantillon en mesurant la fréquence Brillouin en quatre points différents.

2.3.1.3 Pic Brillouin du milieu transmetteur de pression

Les pics Brillouin du milieu transmetteur 4:1 M:E et de la silice arrivent en coïncidence à la pression d'environ $4,5$ GPa ce qui rend difficile l'analyse de la largeur spectrale de la silice dans cette région. Je montre dans la figure 2.25, la dépendance en pression de la fréquence Brillouin de la silice extraite de ce travail (symboles carrés) et celle du mélange 4:1 M:E issue des travaux de Polian et coll [167] (symboles en forme d'étoile). La ligne solide est le résultat d'un calcul à partir de l'équation d'état de Murnaghan d'après [167]. Un spectre Brillouin typique mesuré à $2,6$ GPa est montré dans la figure 2.26. L'ensemble de nos mesures montre que la largeur Brillouin du mélange est très grande devant celle de la

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

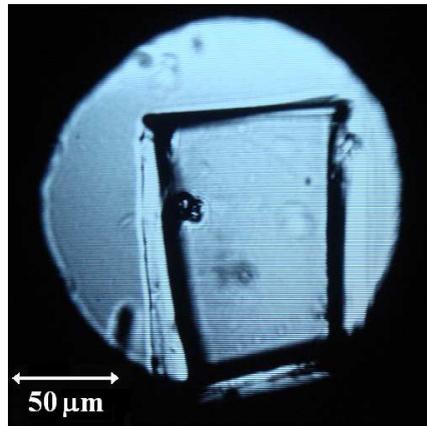


FIGURE 2.24 – *Chambre échantillon à la fin de notre expérience, à une pression de 2,7 GPa. Le rubis, qui se trouve face avant, entre l'échantillon et le diamant, a été écrasé après la deuxième montée en pression.*

silice et semble constante dans la gamme de pression étudiée ici, soit $\Gamma_{M:E}/2\pi \approx 1,54$ GHz. En effet, la transition vitreuse survient à une plus haute pression (environ 10 GPa) dans le mélange. Ainsi, dans la région de coïncidence, l'analyse est réalisée en fixant dans un premier temps à la fois la fréquence et la largeur spectrale du pic du mélange. Dans un deuxième temps, l'ajustement de la fréquence donne les résultats montrés dans l'encart de la figure 2.25 (symboles ronds).

On pourrait envisager d'utiliser le pic Brillouin du milieu transmetteur comme sonde de pression en établissant préalablement une courbe précise de calibration. L'avantage serait de ne pas avoir besoin de recourir à un second spectromètre (Raman) pour mesurer la pression dans la chambre. Il faut pour cela être capable de varier continûment et facilement la fréquence de la modulation électro-optique contrôlant le monochromateur. Cela est possible avec le dispositif actuel mais seulement dans des gammes limitées de fréquence, 12-18 GHz, 18-26 GHz et 26-42 GHz (le changement de gamme nécessite un changement de la cavité produisant le champ de modulation).

2.3.2 Effet de la taille finie des échantillons

L'utilisation d'une CED impose de travailler avec des échantillons de très petite taille. Dans ce cas, un élargissement supplémentaire apparaît dans le spectre Brillouin lié aux faibles dimensions l'échantillon. En effet, lorsque la longueur d'observation Δx est limitée, l'incertitude sur le vecteur d'onde du phonon augmente selon le principe d'incertitude d'Heisenberg,

$$\Delta q \Delta x \sim 1 .$$

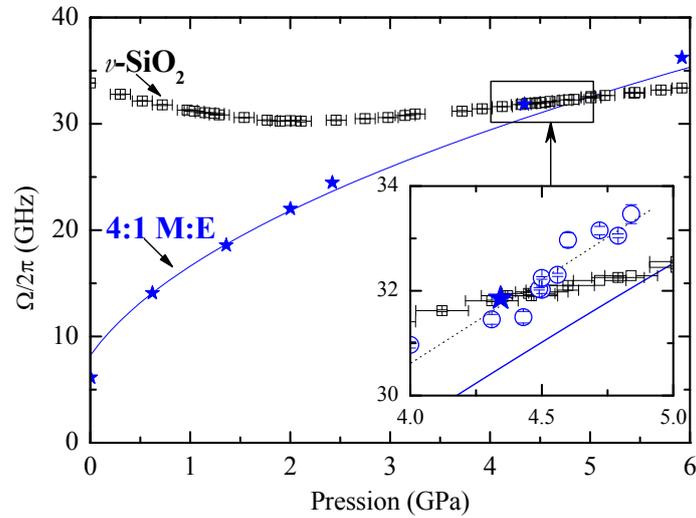


FIGURE 2.25 – Fréquences Brillouin de la silice en fonction de la pression (carrés) et dans le 4:1 méthanol:éthanol (ronds). Ces valeurs sont comparées avec les mesures de Polian et coll.(étoiles) [167] et une courbe théorique calculée à partir de l'équation de Murnaghan (ligne solide). Les deux fréquences coïncident à environ 4,5 GPa.

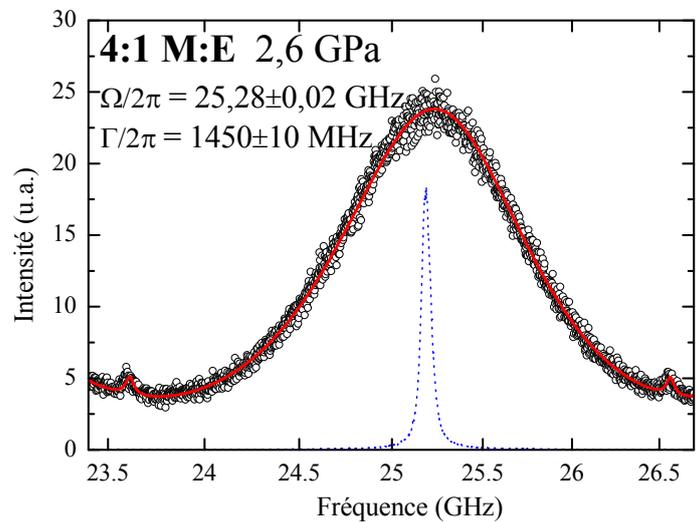


FIGURE 2.26 – Spectre Brillouin du 4:1 méthanol:éthanol obtenu à 2,6 GPa. La ligne continue rouge montre l'ajustement théorique. La ligne pointillée bleue montre la fonction d'appareil.

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

Dans la pratique, on rencontre cette situation à chaque fois que le volume diffusant est limité, soit par les bords géométriques de l'échantillon, soit parce que le milieu est très absorbant à la longueur d'onde d'étude. L'élargissement Brillouin qui résulte de cet effet de taille finie a été mis en évidence par Sandercock dans la cas du silicium qui est un matériau très absorbant pour la lumière visible [168, 169]. Il est facile de modéliser cet effet dans le cas de la géométrie de diffusion à 180° [170, 171]. Soit z l'axe perpendiculaire aux surfaces d'un échantillon mince d'épaisseur d . Le champ diffusé à la fréquence ω en rétrodiffusion suivant l'axe z s'écrit

$$E_d \propto \exp(i\omega t) \int dq_z \int dz \exp[i(2nk_i - q_z)z] \quad (2.24)$$

avec $\omega = \omega_i \pm \Omega(\vec{q})$ où $\Omega(\vec{q})$ est la fréquence du phonon de vecteur d'onde \vec{q} . Après intégration suivant l'épaisseur de l'échantillon, $0 < z < d$, on obtient l'expression de la puissance diffusée autour de la direction z par unité d'angle solide :

$$|E_d^2| \propto \int dq_z \frac{\sin^2[(2nk_i - q_z)d/2]}{[(2nk_i - q_z)d/2]^2}. \quad (2.25)$$

L'intensité diffusée par unité de fréquence s'écrit alors :

$$\frac{dI_d}{d\omega} \propto \frac{\sin^2[(\Omega - \omega)d/2v]}{[(\Omega - \omega)d/2v]^2} = f(\omega) \quad (2.26)$$

Il apparaît ainsi que le spectre de phonon est convolué suivant une fonction sinus cardinal au carré de largeur à mi-hauteur inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon, $\Gamma_f = 1,392 \frac{4v}{d}$ exprimé en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nous avons testé ce modèle en analysant la largeur Brillouin mesurée dans le cas d'une série de lames minces de silice d'épaisseur variable comprise entre environ 10 et 500 microns. Tous les échantillons sont prélevés dans une même plaque de silice commerciale, Tetrasil SE (100 ppm OH). Les lames sont pré-découpées à la scie à fil puis amincies par abrasion et enfin polies sur les deux faces. Il s'avère que les lames ainsi préparées sont légèrement prismatiques. Nous avons mesuré l'épaisseur de chacune d'elle à l'aide d'un interféromètre de Michelson à l'endroit de la mesure Brillouin. Les mesures Brillouin sont réalisées en rétrodiffusion à $\lambda_0 = 514,5$ nm avec le doublet afocal d'illumination-collection décrit plus haut. Le demi-angle de collection est $\alpha = 178$ mrad.

Quelques spectres Brillouin typiques sont montrés dans la figure 2.27. On observe clairement l'élargissement spectral et la diminution d'intensité diffusée associés à la limitation de l'épaisseur de l'échantillon. Chaque spectre est analysé suivant deux procédures. Dans la première, l'effet de taille finie n'est pas pris en compte, la forme spectrale du phonon (DHO) étant simplement convoluée des effets instrumentaux (fonction d'appareil

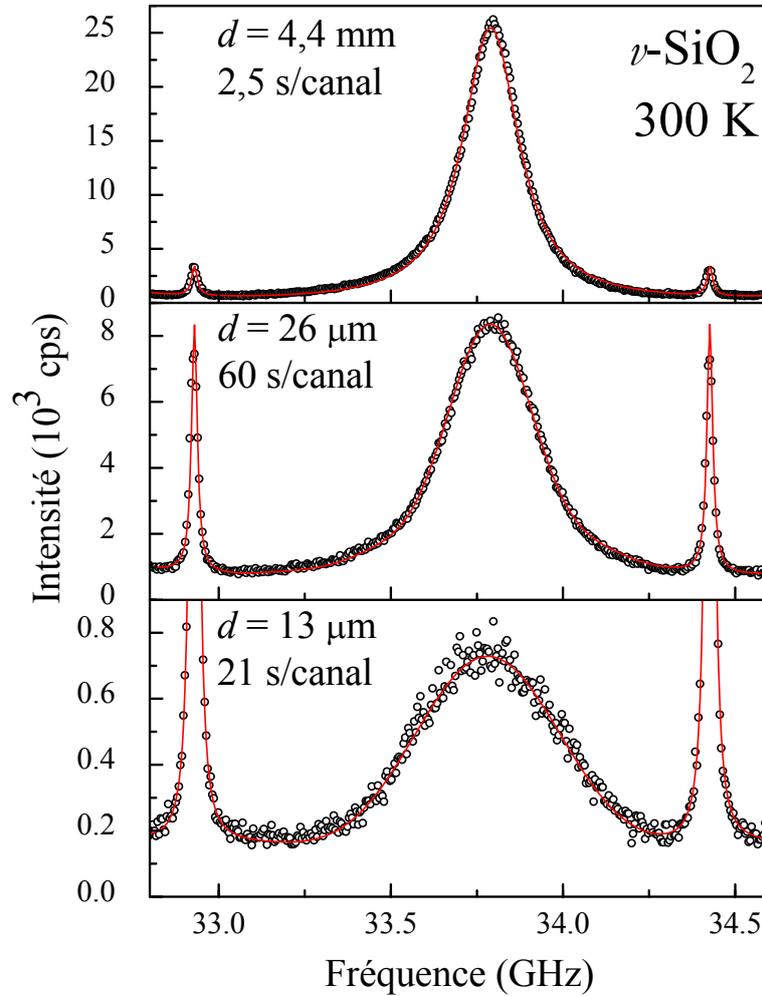


FIGURE 2.27 – Spectres Brillouin Stokes pour des épaisseurs de silice d décroissantes, en rétrodiffusion à $\lambda = 514,5$ nm. La ligne continue représente l'ajustement par une ligne théorique. On remarque une forte diminution de l'intensité avec la diminution de l'épaisseur. Le spectre du haut montre l'élargissement lié à l'atténuation naturelle du phonon. On constate dans le spectre du bas un élargissement supplémentaire lié à l'effet de taille finie.

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

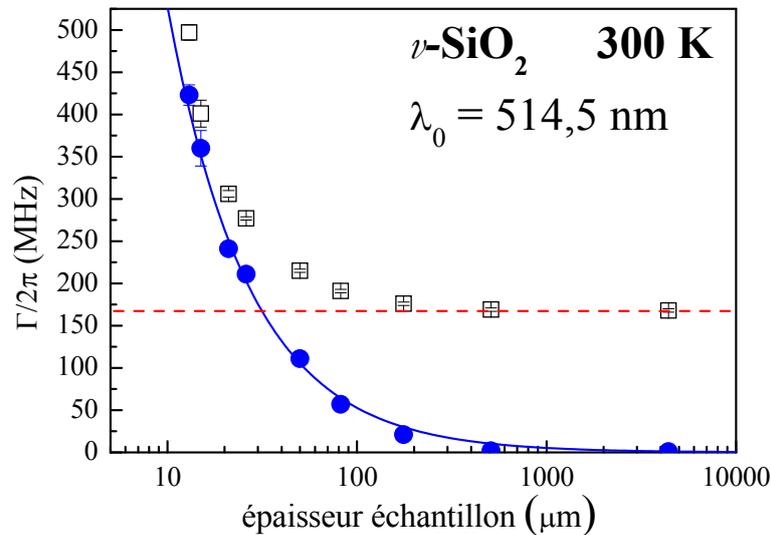


FIGURE 2.28 – Largeurs extraites des ajustements des spectres brillouin en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les carrés montrent la largeur du spectre ajusté avec un simple DHO : ce sont les largeurs « apparentes ». Elles illustrent l'augmentation de la largeur produite par l'effet de taille finie. Les ronds montrent la largeur de la fonction $f(\omega)$ lorsque le spectre est ajusté par la convolution d'un DHO de largeur fixée à 168 MHz et de la fonction $f(\omega)$. La ligne est la largeur théorique de la fonction $f(\omega)$ calculée grâce à la formule 2.26.

et élargissement par convergence). On obtient dans ce cas une largeur spectrale *apparente* qui augmente considérablement lorsque l'épaisseur de l'échantillon décroît en-dessous de 200 μm en même temps que la qualité de l'ajustement se dégrade. L'évolution de la largeur *apparente* en fonction de l'épaisseur est montrée dans la figure 2.28 (symboles carrés ouverts). On obtient pour les échantillons de plus grande épaisseur une largeur constante de 168 MHz qui représente la largeur physique réelle du phonon étudié (ligne pointillée). Dans la seconde procédure d'analyse des spectres, on prend en compte l'effet de taille finie en convoluant par la fonction $f(\omega)$ introduite dans le paragraphe précédent. Dans cette procédure, la largeur physique du phonon est fixée à 168 MHz et on ajuste la largeur à mi-hauteur Γ_f de $f(\omega)$. Le résultat de cet ajustement est montré dans la figure 2.28 (symboles ronds pleins) en même temps que le résultat du calcul de Γ_f à partir de l'épaisseur des échantillons connue par ailleurs (ligne continue). Le très bon accord entre le calcul et l'ajustement valide *a posteriori* notre description de l'effet de la taille finie de l'échantillon. La ligne continue dans les spectres Brillouin de la figure 2.27 est le résultat de l'ajustement tenant compte de cet effet⁹.

9. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [158]

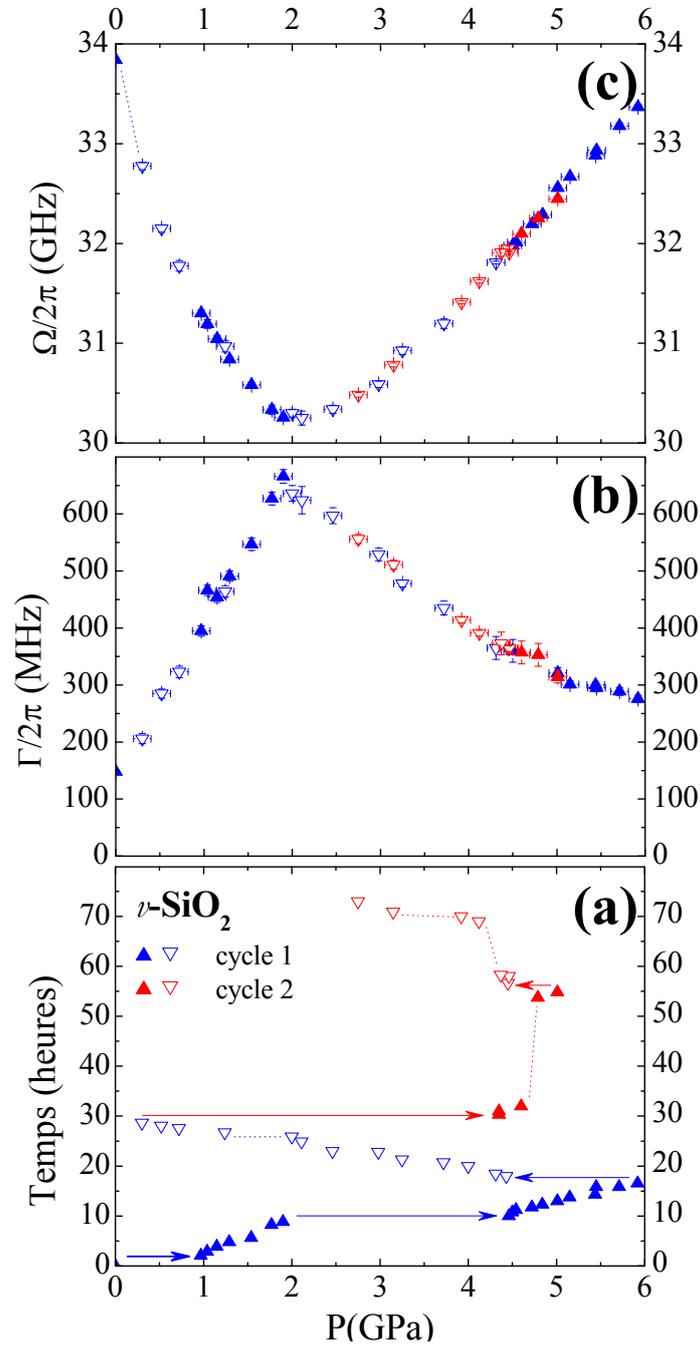


FIGURE 2.29 – (a) Cycles de pression effectués en fonction du temps, montrant deux cycles de compression (triangles pleins) et décompression (triangles creux) dans la gamme de pressions 0-6 GPa. Les lignes pointillées et les flèches sont des guides pour les yeux. (b) Largeurs Brillouin. (c) Fréquences Brillouin.

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

2.3.3 Présentation des résultats

Nous avons effectué deux cycles successifs de compression-décompression dans la gamme 0-6 GPa, illustrés dans la figure 2.29 (a). L'expérience est stoppée, à la fin de la seconde compression, lorsque l'épaisseur du joint de la CED atteint une épaisseur proche de celle de l'échantillon. Quelques spectres typiques sont présentés dans la figure 2.30, permettant d'apprécier la qualité du rapport signal sur bruit. On observe très clairement le ramollissement du mode LA jusqu'à environ 2 GPa puis un durcissement jusqu'à la plus haute pression atteinte. Les spectres sont ajustés suivant la procédure décrite dans la section 2.1.2. La déconvolution de l'effet de la taille finie de l'échantillon par la fonction 2.26 est réalisée en fixant l'épaisseur à 65 μm . La variation de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la pression est ici considérée comme négligeable ($< 6\%$). Les largeurs et les fréquences Brillouin extraites de cette analyse sont montrées respectivement dans les figures 2.29(b) et 2.29(c). On vérifie bien que dans cette gamme de pression la transformation de la silice en fonction de P est réversible et totalement reproductible lors du deuxième cycle. Le point remarquable est qu'une augmentation très importante de la largeur spectrale est observée en coïncidence avec le minimum observé dans la vitesse à 2 GPa.

L'existence d'un minimum dans la vitesse acoustique des verres à structure tétraédrique est connue depuis les années soixante. Dans la figure 2.31 j'ai superposé nos nouvelles données avec celles de la littérature. Les petits écarts observés entre les différents auteurs proviennent en partie des conditions expérimentales employées. Les données de Grimsditch, Zha et coll. [172, 173, 174] résultent de mesures réalisées avec un spectromètre de type Sandercock (tandem FPP-FPP multi-passages). Les données de Tielbürger et coll.[175], beaucoup moins dispersées que les précédentes, ont été acquises avec le tandem FPP-FPS construit à Stuttgart [140, 141] et transféré depuis à Heidelberg. La dispersion des résultats peut aussi provenir de difficultés à mesurer précisément la pression. Enfin, on peut aussi invoquer des différences dans la nature des échantillons de silice, indiquées dans la légende de la figure 2.31. La ligne solide, extraite de [173], est le résultat d'un ajustement d'un ensemble de données de Grimsditch et Polian. Notre travail permet de mieux approcher la forme précise de la dépendance en pression de la fréquence Brillouin et en particulier d'affiner la position du minimum. En combinant des mesures sous CED à différents angles dans la silice, Zha et coll. [174] ont déduit la dépendance en pression de l'indice de réfraction de la silice

$$n = 1,459 + 1,147 \times 10^{-2}P - 6,368 \times 10^{-5}P^2. \quad (2.27)$$

Nous utilisons dans la suite cette expression pour calculer la vitesse LA.

Les mesures de l'atténuation du son dans la silice en fonction de la pression sont rares, comme le montre le tableau porté dans l'annexe C page 147 qui compile les données de

Chapitre 2. Phonons acoustiques étudiés par diffusion Brillouin

la littérature. Les seules données existantes aux fréquences hypersoniques proviennent du groupe d'Hunklinger et ont été acquises sur le tandem FPP-FPS cité plus haut. Dans un papier publié en 1995 dans *Annalen der Physik*, Rau et coll.[175] rapportent des mesures d'atténuation hypersonique dans la silice en fonction de P à basse température entre 50 et 300 K. Ces données sont montrées dans la figure 2.32, où elles sont comparées aux résultats acquis dans ce travail. Le maximum d'atténuation associé au minimum de la vitesse à 2 GPa est en fait déjà mis en évidence dans cette publication. Nos données recouvrent celles de Rau et coll. avec une dispersion moins grande à température ambiante.

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

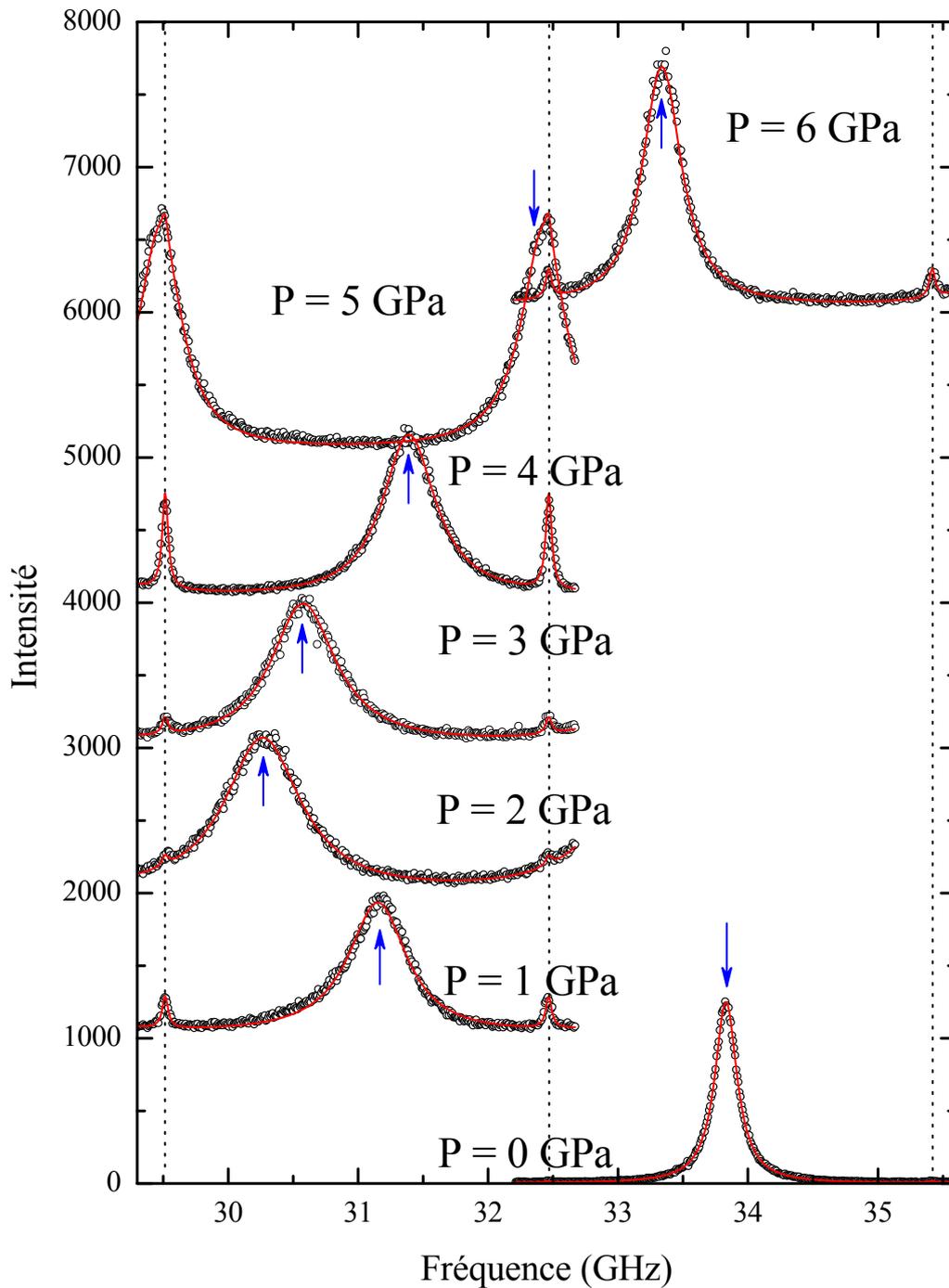


FIGURE 2.30 – Spectres Brillouin dans la silice à 300 K pour différentes pressions, en rétrodiffusion. Les spectres ont été décalés verticalement pour améliorer la lisibilité. La ligne continue représente l'ajustement. Le temps d'acquisition est d'environ 20 min par spectre. La flèche montre la position du pic Brillouin de la silice. Les traits pointillés verticaux donnent la position des pics de Rayleigh et délimitent les deux intervalles spectraux libres explorés.

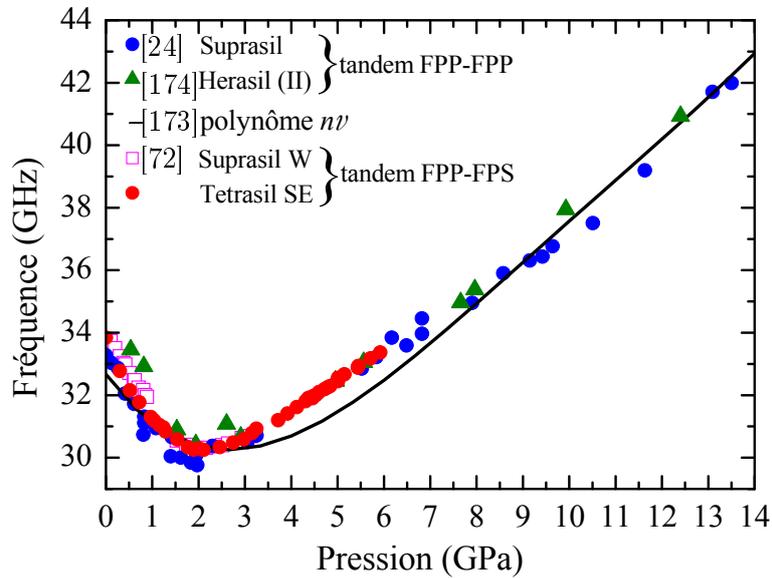


FIGURE 2.31 – Fréquences Brillouin en fonction de la pression, à température ambiante, en compression uniquement, obtenues dans de la silice Tetrasil SE. Comparaison avec des mesures de la littérature : Grimsditch [24], Zha et coll. [174], Grimsditch et Polian [173] et Tielbürger et coll. [72].

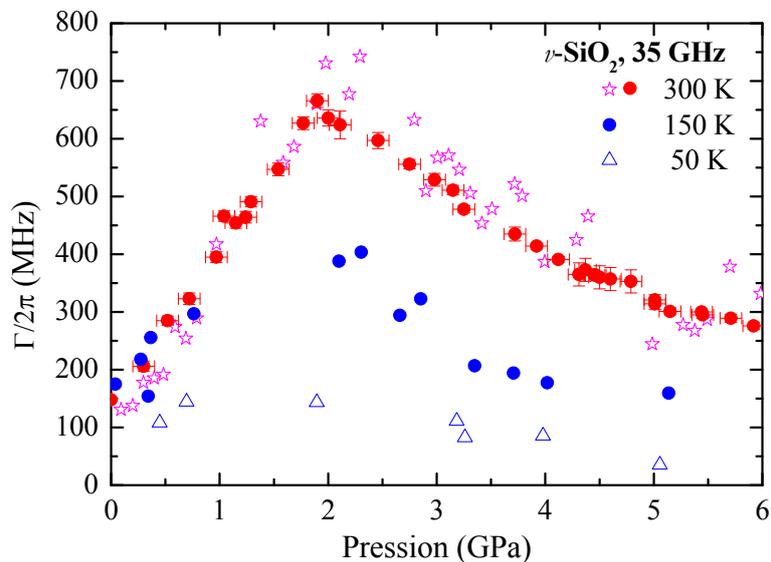


FIGURE 2.32 – Largeurs Brillouin dans la silice en fonction de la pression, à 35 GHz, pour trois températures : 300 K, 150 K et 50 K [175] (ronds rouges - ce travail).

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

2.3.4 Discussion

Les variations de vitesse

Comment comprendre le minimum mesuré dans la vitesse acoustique qui apparaît en coïncidence avec l'augmentation très importante de l'atténuation hypersonique à environ 2 GPa ? J'ai rassemblé dans la figure 2.33 les données existantes sur les variations de vitesse en fonction de T à différentes valeurs de la pression entre 0 et 4 GPa. En plus des résultats de notre travail réalisées à ~ 34 GHz, on trouve les données de Rau et coll. [175] citées plus haut à ~ 35 GHz et celles de Sato et coll. [176] à 10 MHz à la pression de 1 GPa. Les lignes pointillées sont un guide pour les yeux. On observe que le minimum dans $v(T)$ associé aux relaxations activées thermiquement se déplace vers les hautes températures au fur et à mesure que la pression augmente jusqu'à sortir rapidement de la gamme de température explorée. Le minimum est signalé dans la figure 2.33 par une flèche verticale. Il passe au-delà de 300 K au voisinage d'environ 1 GPa. Dans le cadre du modèle des TAR décrit précédemment ce déplacement traduit un durcissement des hauteurs de barrière avec la pression (augmentation de V_0 avec P). À la pression ambiante, l'augmentation de la vitesse observée au-delà du minimum résulte du durcissement structural « anormal » de la silice. Il semble que ce phénomène persiste à haute pression au moins jusqu'à 1 GPa comme le montrent les données de Sato et coll. [176]. Rappelons que le durcissement structural en fonction de T est aussi observé avec la même ampleur dans des silices densifiées par pression à chaud [73].

J'ai représenté dans la figure 2.34(a) une estimation des variations de vitesse à $T \rightarrow 0$ en fonction de la pression, $v_{35GHz}^{0K}(P)$, obtenue par extrapolation des données de la figure 2.33. Lorsque $T \rightarrow 0$ K, les processus dynamiques sont gelés et toute variation de vitesse ne peut alors provenir que d'une modification structurale. Cette représentation montre ainsi que l'essentiel de l'anomalie élastique persiste à basse température ce qui démontre qu'elle a principalement une origine structurale et non pas dynamique. Enfin, Kondo [177] et Kosuki [178] ont mesuré les variations de vitesse à 300 K en fonction de la pression à la fréquence de 10 MHz. L'analyse de leurs données semble montrer que les variations de vitesse à 300 K sont indépendantes de la fréquence, $v_{10MHz}^{300K}(P) \approx v_{35GHz}^{300K}(P)$, ce qui conforte la conclusion précédente.

Pour tenter de comprendre l'origine structurale de cette anomalie en pression, il peut être utile de se tourner vers les simulations. Les propriétés de l'ordre à courte et moyenne distance sont en général correctement décrites (distances interatomiques moyennes, densité, constantes élastiques, etc) et le minimum observé est bien reproduit [179, 180]. Il s'agit ensuite d'identifier les changements topologiques qui affectent l'ordre à moyenne distance. Beaucoup de modèles qui essaient d'expliquer cette anomalie sont basés sur la proposition qu'il existe deux (ou plus) états amorphes distincts dont la proportion va-

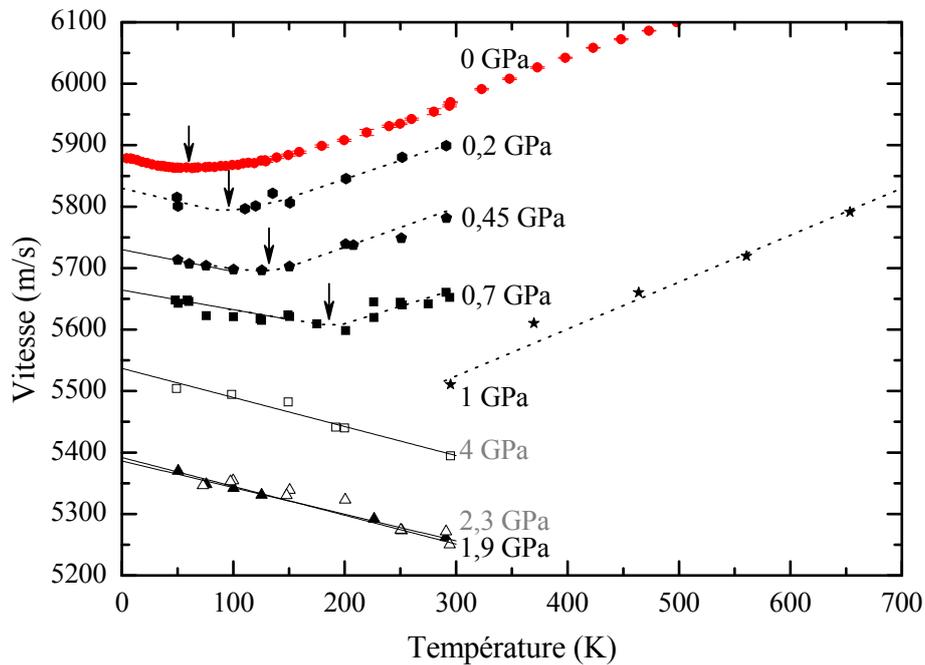


FIGURE 2.33 – Vitesse LA en fonction de la température pour différentes pressions. Nous avons mélangés les données de Tielbürger, Rau et coll.[72, 175]. Les étoiles montrent les données de Sato à 1 GPa et 10 MHz [176]. Les lignes fines continues montrent l'extrapolation linéaire de la vitesse à $T \rightarrow 0$ K, réalisées par ajustement. Les flèches montrent le déplacement du minimum produit par les TAR avec la pression. Les lignes pointillées sont un guide pour les yeux.

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

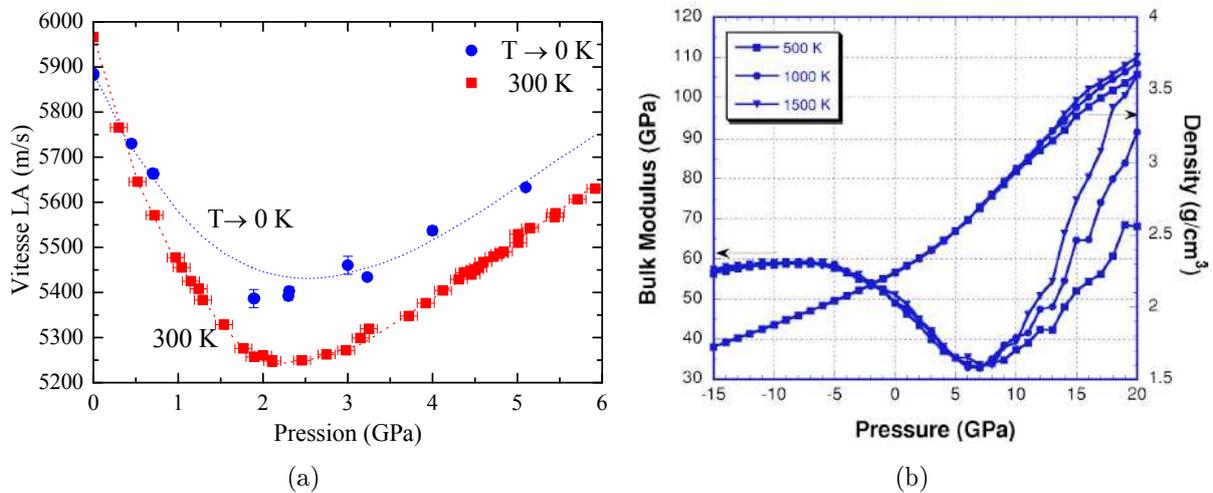


FIGURE 2.34 – (a) Vitesse LA en fonction de la pression, pour deux températures : $T \rightarrow 0$ K (ronds) et 300 K (carrés - ce travail). Les points à $T \rightarrow 0$ K sont une extrapolation des données de Rau, Tielbürger et coll. [72, 175] et suggèrent une modification structurale en fonction de la pression. Les lignes pointillées sont un guide pour les yeux. (b) Densité et module de compressibilité issus des simulations en DM de Huang et Kieffer [156].

rie avec la pression et la température [181, 88]. Un mécanisme possible a été donné par Huang et Kieffer [155, 156]. Il peut expliquer l’anomalie en pression ainsi que l’anomalie en température comme nous l’avons vu page 63. Dans ce mécanisme les plans des liaisons Si-O-Si tournent épisodiquement et indépendamment les uns des autres. Les déplacements des atomes sont similaires à ceux qui produisent la transformation de phase α - β cristobalite (les deux configurations possibles des anneaux à six unités sont montrées dans la figure 2.15(a), page 63). La diminution du volume avec l’augmentation de la pression mène à la contraction du réseau d’anneaux, qui possèdent alors une géométrie proche de la cristobalite α , et la structure se ramollit. Alors qu’en température les états peuvent passer d’une configuration à une autre par activation thermique, en pression les états créés restent permanents [155, 180]. La proportion des liens affectés va évoluer avec la pression et favoriser le type α . Au-delà d’une certaine pression, la transition structurale est saturée et un seul état énergétiquement stable peut exister (α ou β). Le matériau retrouve alors un comportement normal, comme on peut le voir sur la figure 2.34(b).

L’atténuation

La modélisation rigoureuse de l’atténuation est difficile car elle nécessite des mesures à des fréquences et des températures différentes. Bartell et Hunklinger [70] ont mesuré l’atténuation en fonction de la température à une fréquence de 43 MHz, de la pression

Chapitre 2. Phonons acoustiques étudiés par diffusion Brillouin

ambiante jusqu'à 0,42 GPa (figure 2.35). À cette fréquence, nous savons que l'atténuation est dominée par le mécanisme des relaxations activées thermiquement. La position du sommet T_{max} augmente avec la pression (flèches verticales), comme nous l'avons déjà constaté dans les variations de vitesse, ce qui traduit un durcissement des barrières. Dans le cas de l'atténuation, T_{max} correspond aux temps de relaxation tels que $\Omega\tau \approx 1$, où τ dépend de V_0 par la relation d'Arrhénius. Ce déplacement correspond donc à une augmentation de l'énergie d'activation moyenne V_0/k_B de 659 K à 1200 K avec un accroissement linéaire de 1100 K/GPa. L'évolution de la distribution est illustrée dans la figure 2.36. La distribution gaussienne des barrières devient plus large, ce qui entraîne l'apparition de plus en plus de barrières de haute énergie. Il est raisonnable de penser que l'énergie des barrières n'augmente pas indéfiniment. On s'attend à une valeur limite de l'ordre de l'énergie de dissociation des liens à la transition vitreuse $\approx k_B T_g$. Cette limite se traduit dans notre modèle par une valeur de coupure V_{max} , au-delà de laquelle les barrières ne sont plus prises en compte. L'expérience semble montrer que V_{max} est constant et donc que la pression change peu les hautes barrières $V > V_{max}$. Par contre les barrières basses sont plus susceptibles d'être modifiées par la pression. Dans ces conditions, le paramètre V_{max} devient la limite physique des barrières alors que V_0 contrôle la forme de la distribution. La forme du pic en est modifiée, comme le montrent les mesures de Bartell où le côté haute température du pic des TAR décroît de façon abrupte. Un ajustement montré par la ligne continue dans la figure 2.35 nous permet de trouver une barrière limite $V_{max} = 1200 \pm 100$ K. Nous trouvons que C_{TAR} passe de $1,8 \pm 0,1 \times 10^{-3}$ à $2,6 \pm 0,1 \times 10^{-3}$, ce qui traduit une augmentation modérée du nombre de défauts.

Aux fréquences hypersonores l'analyse est plus délicate car l'anharmonicité rentre en jeu. Nous pouvons formuler l'hypothèse raisonnable que ce mécanisme est peu sensible à la pression. Dans la gamme de températures 0-300 K, les barrières dominantes aux hypersons sont inférieures à 600 K. L'effet de la coupure V_{max} devient donc négligeable sur la forme des spectres. La température mesurée la plus basse étant de 50 K, nous avons négligé la contribution des systèmes à deux niveaux quantiques (TLS). Finalement, une extrapolation du modèle trouvé aux ultrasons est montrée dans la figure 2.38 pour 0,45 GPa.

Indépendamment, nous constatons qu'à haute pression, le frottement interne évolue linéairement avec la pression $Q^{-1} \propto T$. C'est particulièrement net pour le frottement interne à 4 GPa et 5,1 GPa (symbolisés respectivement par les symboles \times et $+$ sur la figure 2.38), sur lesquels sont superposés les lignes pointillées issues d'un ajustement linéaire. Notre modèle n'ayant pas de solution analytique simple, nous reprenons l'expression de Bonnet (équations (16) et (17) de la référence [75]). Au premier ordre en $T = 0$, les expressions obtenues sont linéaires en T et ne dépendent plus de V_0 :

$$Q_{TAR}^{-1}(T \rightarrow 0) = \frac{-2k_B C(-\pi + 2\Omega\tau_0)}{\sqrt{\pi}\Delta} T, \quad (2.28)$$

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

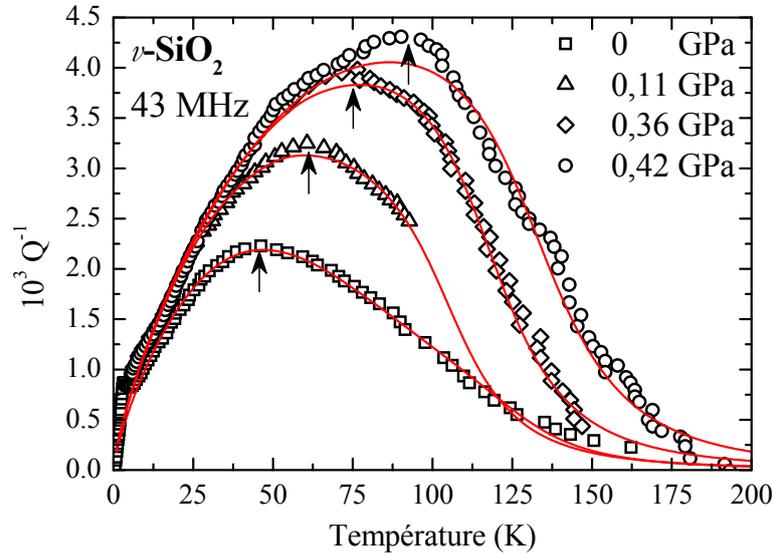


FIGURE 2.35 – Atténuation en fonction de la température à 43 MHz, pour quatre pressions différentes [70]. Les flèches verticales indiquent la position du sommet T_{max} . Les lignes sont des ajustements avec une limite supérieure des hauteurs de barrière $V_{max}/k_B = 1200 \pm 100$ K.

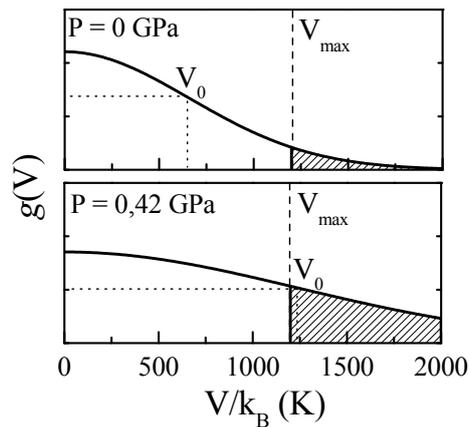


FIGURE 2.36 – Illustration de l'évolution de la distribution des barrières avec la pression. La ligne pointillée verticale montre la limite V_{max} pour les barrières de haute énergie, au-delà de laquelle les barrières sont très peu affectées par la pression.

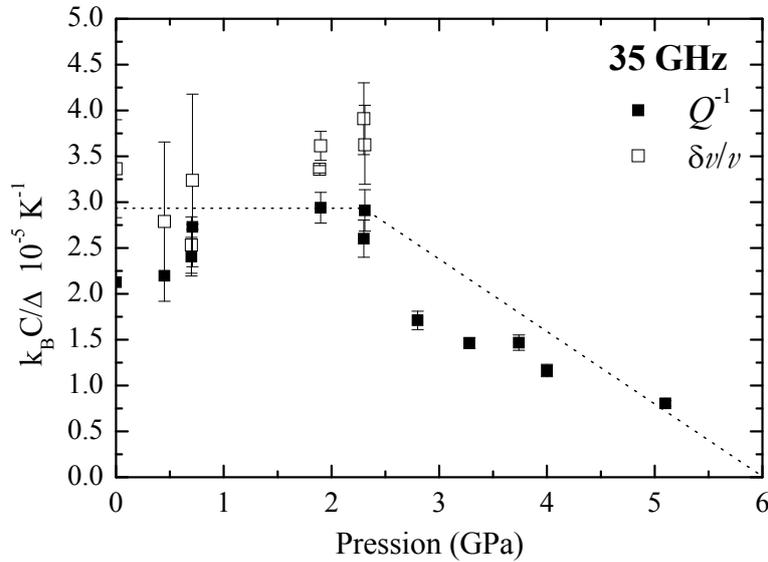


FIGURE 2.37 – Coefficient $k_B C / \Delta$ en fonction de la pression, normalisé à pression ambiante, extrait des mesures de frottement interne (symboles pleins) et des variations de vitesse (symboles vides). Ce coefficient est obtenu après ajustement des données expérimentales à 35 GHz par des fonctions linéaires et à partir des équations 2.29 et 2.28. La ligne pointillée est un guide pour les yeux.

$$\left(\frac{\delta v}{v} \right)_{TAR} (T \rightarrow 0) = \frac{2 \ln(\Omega \tau_0) k_B C}{\sqrt{\pi} \Delta} T. \quad (2.29)$$

Nous pouvons ainsi obtenir la dépendance du coefficient $\frac{\Delta}{k_B C}$ jusqu'à 6 GPa (figure 2.37). Les variations de vitesses n'ont pas été prises en compte au-delà de 2 GPa car l'anharmonie et le durcissement structural empêchent une détermination correcte du coefficient directeur. Le coefficient $\frac{\Delta}{k_B C}$ est à peu près constant jusqu'à 2 GPa, puis augmente au-delà. En considérant que l'asymétrie Δ augmente modérément jusqu'à 6 GPa, ceci est une indication claire que le paramètre C_{TAR} diminue avec la pression au-delà de 2 GPa. Nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : la quantité de défauts actifs augmente modérément jusqu'à 2 GPa, puis diminue probablement jusqu'à une quantité nulle. C'est en accord avec l'expérience, si nous prenons la silice densifiée comme cas limite à haute pression. En effet, il a été montré que les défauts structuraux ne sont plus actifs dans celle-ci [73].

En conclusion, le minimum en pression des vitesses est essentiellement produit par une modification structurale tandis que le maximum important en pression de l'atténuation peut être expliqué par la modification de la distribution des barrières pour les défauts relaxants. Il est probable que la distribution des barrières et des asymétries change de manière plus importante à haute pression que notre modèle ne le suggère. Pour mieux

2.3. Dispersion et atténuation du son en fonction de la pression

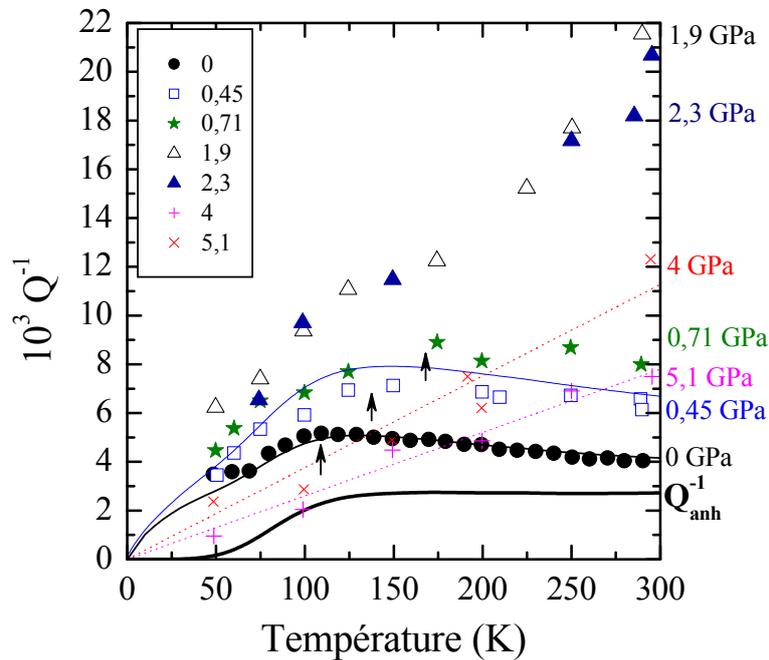


FIGURE 2.38 – *Frottement interne en fonction de la température pour différentes pressions. Les données expérimentales sont issues de Rau, Tielbürger et coll. [72, 175]. La flèche montre le maximum apparent dans l'atténuation et son déplacement avec la pression. La contribution anharmonique à pression ambiante est montrée par la ligne continue épaisse. La ligne continue fine montre l'extrapolation du modèle des ultrasons à 35 GHz et 0,45 GPa. Les lignes pointillées sont des ajustements linéaires.*

appréhender ces changements, des mesures d'atténuation et de vitesse du son à haute température et haute pressions supplémentaires sont nécessaires.

Chapitre 2. Phonons acoustiques étudiés par diffusion Brillouin

Chapitre 3

Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

3.1 Introduction

Aux très hautes fréquences, proches du THz, on s'attend à découvrir une contribution supplémentaire dans l'atténuation acoustique qui devrait évoluer très rapidement avec la fréquence. En effet le plateau observé dans la conductivité thermique de v -SiO₂ au voisinage de 5 K ne peut s'expliquer que par une décroissance très rapide du libre parcours moyen des phonons acoustiques de hautes fréquences. Une estimation basée sur la théorie cinétique du transport thermique indique que l'atténuation acoustique doit croître au moins comme Ω^4 pour produire un plateau [182]. Cependant, ce régime de forte atténuation n'a jamais pu être observé dans le cas de la silice, comme l'illustre la figure 3.1. En effet, la seule technique de spectroscopie cohérente des phonons acoustiques de très haute fréquence est la diffusion inélastique de rayons X (IXS). Dans le cas de la silice, la difficulté est que le plus petit vecteur de diffusion accessible en IXS est juste à la limite de Ioffe-Regel au delà de laquelle une description en terme d'ondes planes n'est plus vraiment pertinente. Le point de plus basse fréquence accessible en IXS dans le cas de v -SiO₂ à 300 K est représenté dans la figure 3.1 (symbole carré plein). La flèche indique une estimation de la position de la limite de Ioffe-Regel, $\Omega_{IR} \sim 1$ THz correspondant à un vecteur d'onde $q_{IR} \approx 1$ nm⁻¹ pour les modes LA. On présente dans la figure 3.1 l'ensemble des données existantes d'atténuation sonore dans v -SiO₂ s'étendant sur 5 ordres de grandeur en fréquence, pour deux températures 300 K et 100 K. Les lignes présentent les contributions des modèles présentés dans le chapitre 2 : processus de relaxation activés thermiquement (TAR) et processus d'interaction entre phonons (anharmonicité). La ligne pointillée représente la contribution des TAR uniquement tandis que la ligne continue est la somme des contributions TAR et anharmonicité. La contribution TAR domine l'atténuation à basse température, et jusqu'à environ 10 GHz. Au-dessus l'anharmonicité devient prépondérante et sature à haute fréquence. Ces deux contributions ne permettent

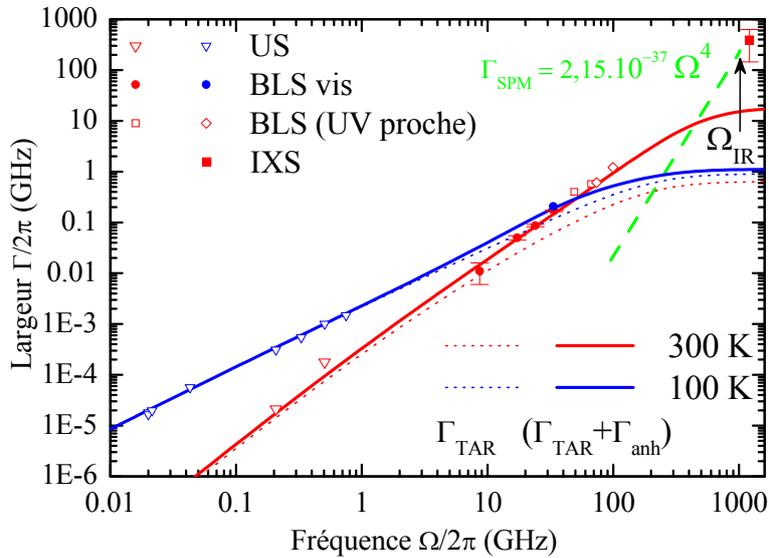


FIGURE 3.1 – *Largeur spectrale en fonction de la fréquence pour deux températures. Les points sont les résultats obtenus avec différentes techniques expérimentales : ultrasons (US), diffusion Brillouin de la lumière (DBL) dans le visible et dans l’UV, et diffusion inélastique des rayons X (IXS). La flèche verticale indique la fréquence de la limite de Ioffe-Regel. Pour une explication détaillée de cette figure, voir le texte.*

pas d’expliquer la forte atténuation observée au THz en diffusion inélastique des rayons X à température ambiante [183]. Il faut invoquer le mécanisme de forte atténuation en Ω^4 dont l’origine, encore très débattue, peut être expliquée par le modèle de l’hybridation entre les ondes acoustiques et les modes du pic de bosons. Cette contribution, calculée grâce à la formule 1.40, est dessinée dans la figure 1.23(b) page 43. Nous la représentons ici par la ligne pointillée verte.

Nous présentons dans ce dernier chapitre une étude des phonons acoustiques dans la gamme de fréquence inexplorée entre la diffusion Brillouin de la lumière et l’IXS avec une technique optique pompe-sonde picoseconde. Il s’agit d’un travail réalisé en collaboration avec Arnaud Devos de l’Institut d’Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologies (UMR 8520, Lille).

3.2 La technique acoustique picoseconde

3.2.1 Principe physique

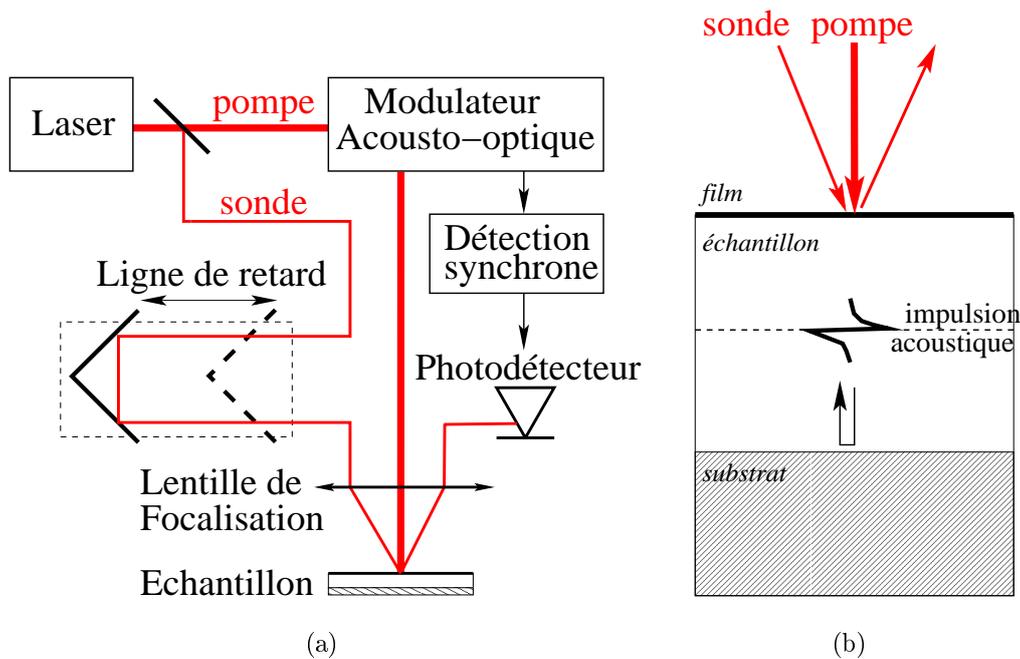


FIGURE 3.2 – (a) Schéma de principe d’une expérience acoustique picoseconde. (b) Structure multicouche typique dans le cas d’un échantillon à étudier transparent avec, de haut en bas : le film mince absorbant, la couche-échantillon, le substrat. Le train d’ondes élastiques, généré dans le film absorbant, se propage dans la couche, se réfléchit à l’interface avec le substrat et revient vers le film. Le trait pointillé symbolise le front de déformation.

Le schéma de principe d’une expérience acoustique picoseconde est représenté dans la figure 3.2(a). L’échantillon se trouve généralement sous la forme d’une couche déposée sur un substrat (figure 3.2(b)). Dans le cas d’un échantillon transparent comme la silice, on dépose sur sa surface un film mince métallique. Celui-ci sert de transducteur pour générer une perturbation élastique grâce à des impulsions laser de « pompe » de très courte durée (inférieure à 1 ps). Le train d’ondes élastiques généré se propage dans la structure multicouche et produit par effet élasto-optique des fluctuations de la réflectivité qui sont mesurées grâce à un second faisceau « sonde ». La sonde est prélevée sur le faisceau pompe et retardée par rapport à celui-ci en allongeant son chemin optique, grâce à une ligne de retard. Typiquement, pour un retard de 1 ns il faut allonger le chemin optique de 30 cm. La vitesse acoustique dans les solides étant de l’ordre de quelques nm/ps, on peut « suivre » la propagation de la perturbation élastique au sein de la structure multicouche

en mesurant les variations de l'intensité du faisceau sonde réfléchi en fonction du retard pompe-sonde t . Une détection synchrone permet d'extraire de faibles variations d'intensité au-dessus d'un fond élevé. Typiquement on mesure des variations de réflectivité $\Delta R/R$ de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} .

Dans la suite, nous décrivons les mécanismes physiques à l'origine de la génération et de la détection dans le cadre d'un modèle macroscopique simple, thermo-élastique à une dimension.

• Génération

Cas d'un matériau absorbant

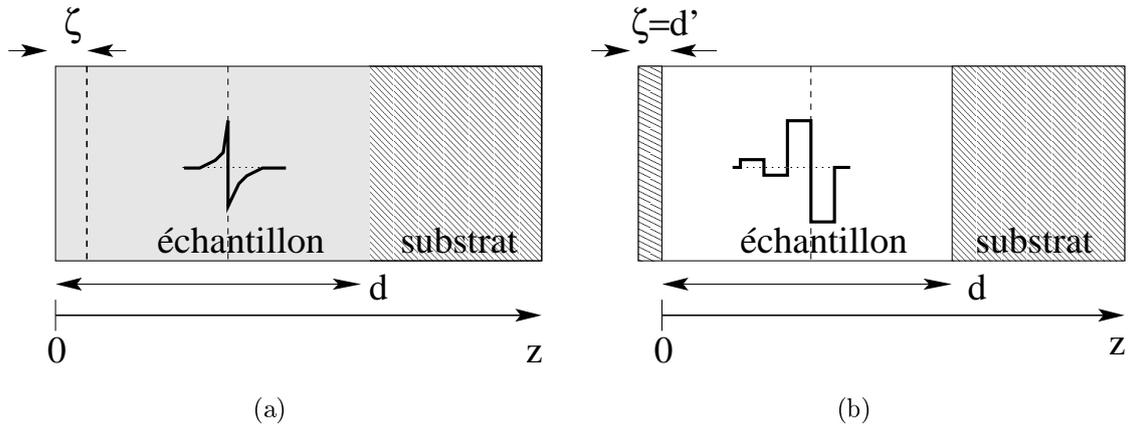


FIGURE 3.3 – Schéma de la multicouche étudiée et forme de l'impulsion acoustique dans le cas (a) d'un matériau absorbant et (b) d'un matériau transparent recouvert d'un film. ζ est la longueur d'absorption, d est l'épaisseur de l'échantillon, d' est l'épaisseur du film.

La première démonstration de cette technique optique pompe-sonde fut réalisée sur des couches de chalcogénures amorphes déposées sur un substrat en saphir avec des impulsions laser de pompe dans un domaine de longueurs d'ondes où la couche est absorbante [129] puis sur des couches métalliques [184]. Dans ce cas, la perturbation élastique est directement générée dans la couche-échantillon à étudier comme l'illustre la figure 3.3(a). Considérons une impulsion optique de durée¹ τ_c et d'énergie Q focalisée à la surface de la couche-échantillon d'épaisseur d . La longueur d'absorption optique ζ de la lumière est

1. Le temps τ_c est aussi appelé durée de cohérence temporelle [185].

3.2. La technique acoustique picoseconde

très petite devant d . L'énergie W déposée par unité de volume à la profondeur z dans l'échantillon décroît exponentiellement suivant la distance caractéristique ζ comme

$$W(z) = \frac{(1-R)Q}{w^2\zeta} e^{-z/\zeta} \quad (3.1)$$

où w est le « *waist* » du faisceau pompe et R est le coefficient de réflexion optique. Si on néglige dans un premier temps la diffusion thermique, il en résulte une augmentation de température qui s'écrit

$$\Delta T(z, t) = \frac{W(z)}{C} H(t) \quad (3.2)$$

où C est la chaleur spécifique par unité de volume et $H(t)$ la distribution de Heaviside. Dans cette description on suppose que l'échelon de température s'installe instantanément et ne varie plus au cours du temps. La dilatation supposée instantanée qui en résulte établit dans l'échantillon un état de contrainte inhomogène à $t = 0$ qui relaxe dans le temps en produisant un train d'ondes élastiques. Pour un matériau isotrope, les équations de l'élasticité s'écrivent

$$\sigma_{33} = C_{11}\eta_{33} - 3B\alpha\Delta T, \quad (3.3)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial z}, \quad \eta_{33} = \frac{\partial u_3}{\partial z} \quad (3.4)$$

où B est le module de compressibilité, C_{11} la constante élastique longitudinale, α le coefficient de dilatation linéaire et u_3 le déplacement suivant z . La seule composante non nulle du tenseur de déformation est η_{33} car la contrainte d'origine thermique ne dépend que de z . Ces équations se résolvent avec la condition de bord liée à la surface libre $\sigma_{33}(z = 0) = 0$ et la condition initiale $\eta_{33}(t = 0) = 0$. Thomsen et coll. ont établi l'expression analytique de la déformation élastique $\eta \equiv \eta_{33}$ qui en résulte [186]

$$\eta(z, t) = \frac{(1-R)Q\alpha}{s\zeta C} \frac{3B}{C_{11}} \left[e^{-z/\zeta} \left(1 - \frac{1}{2} e^{-vt/\zeta} \right) - \frac{1}{2} e^{|z-vt|/\zeta} \text{sgn}(z-vt) \right] \quad (3.5)$$

où $v = \sqrt{C_{11}/\rho}$ est la vitesse acoustique longitudinale. Celle-ci est représentée dans la figure 3.4(a). Le premier terme de l'équation 3.5 décrit la déformation indépendante du temps liée à la dilatation thermique qui survient en surface. Le second terme décrit l'allure de la déformation qui se propage à la vitesse v . Sa forme bipolaire provient du fait que la déformation initiale se réfléchit immédiatement sur la surface libre. Après un temps $t \gg \zeta/v$, la déformation a la forme représentée dans la figure 3.4(b). Son extension spatiale est de l'ordre de grandeur de deux fois la longueur d'absorption optique 2ζ . On peut définir dans le cadre de ce modèle un facteur de mérite Υ caractérisant la capacité d'un matériau à générer un champ de déformation lorsqu'il est sollicité par une impulsion pompe [187]

$$\Upsilon = \frac{(1-R)Q\alpha}{s\zeta C} \frac{3B}{C_{11}}. \quad (3.6)$$

Chapitre 3. Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

L'aluminium a le facteur de mérite le plus important, $\Upsilon = 1,4 \times 10^{-3}$ Q/s à 750 nm. Un milieu semi-transparent comme le silicium a un facteur de mérite environ 1000 fois plus faible.

La génération en forme de paquet d'ondes acoustiques longitudinales, suppose que l'aire illuminée par l'impulsion laser de pompe reste beaucoup plus large que la longueur d'absorption ζ . Cette approximation, dite de « champ proche » est valide jusqu'à une distance z_0 de l'ordre de

$$z_0 \approx \frac{w^2}{\zeta}. \quad (3.7)$$

Typiquement w est de l'ordre de 20 μm tandis que ζ est inférieur à 100 nm. L'approximation de champ proche est donc parfaitement valable pour des couches microniques et *a fortiori* sub-microniques. Cela justifie l'étude unidimensionnelle proposée. Dans cette description on néglige la durée finie de l'impulsion laser τ_c . Cela est justifié par le fait que pendant la durée de l'impulsion laser, la déformation se propage sur une distance $v\tau_c$ qui reste négligeable devant la longueur d'absorption optique ζ .

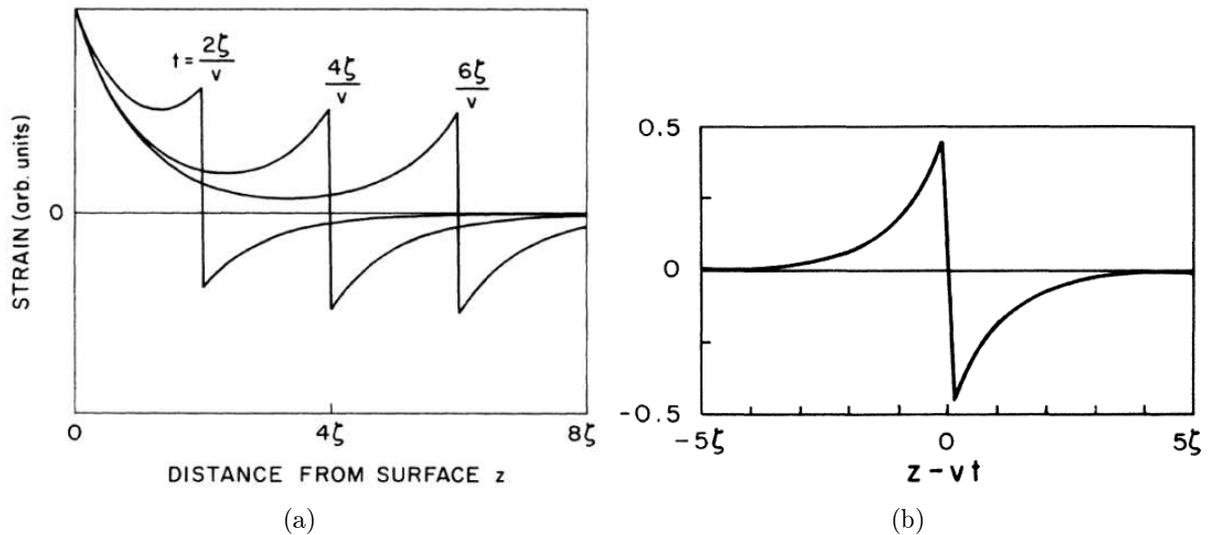


FIGURE 3.4 – (a) Représentation de la déformation en fonction de la profondeur pour trois temps différents; (b) Représentation de la partie propagative de la déformation après un temps $t \gg \zeta/v$ d'après [186].

L'amélioration du modèle présenté ci-dessus passe par une description microscopique du processus d'absorption optique mettant en jeu les électrons [188]. Par exemple dans les métaux, l'énergie des photons de pompe est d'abord communiquée aux gaz d'électrons. Les électrons chauds diffusent, se thermalisent par interaction électron-électron et cèdent ensuite leur énergie au réseau atomique via le couplage électron-phonon. On estime que le

3.2. La technique acoustique picoseconde

transfert au bain de phonons s'exerce en un temps de l'ordre de la picoseconde. Les électrons chauds peuvent alors diffuser sur une distance importante avant de céder leur énergie au réseau. Cela a pour conséquence un étalement de la contrainte thermique et donc de la déformation η bien au-delà de la longueur d'absorption optique ζ . Rossignol [187] a montré que le temps de diffusion électronique est 10 fois plus grand pour l'or que pour l'aluminium ou le tungstène. Le temps de diffusion thermique des phonons est plus lent, de l'ordre de la centaine de ps. Il dépend de la conductivité thermique du film et de la résistance de Kapitza à l'interface entre le film et la couche [189].

Cas d'un matériau transparent

Le processus de génération décrit ci-dessus est inefficace dans un milieu transparent comme la silice où le facteur de mérite Υ est quasi nul. Dans ce cas, comme l'illustre la figure 3.3(b), on dépose sur la couche transparente à étudier un film mince très absorbant capable de générer le paquet d'ondes acoustiques. Ce film transducteur est généralement en aluminium, pour lequel la longueur d'absorption $\zeta \approx 10$ nm à 600 nm. On choisit son épaisseur de l'ordre de grandeur de ζ . Lin et coll. ont décrit les modifications induites dans ce cas sur la forme du champ de déformation généré dans l'échantillon transparent [190]. Il est représenté schématiquement sur la figure 3.5(a). En raison de la faible épaisseur du film d'aluminium et de la diffusion électronique rapide, il ne s'établit pas de gradient de température au sein de l'épaisseur du film. La contrainte d'origine thermique engendrée par l'absorption optique est donc homogène ainsi que la déformation notée $\eta_0 = \frac{(1-R-T)Q\alpha}{s\zeta C} \frac{3B}{C_{11}}$. Le champ de déformation transmis dans l'échantillon est bipolaire du fait de la réflexion à la surface libre et peut être modélisé par une fonction créneau. De plus, du fait de la variation d'impédance acoustique à l'interface film/échantillon, une partie de la déformation est réfléchi ce qui génère des répliques dont l'amplitude est diminuée d'un facteur r_{ac} tel que

$$r_{ac} = \frac{Z_{ech} - Z_{Al}}{Z_{ech} + Z_{Al}} \quad (3.8)$$

où Z_{Al} et Z_{ech} sont respectivement les impédances acoustiques de l'aluminium et de l'échantillon. La période est $s = 2d'v_{ech}/v_{Al}$ où d' est l'épaisseur du film d'Al, v_{ech} et v_{Al} sont respectivement les vitesses acoustiques dans l'échantillon et dans le film. Notons que dans le cas aluminium/silice, l'accord acoustique est très bon : $r_{ac} \sim 0,1$.

Contenu fréquentiel

La déformation $\eta(z, t)$ décrite par l'équation 3.5 possède un large contenu fréquentiel [191] de la forme :

$$TF[\eta(z, t)] \propto \frac{\omega}{\omega^2 + (v/\zeta)^2} \quad (3.9)$$

où ω est la fréquence angulaire. La ligne continue noire de la figure 3.5(b) représente la distribution en fréquence calculée dans le cas d'un film semi-infini d'aluminium avec $v = 6400$ m/s et $\zeta = 7,7$ nm. Le maximum de la distribution apparaît à la fréquence $v/\zeta \sim 100$ GHz. La ligne pointillée rouge est quant à elle la transformée de Fourier du champ de déformation produit par un film mince d'aluminium d'épaisseur 12 nm déposé sur une couche de silice. On observe dans ce cas, une distribution en fréquence de forme non triviale dont le maximum est déplacé vers 250 GHz.

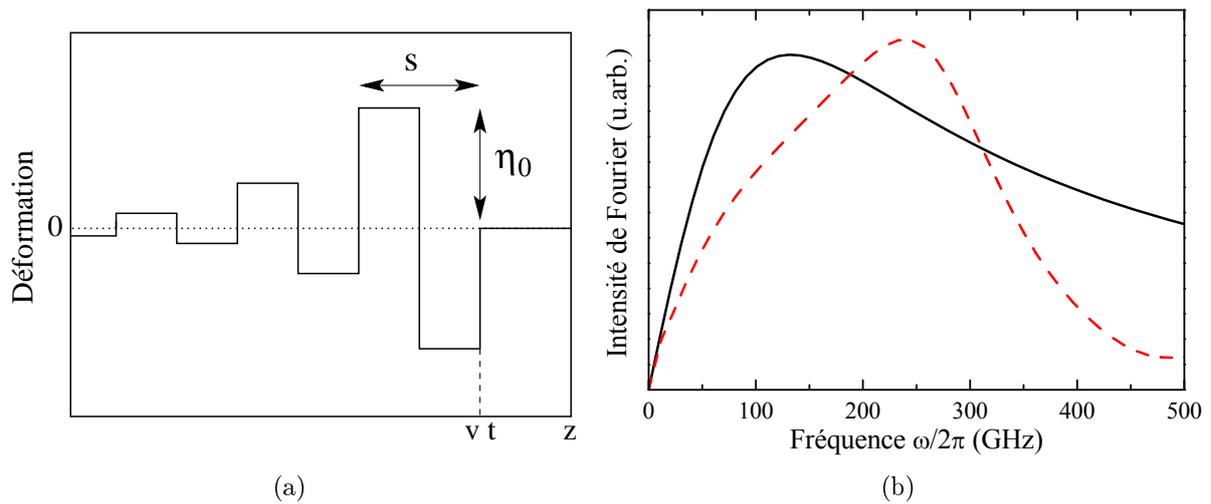


FIGURE 3.5 – (a) Représentation schématique du champ de déformation transmis à une couche transparente par absorption optique dans un film mince métallique déposé sur la couche [190]. (b) Intensité des composantes de Fourier calculée à partir de l'équation 3.9 dans le cas d'un film semi-infini d'aluminium (ligne continue noire) et dans le cas d'un film d'Al d'épaisseur 12 nm déposé sur une couche semi-infini de silice (ligne pointillée rouge).

3.2. La technique acoustique picoseconde

- **Détection**

La réflectivité de l'échantillon est perturbée par le champ de déformation (ainsi que le champ thermique) décrit plus haut. L'impulsion optique sonde de même largeur que l'impulsion pompe permet de mesurer l'évolution temporelle de cette perturbation à l'échelle de la picoseconde. Nous donnons ici l'expression du changement relatif de réflectivité lié aux effets élasto-optiques intégrés dans la totalité de l'épaisseur de l'échantillon en utilisant une méthode perturbative au premier ordre [192].

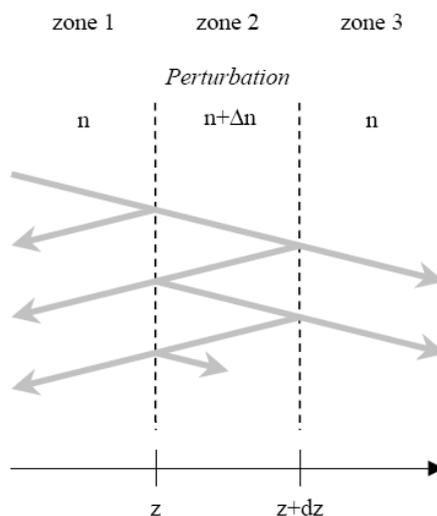


FIGURE 3.6 – Représentation schématique d'une perturbation située entre z et $z + dz$ et produisant une variation d'indice Δn (figure extraite de la référence [193]).

Soit $\tilde{n} = n + i\kappa$ l'indice d'un milieu isotrope en l'absence de déformation. La partie imaginaire κ (ou coefficient d'extinction) est liée à la longueur d'absorption optique ζ ou au coefficient d'absorption α par la relation $\alpha = \zeta^{-1} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}$ où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide. Une déformation $\eta(z, t)$ induit par effet élasto-optique une variation de l'indice $\Delta\tilde{n}$ que l'on peut écrire

$$\Delta\tilde{n} = \left(\frac{\partial n}{\partial \eta} \right) \eta(z, t) + i \left(\frac{\partial \kappa}{\partial \eta} \right) \eta(z, t). \quad (3.10)$$

Comme l'illustre la figure 3.6 le champ électromagnétique sonde transmis dans le milieu est partiellement réfléchi ou diffusé par cette perturbation localisée à l'instant t entre z et $z + dz$. Au premier ordre en $\Delta\tilde{n}$, on peut écrire l'expression du coefficient de réflexion élémentaire de l'amplitude du champ, lié à cette discontinuité [187, 193]

$$\delta r = ik_0 \Delta\tilde{n} dz \quad (3.11)$$

Chapitre 3. Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

où $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ est le vecteur d'onde de la lumière dans le vide. Il en résulte un coefficient de réflexion total pour l'ensemble de l'échantillon assimilé à un milieu semi-infini

$$\begin{aligned} r &= r_0 + ik_0 t_0 t'_0 \int_0^\infty \Delta \tilde{n} e^{2i\tilde{k}z} dz \\ &\equiv r_0 + \Delta r \end{aligned} \quad (3.12)$$

où r_0 et t_0 sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission de l'interface vide/milieu, t'_0 le coefficient de transmission de l'interface milieu/vide et $\tilde{k} = \frac{2\pi(n+i\kappa)}{\lambda_0}$ le vecteur d'onde de la lumière dans le milieu. Le coefficient de réflexion en intensité présente alors une variation qui, développée au premier ordre en Δr , s'écrit

$$\Delta R = |r_0 + \Delta r|^2 - |r_0|^2 \equiv 2\Re(r_0^* \Delta r). \quad (3.13)$$

En développant, on trouve que les variations transitoires de la réflectivité $\Delta R(t)$ prennent la forme suivante

$$\Delta R(t) = \int_0^\infty f(z) \eta(z, t) dz, \quad (3.14)$$

avec

$$f(z) = f_0 e^{-z/\zeta} \left[\left(\frac{\partial n}{\partial \eta} \right) \sin(2kz - \varphi) + \left(\frac{\partial \kappa}{\partial \eta} \right) \cos(2kz - \varphi) \right] \quad (3.15)$$

où $k = \frac{2\pi n}{\lambda_0}$ est la partie réelle du vecteur d'onde de la lumière dans le milieu et f_0 et φ sont deux constantes dépendant de n et κ . Cette formulation a l'avantage de séparer la détection de la génération. En effet, la fonction $f(z)$, appelée par Maris et coll. « fonction sensibilité », ne découle d'aucun a priori sur la forme de $\eta(z, t)$ [184]. Elle détermine comment la déformation qui existe aux différentes profondeurs dans l'échantillon contribue au changement de réflectivité total. C'est une fonction oscillante exponentiellement amortie. La période de $f(z)$ est la moitié de la longueur d'onde dans le milieu et son extension spatiale est déterminée par la longueur d'absorption ζ de la lumière.

Nous présentons dans la suite deux résultats expérimentaux extraits des papiers fondateurs de la technique [129, 184] illustrant deux situations physiques très différentes rencontrées suivant que ζ est petit (matériau absorbant) ou grand (matériau semi-transparent ou transparent).

3.2. La technique acoustique picoseconde

- Exemples de résultat

Echos acoustiques

Un des premiers résultats obtenus avec cette technique [184] est illustré sur la figure 3.7(a). L'échantillon étudié est une couche de 220 nm d'un semi-conducteur As_2Te_3 amorphe déposé sur un substrat de saphir. Dans ce cas $\zeta = 30$ nm pour une longueur d'onde de pompe et de sonde d'environ 620 nm. Dans cette situation où $f(z)$ a une faible extension spatiale seuls les effets élasto-optiques se produisant proche de la surface peuvent être détectés dans $\Delta R(t)$. On observe en effet, superposés à un bruit de fond thermique, trois échos séparés de 120 ps. Les échos sont la manifestation du retour du train d'ondes acoustiques vers la surface libre après réflexion à l'interface couche/substrat. La déformation est alors la somme de la déformation qui arrive en surface et de celle qui repart. Connaissant les caractéristiques de la couche échantillon, on vérifie facilement que deux échos successifs sont séparés de $\Delta t = v/2d$, où v et d sont respectivement la vitesse acoustique et l'épaisseur de la couche. On observe aussi que deux échos successifs ont des phases inversées, ce qui traduit la réflexion de la déformation à la surface libre. Il est facile de calculer la fonction de sensibilité $f(z)$ connaissant les propriétés optiques de la couche et ses coefficients élasto-optiques. Une fois $f(z)$ déterminé on peut calculer la forme de l'écho $\Delta R(t)$ par la convolution 3.14. Comme l'illustre l'encart de la figure 3.7(a) un bon accord est trouvé entre le calcul et l'expérience, avec l'amplitude comme paramètre ajustable. Le bruit de fond thermique quant à lui possède deux caractéristiques : une variation abrupte liée au changement « instantané » de température à $t = 0$, puis une décroissance lente liée à la diffusion thermique dans la couche et éventuellement dans le substrat.

Oscillations Brillouin

Le second résultat [184], présenté dans la figure 3.7(b), correspond à une situation physique opposée. Il s'agit d'un échantillon massif de 4 mm d'épaisseur d'arséniure de sélénium a- As_2Se_3 qui est semi-transparent à la longueur d'onde d'étude. Dans ce cas, on ne peut observer d'échos puisque l'interface sur laquelle le pulse acoustique pourrait se réfléchir est rejetée à l'infini. En revanche, on observe des oscillations amorties, parfaitement bien définies, de période $\frac{\lambda_0}{2nv}$ où n et v sont respectivement l'indice et la vitesse acoustique longitudinale dans a- As_2Se_3 . Dans la figure 3.7(b) le bruit de fond thermique est soustrait pour plus de clarté. On peut comprendre ces oscillations de la manière suivante. Le milieu étant semi-transparent, la longueur d'absorption est telle que la fonction de sensibilité $f(z)$ s'étend sur un grand nombre de périodes avant de s'atténuer. Développons la

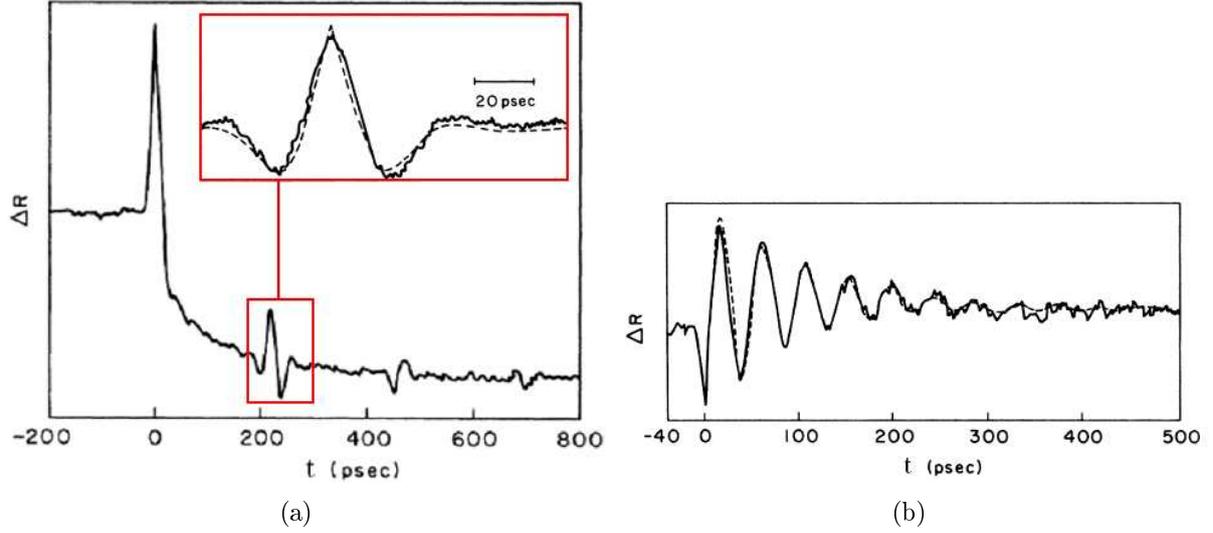


FIGURE 3.7 – (a) Mesure de réflectivité à une longueur d’onde sonde de 620 nm dans un film mince de $a\text{-As}_2\text{Te}_3$ d’épaisseur 220 nm déposé sur un substrat de saphir. On observe les échos produits par le retour de l’impulsion en surface. En encart, ajustement théorique d’un écho. (b) Mesure de réflectivité sur un échantillon massif de $a\text{-As}_2\text{Se}_3$. Les oscillations sont ajustées par la fonction 3.17. Figures extraites de la référence [184].

déformation suivant ses composantes de Fourier

$$\eta(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \eta_q e^{i(qz - \Omega_q t)} e^{-2\Gamma_q t} dq. \quad (3.16)$$

où $\Omega_q = vq$ et Γ_q sont respectivement la fréquence angulaire et l’atténuation temporelle exprimée en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ associée à la composante acoustique de vecteur d’onde q et d’amplitude η_q . En combinant les équations (3.14) et (3.16), il apparaît que seule la composante acoustique de vecteur d’onde $q = 2k$ contribue à la variation transitoire de réflectivité qui prend alors la forme :

$$\Delta R(t) \propto \left(\frac{\partial n}{\partial \eta} \right) \eta_{2k} e^{-vt/\zeta} \cos(\Omega_{2k}t - \phi) e^{-\frac{1}{2}\Gamma_{2k}t} \quad (3.17)$$

On trouve ainsi que la variation de réflectivité est une fonction oscillante du retard pompe-sonde. Elle n’implique qu’une seule composante de Fourier η_{2k} du paquet d’ondes acoustiques généré dans l’échantillon. La fréquence des oscillations est la fréquence Ω_{2k} d’un phonon acoustique longitudinal de vecteur d’onde $q = 2k$. Dans le cas d’un milieu où l’absorption optique est négligeable, l’atténuation des oscillations est l’atténuation temporelle en énergie Γ_{2k} du phonon de fréquence Ω_{2k} .

3.2. La technique acoustique picoseconde

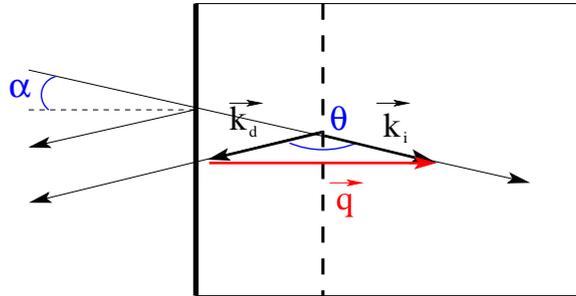


FIGURE 3.8 – Illustration de la relation de conservation du vecteur d'onde, $\vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{q}$, lors d'une interaction Stokes du faisceau sonde avec la composante de vecteur d'onde \vec{q} de l'impulsion acoustique représentée par le trait pointillé.

On parle d'« oscillations Brillouin » ou de « diffusion Brillouin résolue dans le temps » car comme l'illustre la figure 3.8 les oscillations de l'intensité réfléchie résultent d'un processus de diffusion cohérente de la lumière sonde par les phonons acoustiques du milieu comme dans une expérience de diffusion Brillouin de la lumière traditionnelle. Ici toutefois la diffusion met en jeu le paquet de phonons créé grâce à la lumière de pompe plutôt que les phonons thermiques. L'interaction cohérente implique la conservation du vecteur d'onde

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (3.18)$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont respectivement les vecteurs d'onde incident et diffusé de la lumière sonde dans le milieu et \vec{q} le vecteur d'onde du phonon. En négligeant le changement de fréquence devant la fréquence incidente, on peut écrire

$$|\vec{k}_i| \equiv |\vec{k}_d| = k \quad \text{avec} \quad q = 2k \cos(\alpha_{int}) \quad (3.19)$$

où α_{int} est l'angle de diffusion du faisceau sonde pris à l'intérieur du milieu. On retrouve ainsi la règle de sélection donnée plus haut dans le cas de l'incidence normale. Les oscillations de l'intensité réfléchie sont le résultat d'interférences entre le faisceau sonde réfléchi (ou diffusé élastiquement) à la surface libre et celui diffusé par le phonon acoustique. Ces deux faisceaux présentent en effet une différence de marche $\delta = 2z \cos(\alpha_{int})$ conduisant à des oscillations de période

$$T = \frac{\lambda_0}{2nv \cos(\alpha_{int})} . \quad (3.20)$$

Il faut remarquer que le processus de diffusion de la lumière par le paquet d'ondes acoustiques est inélastique. Dans le cas représenté dans la figure 3.8, il s'agit d'un processus Stokes pour lequel la fréquence de la lumière diffusée ν_d est

$$\nu_d = \nu_i - \frac{\Omega_q}{2\pi} \quad (3.21)$$

Chapitre 3. Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

où ν_i est la fréquence de la lumière sonde incidente et $\frac{\Omega_q}{2\pi}$ la fréquence du phonon créé. Le décalage fréquentiel est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de GHz suivant la nature du milieu. C'est parce que le décalage fréquentiel est très faible devant la largeur spectrale des impulsions laser pompe-sonde que les interférences sont rendues possibles. En effet, la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ et la largeur temporelle τ_c d'une impulsion optique gaussienne sont liées par la relation $\tau_c \Delta\nu \gtrsim 0.44$. Il en résulte que la largeur spectrale d'une impulsion $\tau_c \sim 0,1$ ps est au moins de $\Delta\nu \sim 4,4$ THz.

Humphrey Maris et ses collaborateurs, au début des années 1990, ont explorés les possibilités offertes par cette nouvelle technique pour étudier l'atténuation hypersonique dans la silice ainsi que dans des verres complexes. Dans le paragraphe qui suit, nous présentons brièvement les résultats qui ont été obtenus à cette époque.

3.2. La technique acoustique picoseconde

3.2.2 Atténuation des hypersons dans la silice

Oscillations Brillouin

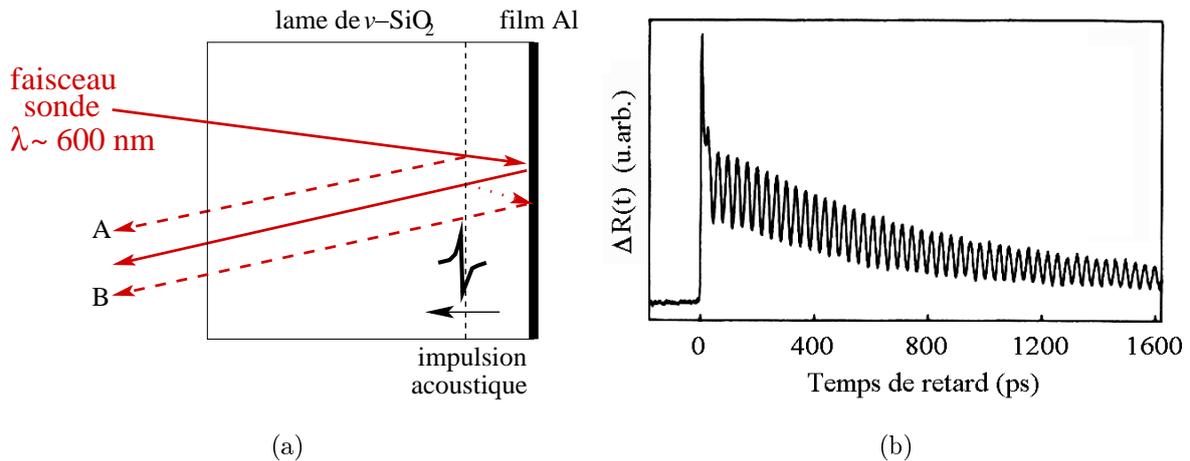


FIGURE 3.9 – (a) Représentation schématique des conditions de l’expérience de Lin et coll. [190] réalisée sur une lame de silice; (b) exemple typique d’oscillations Brillouin enregistrées.

Lin et coll. ont testé cette nouvelle technique en mesurant les variations de la vitesse et de l’atténuation hypersonique en fonction de la température dans la silice [190], connues par ailleurs grâce aux mesures de diffusion Brillouin de la lumière. La configuration qu’ils employèrent est illustrée dans la figure 3.9(a). L’échantillon est une plaque de silice polie, sur laquelle un film d’aluminium mince a été déposé sur sa face arrière. Cette configuration génère un paquet d’ondes acoustiques se propageant vers l’avant de l’échantillon. La diffusion du faisceau sonde par le paquet d’ondes élastiques produit les oscillations Brillouin représentées dans la figure 3.9(b). Elles résultent d’interférences entre le faisceau sonde diffusé élastiquement par le film d’aluminium et les faisceaux sondes diffusés par la composante de Fourier du pulse acoustique sélectionnée suivant un processus anti-Stokes (faisceau A) et un processus Stokes (faisceau B). En incidence quasi-normale et à la longueur d’onde sonde d’étude de 580 nm, les phonons acoustiques impliqués dans le processus de diffusion ont une fréquence d’environ 30 GHz. L’atténuation acoustique à cette fréquence peut être déduite de la décroissance exponentielle de l’amplitude des oscillations Brillouin selon l’équation (3.17). Les valeurs d’atténuation ainsi déterminées sont un peu supérieures aux valeurs attendues comme l’illustre la figure 3.10. Plusieurs sources d’erreur systématique pouvant affecter le taux d’amortissement des oscillations sont discutées par les auteurs [190]. Les vitesses hypersoniques, déduites de la période des oscillations Brillouin, sont quant à elles en excellent accord avec les valeurs connues.

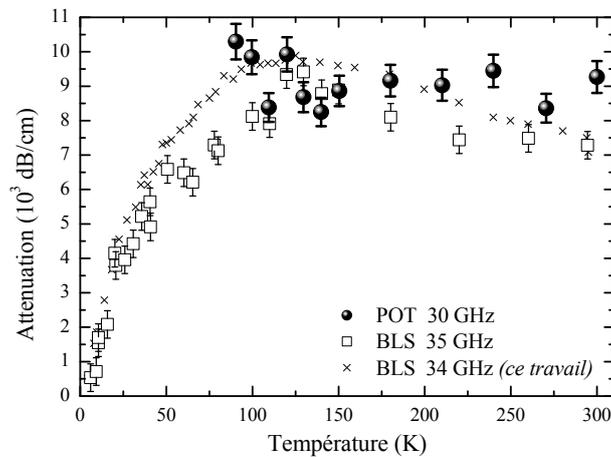


FIGURE 3.10 – Variations de l’atténuation hypersonique de la silice à 30 GHz en fonction de la température mesurées par une technique acoustique picoseconde (POT) (ronds pleins) [190]. On a superposé les résultats de mesure d’atténuation en diffusion Brillouin de la lumière à 35 GHz par R. Vacher et coll. [147] (carrés) ainsi que nos nouvelles mesures (croix).

Technique des échos

A la même période, Zhu et coll. ont aussi tenté de mesurer l’atténuation hypersonique de la silice dans une large gamme de fréquence s’étendant jusqu’à 450 GHz en exploitant la technique des échos [163]. Dans ce cas, l’échantillon est une couche de silice d’une centaine de nm d’épaisseur déposée par voie chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat de tungstène (cas représenté dans la figure 3.3(b)). Un film mince d’Al est évaporé à la surface de la couche de silice pour permettre de générer l’impulsion acoustique. Le tungstène est choisi pour son impédance acoustique élevée. Ainsi la fraction du pulse de déformation réfléchi à l’interface SiO_2/W est importante.

La figure 3.11(a) montre une courbe typique des variations de réflectivité $\Delta R(t)$ enregistrées en fonction du retard pompe-sonde dans ces conditions. On observe, superposés à un bruit de fond thermique, trois échos d’amplitude décroissante séparés par un temps d’environ 30 ps correspondant à la somme du temps de parcours aller-retour du pulse acoustique dans la couche de silice (d’épaisseur $d = 75$ nm dans cet exemple) et dans le film d’Al (d’épaisseur $d' = 13$ nm). Les échos contiennent toutes les composantes de fréquence de l’impulsion acoustique initialement envoyées dans l’échantillon. La figure 3.12 montre la transformée de Fourier $\Delta R(\omega)$ des échos après soustraction du bruit de fond. En faisant l’hypothèse qu’il n’y a pas d’atténuation acoustique liée au film transducteur d’Al, le rapport des amplitudes de deux échos successifs (numérotés respectivement i et

3.2. La technique acoustique picoseconde

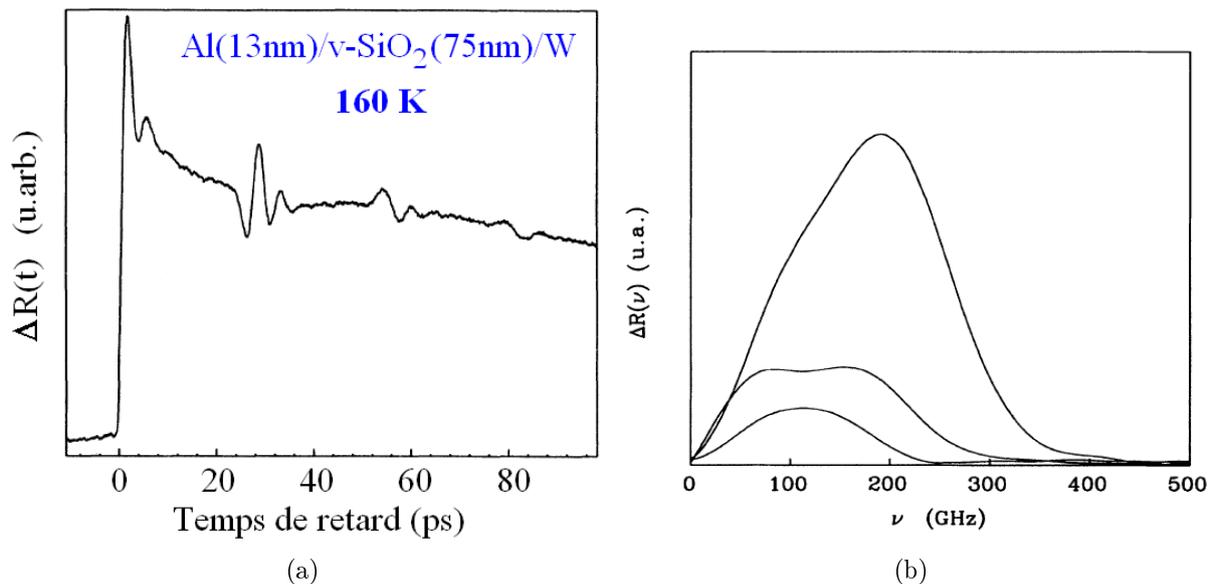


FIGURE 3.11 – Variations des fluctuations de réflectivité ΔR en fonction du retard pompe-sonde, mesurées à 160 K dans le cas d’une couche de silice d’épaisseur 75 nm (a) et représentation de la transformée de Fourier des trois échos (b), d’après [163].

$i + 1$) s’écrit simplement en fonction du coefficient d’atténuation en amplitude $\alpha_a(\omega)$

$$\frac{\Delta R_{i+1}(\omega)}{\Delta R_i(\omega)} = r_{ac} e^{-2\alpha_a(\omega)d} \quad (3.22)$$

où $r_{ac} \simeq 0,77$ est le coefficient de réflexion acoustique estimé de l’interface entre l’échantillon de silice et le substrat de tungstène. Pour couvrir la gamme de 40 à 440 GHz, Zhu et coll. ont combiné des mesures sur trois échantillons de silice d’épaisseurs différentes. Leurs résultats sont présentés dans la figure 3.12 en même temps que les résultats les plus récents de diffusion Brillouin de la lumière dans le visible [158] et dans le proche UV [194, 195] ainsi que les modèles discutés dans le chapitre 2. Les coefficients d’atténuation extraits par Maris ont une dépendance en fréquence à peu près quadratique. Toutefois, il est clair maintenant qu’ils sont très nettement au-dessus des valeurs attendues, d’un facteur 2 environ, dans la zone où les différentes techniques se recouvrent. Les auteurs discutent dans leur papier les sources d’erreur potentielles attachées à la technique. La plus sérieuse semble être liée aux pertes acoustiques à l’interface Al/SiO₂ qui pourraient résulter d’un « accrochage » médiocre entre les deux couches.

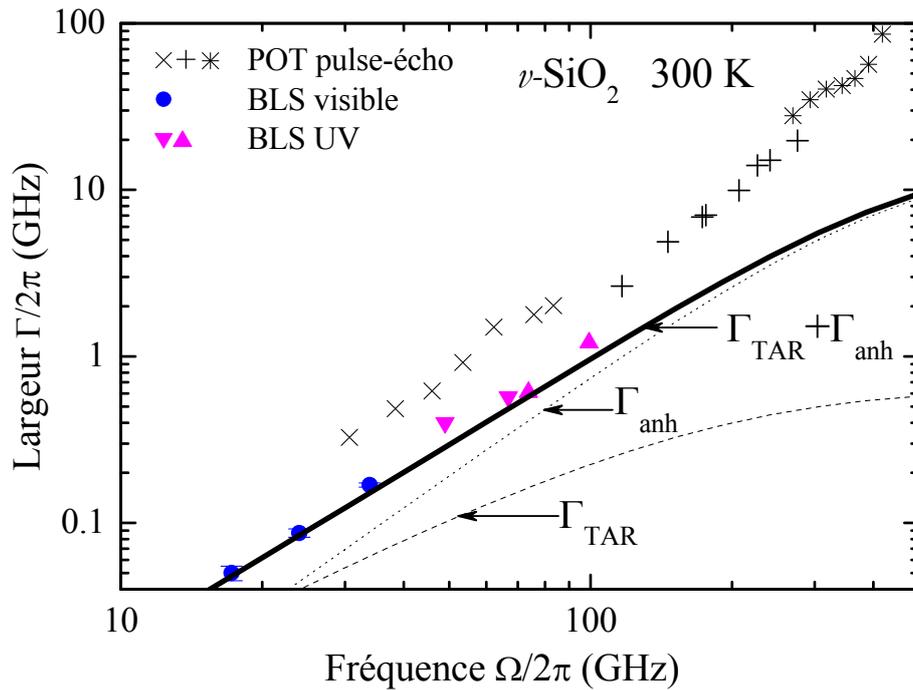


FIGURE 3.12 – Variations de la largeur spectrale LA en fonction de la fréquence, déduites des coefficients d'atténuation mesurés par Zhu et coll. [163] en analysant l'amortissement des échos acoustiques dans trois échantillons de silice d'épaisseur 580 nm (×), 98 nm (+) et 28 nm (*). On a superposé les largeurs spectrales mesurées en diffusion Brillouin de la lumière dans le visible [158] et dans le proche UV [194, 195]. Les lignes représentent les contributions calculées pour les mécanismes TAR (—) et anharmonicité (...) discutés dans le chapitre 2.

3.3 Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique

3.3.1 Notre idée

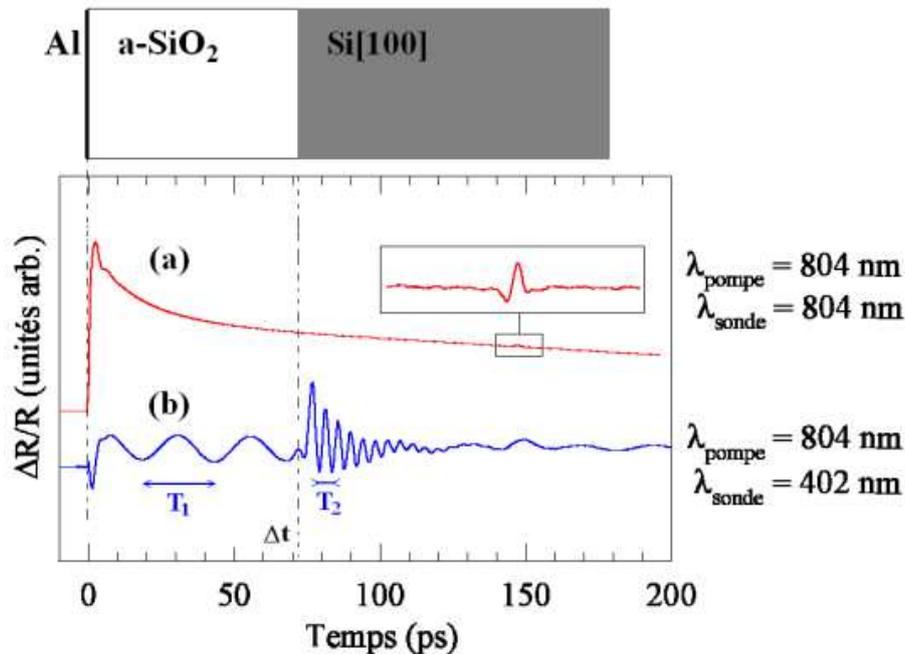


FIGURE 3.13 – Variations de réflectivité en fonction du retard pompe-sonde dans le cas d'une structure multicouche Al(12 nm)/v-SiO₂(420 nm)/Si étudiée avec $\lambda_0 = 804 \text{ nm}$ (a) et $\lambda_0 = 402 \text{ nm}$ (b) [193].

Une nouvelle méthode pour mesurer l'atténuation acoustique de haute fréquence dans des couches minces transparentes a été récemment suggérée par A. Devos [130]. L'idée est d'utiliser le substrat, pour « sonder » les phonons de haute fréquence ayant traversé la couche échantillon. En effet, à certaines longueurs d'onde, il est possible d'observer des oscillations Brillouin à la fois dans l'échantillon et dans le substrat. Cela est illustré dans la figure 3.13 dans le cas d'une couche de silice déposée sur un substrat en silicium. Dans le cas où $\lambda_0 = 804 \text{ nm}$, le signal est dominé par le bruit de fond thermique alors que si la fréquence de sonde est doublée, on observe deux séries d'oscillations Brillouin distinctes. La première, de période $T_1 \approx 25 \text{ ps}$, correspond aux oscillations Brillouin produites dans la silice par la composante de fréquence $\nu_1 \approx 40 \text{ GHz}$ du paquet d'ondes acoustiques, et déjà observées par Maris. Après un temps de transit dans la silice t_1 , le train d'ondes élastiques, partiellement transmis au substrat en silicium, donne lieu à une seconde série d'oscillations Brillouin de courte période $T_2 = 4 \text{ ps}$. Dans ce dernier cas, un amortissement important apparaît du fait de la forte absorption optique du silicium à λ_0 . L'idée d'A. Devos est de déduire l'atténuation acoustique de la silice à la fréquence $\nu_2 = 1/T_2$,

Chapitre 3. Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

en mesurant la décroissance de l'amplitude des oscillations Brillouin dans une série de couches d'épaisseur croissante. Cela est illustré dans la figure 3.14 qui montre les signaux enregistrés dans le cas de couches de silice d'épaisseur variable entre 300 nm et 900 nm.

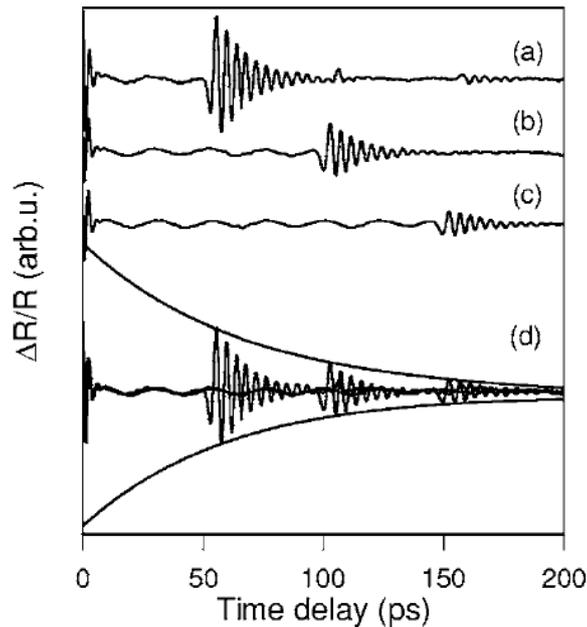


FIGURE 3.14 – Variations de réflectivité mesurées en fonction du retard pompe-sonde dans le cas d'une structure multicouche Al/v-SiO₂/Si d'épaisseur de silice 300 nm (a), 600 nm (b) et 900 nm (c), d'après [130]. Le graphe (d) montre la superposition des trois courbes. L'enveloppe exponentielle, passant approximativement par le premier maximum des oscillations Brillouin du substrat de chacune des courbes, illustre l'atténuation de l'onde acoustique résultant de l'épaisseur de silice traversée.

Nous avons entrepris, en collaboration avec A. Devos, d'exploiter quantitativement cette idée pour mesurer précisément l'atténuation de la silice dans une gamme de fréquence s'étendant de 100 GHz à 250 GHz. En effet, comme le montre l'expression 3.20, il est possible de varier la fréquence d'étude en variant soit la longueur d'onde de sonde, soit la nature du substrat. Deux types de substrat ont été testés avec succès : le silicium Si [100] et le phosphore de gallium GaP [100]. La gamme de fréquence explorée dans ce travail est illustrée dans la figure 3.15. Remarquons, enfin, qu'on attend des oscillations Brillouin d'amplitude d'autant plus grande que la longueur d'onde de sonde est courte. Cela explique l'apparition d'« oscillations géantes » lorsque le faisceau sonde est dans le bleu [196, 197].

3.3. Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique

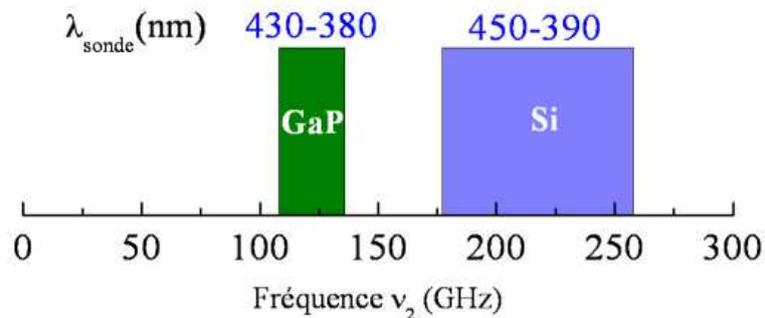


FIGURE 3.15 – Fréquences Brillouin accessibles dans les cas d'un substrat en $Si[100]$ étudié à $390 < \lambda_0 < 450$ nm et d'un substrat en $GaP[100]$ étudié à $380 < \lambda_0 < 430$ nm. La technique est limitée à haute fréquence par le gap des substrats semi-conducteurs.

3.3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental d'A. Devos sur lequel nous avons travaillé est représenté dans la figure 3.16 [197]. La source laser est un oscillateur à cristal de saphir dopé au titane, $Ti^{3+} : Al_2O_3$ (Coherent MIRA 900f) délivrant des impulsions de largeur temporelle 120 fs avec un taux de répétition de 76 MHz dans une plage de longueur d'onde 700-990 nm. L'oscillateur est pompé par un laser continu Nd :YAG (Coherent Verdi). Une lame séparatrice divise le faisceau principal en deux faisceaux, pompe et sonde. Un cristal doubleur de fréquence, β -BaB₂O₄ (BBO) divise par deux la longueur d'onde de la sonde par rapport à celle de la pompe. Il permet aussi de placer la sonde en polarisation croisée par rapport à la pompe. Le rapport entre les intensités de sonde et de pompe est proche de 1/1000. Une ligne de retard constituée de deux coins de cube montés sur une platine de translation produit le décalage temporel entre les deux faisceaux. La platine est actionnée par un moteur pas à pas dont le déplacement élémentaire est micrométrique soit un retard pompe-sonde de $\sim 6,7$ fs. Dans ce travail, lors des acquisitions, nous avons fixé le pas temporel du retard pompe-sonde à 0,2 ps. Une même lentille (L) de courte focale 60 mm focalise les deux faisceaux à la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence, identique pour les deux faisceaux, est d'environ de 80 mrad. Le faisceau sonde réfléchi ou diffusé par l'échantillon suit le trajet inverse de la pompe jusqu'à un prisme de Glan-Taylor (GLAN) où il est dévié vers la photodiode de mesure (du fait de sa polarisation croisée par rapport à la pompe). L'éradication du faisceau pompe réfléchi est assurée par un second prisme de Glan-Taylor. Pour extraire efficacement le signal utile du bruit de fond, il est nécessaire d'utiliser une détection synchrone. Le faisceau de pompe est modulé à une fréquence de 100 kHz par un modulateur acousto-optique (MAO), ce qui permet d'aller chercher le signal utile dans une gamme de fréquence connue en le démodulant avec un amplificateur à détection synchrone. Le signal brut obtenu est la moyenne d'une centaine de spectres temporels, ce qui représente environ une heure d'acquisition.

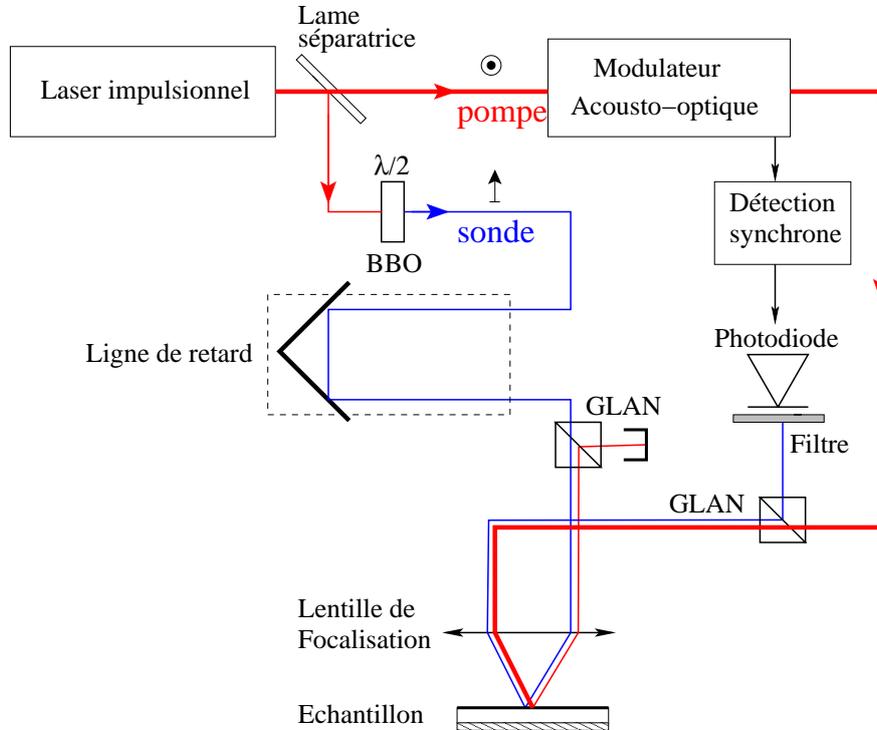


FIGURE 3.16 – Représentation schématique du dispositif expérimental d'acoustique picoseconde d'A. Devos. Les faisceaux pompe et sonde sont matérialisés séparément et l'angle d'incidence est exagéré pour plus de clarté.

3.3.3 Les échantillons

Il est très important dans notre travail de disposer d'échantillons de silice en couche mince dont la structure microscopique est la plus proche possible de celle d'une silice thermique (quartz fondu ou silice synthétique). La technique de fabrication la mieux maîtrisée est le dépôt en phase gazeuse (CVD) utilisé dans l'industrie des semiconducteurs pour la fabrication des couches de passivation. Plusieurs procédés ont été développés qui diffèrent par la nature des gaz employés et les conditions d'activation de la réaction. Le choix des gaz employés dépend en premier lieu de la stabilité thermique du substrat.

Dans ce travail, nous présentons des résultats obtenus sur deux séries d'échantillons fabriqués suivant ces procédés par deux laboratoires : le centre de recherche de ST Microelectronics (STM) à Crolles et l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) à Lille. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 3.1.

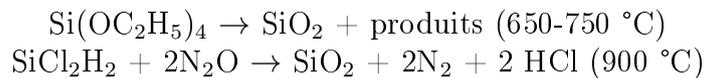
3.3. Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique

Les échantillons « STM » sont produits sur un substrat en silicium porté à haute tempé-

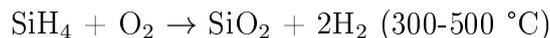
lab.	substrat	technique de dépôt	ép. nominales de silice (nm)
STM	Si[100]	LPCVD	300,600,900,1200
IEMN	Si[100]	PECVD	500,1000,1500,2000
IEMN	GaP[100]	PECVD	500,1000,1500,2000

TABLE 3.1 – *Caractéristiques des trois séries d'échantillons étudiées.*

rature. Les détails de la réaction ne nous ont pas été communiqués mais deux réactions sont envisageables :



La pression de gaz est sub-atmosphérique (LPCVD) pour permettre une croissance lente de la couche. Des caractérisations infrarouge menées par ST Microelectronics ont montré que la teneur en groupement Si-OH de ces couches sont de l'ordre de 3000 ppm, et que celle en Si-H est de l'ordre de 500 ppm. Les échantillons « IEMN » sont produits par décomposition du SiH_4 en phase gazeuse à 300°C sur un substrat en Si et en GaP. La réaction est assisté par plasma (PECVD), c'est-à-dire qu'on ionise le composé gazeux par bombardement électronique pour augmenter sa réactivité à basse température :



L'étude avec la technique acoustique picoseconde décrite plus loin montre que la vitesse acoustique des couches « STM », $5940 \pm 25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, est aussi très voisine de celle d'une silice synthétique Suprasil F300 (taux d'OH < 1 ppm), $5970 \pm 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. De telles caractérisations n'existent pas pour les échantillons « IEMN ». Toutefois, nous montrons plus loin que la vitesse acoustique est $5600 \pm 40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ce qui nous laisse penser que la densité de l'oxyde produit dans ce cas est plus faible.

Enfin, on dépose par évaporation sous vide un film mince d'aluminium d'épaisseur $\sim 12 \text{ nm}$ sur la surface des couches de silice. L'aluminium est choisi du fait de sa très forte absorption optique et de son impédance acoustique très voisine de celle de la silice. La déposition est effectuée simultanément par évaporation sous vide dans une même enceinte pour tous les échantillons d'une même série, de sorte que l'épaisseur du film soit identique pour tous les échantillons. Cela est très important car le contenu fréquentiel du train d'ondes acoustiques généré par absorption optique est contrôlé par cette épaisseur.

3.3.4 Traitement des données

Nous détaillons ici la méthode d'analyse des signaux bruts mesurés en l'illustrant sur le cas d'un échantillon Al/a-SiO₂(900 nm)/Si étudié avec une longueur d'onde de sonde de 410 nm.

(a) Bruit de fond thermique.

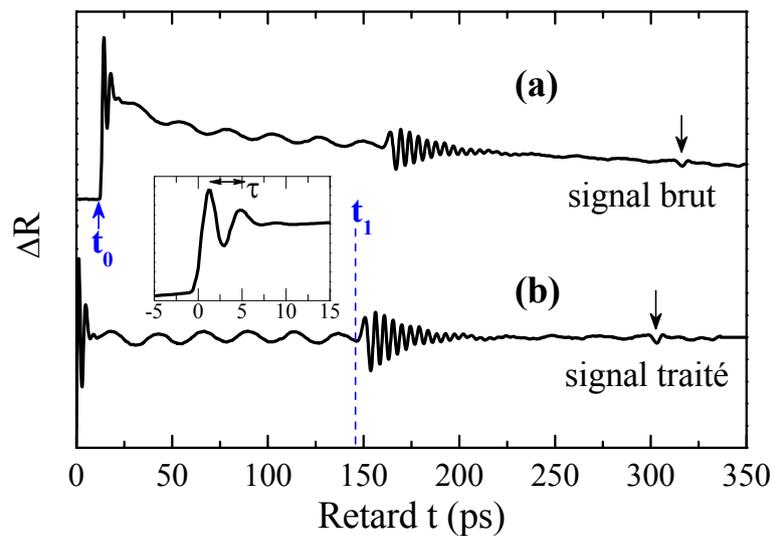


FIGURE 3.17 – Variations de réflectivité en fonction du temps dans le cas (a) d'un spectre brut et (b) d'un spectre brut auquel on a soustrait la contribution thermique pour obtenir le signal acoustique seul. La flèche vers 300 ps pointe le premier écho. L'encart montre un agrandissement de la zone temporelle au voisinage du temps zéro. Les pointillés signalent le temps de transit t_1 associé à l'interface échantillon/substrat.

La première étape de l'analyse consiste à soustraire la contribution d'origine thermique à $\Delta R(t)$ pour isoler le signal acoustique, comme le montre la figure 3.17. Il est difficile de modéliser cette décroissance car elle doit prendre en compte le transfert de chaleur par l'interface et la propagation de la chaleur dans la couche et le substrat [198]. Le bruit de fond thermique est donc ajusté par une *spline* (polynôme par morceaux).

(b) Temps zéro, temps de transit et épaisseur des couches de silice

Soit t_0 l'instant où les faisceaux de pompe et de sonde sont en coïncidence. Cet instant se manifeste dans les signaux bruts par une variation abrupte de la réflectivité

3.3. Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique

liée au changement brutal de température du film d'Al résultant de l'absorption d'une impulsion de pompe. On ajuste chacun des spectres bruts pour que cet instant coïncide avec l'origine du retard pompe-sonde comme l'illustre la figure 3.17. L'incertitude sur t_0 est évaluée à 0,5 ps.

Soit t_1 le temps nécessaire au train d'onde acoustique pour atteindre le substrat appelé dans la suite « temps de transit ». On détermine t_1 pour chacun des spectres en évaluant la position temporelle du changement de régime d'oscillations Brillouin comme l'illustre la figure 3.17. L'incertitude sur t_1 est estimée à 0,5 ps.

La mesure de t_1 permet d'effectuer une seconde détermination de l'épaisseur des couches de silice, $e_{SiO_2} = v_{SiO_2} t_1$ où v_{SiO_2} est la vitesse LA.

(c) Résonance du film d'aluminium

L'encart de la figure 3.17 montre un agrandissement de la zone temporelle au voisinage du temps zéro. Les oscillations observées résultent de la résonance du film d'aluminium (mode d'épaisseur). Il s'agit du mode de dilatation/compression du film de période $\tau = 2e_{Al}/v_{Al}$ où e_{Al} et v_{Al} sont respectivement l'épaisseur et la vitesse LA de l'aluminium. La mesure de τ permet d'effectuer une deuxième détermination de l'épaisseur du film à $\sim 15\%$ près en accord avec l'épaisseur connue par ailleurs de 12 nm.

(d) Oscillations Brillouin dans la couche de silice.

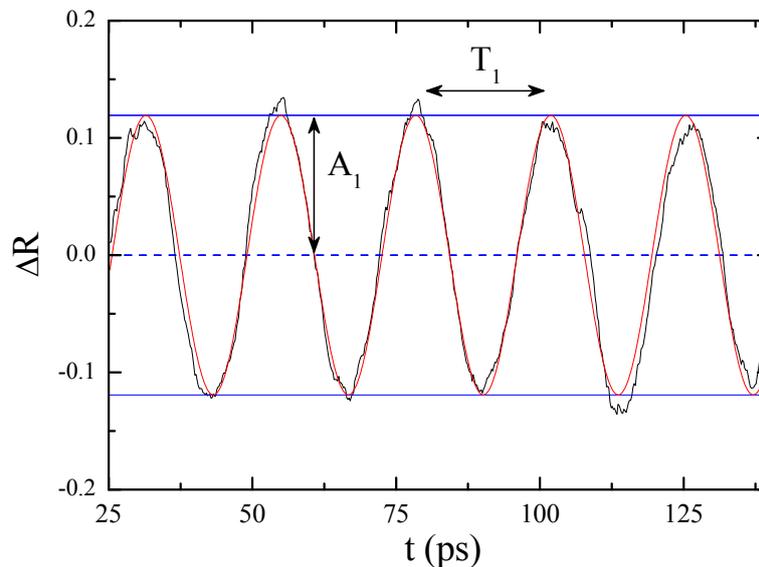


FIGURE 3.18 – Variations de réflectivité en fonction du temps. Oscillations basse fréquence dans la silice et ajustement par la fonction 3.23.

Chapitre 3. Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

Dans la région temporelle où le train d'ondes élastiques se propage dans la couche de silice ($0 < t < t_1$), le signal mesuré est ajusté selon l'équation 3.17 par une fonction sinusoïdale

$$\Delta R(t) = A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{T_1}t - \varphi_1\right) \quad (3.23)$$

où $T_1 \simeq \frac{\lambda_0}{2nv}$. Ici, l'amortissement résultant de l'absorption optique du faisceau sonde dans la couche de silice est négligeable. Celui lié à l'atténuation acoustique à la fréquence $1/T_1$ est aussi négligeable du fait de la faible épaisseur des couches de silice. Un exemple d'ajustement est montré dans la figure 3.18. On déduit des ajustements la vitesse LA des couches de silice étudiées (l'indice optique à λ_0 est extrait de [199]). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.2. On observe que les silices IEMN ont une vitesse acoustique légèrement inférieure à celle mesurée dans une silice thermique. Cela traduit probablement l'existence d'impuretés (groupes Si-OH ou Si-H qui « dépolymérisent » le réseau) dans la structure de la couche amorphe liée à la technique de dépôt basse température employée. En revanche les résultats des échantillons STM montrent un accord excellent avec les propriétés connues de silice thermique.

	e.nom. (nm)	v_{SiO_2} (m·s ⁻¹)	t_1 (ps)	e_{SiO_2} (nm)
Al/a-SiO ₂ /Si STM	300	5940 ± 25	50 ± 1	296 ± 7
	600		98.6 ± 1.0	582 ± 12
	900		147.3 ± 1.3	872 ± 10
	1200		198 ± 2	1173 ± 17
Al/a-SiO ₂ /Si IEMN	500	5600 ± 30	90 ± 1	505 ± 7
	1000		180 ± 2	1010 ± 14
	1500		268 ± 3	1504 ± 21
	2000		370 ± 10	2080 ± 60
Al/a-SiO ₂ /GaP IEMN	500	5610 ± 30	93 ± 2	513 ± 12
	1000		187 ± 1	1050 ± 10
	1500		277 ± 4	1554 ± 26
	2000		394 ± 12	2210 ± 70

TABLE 3.2 – *Caractéristiques des échantillons. La vitesse v_{SiO_2} est déduite des ajustements. Les épaisseurs des couches e_{SiO_2} sont calculées en utilisant les valeurs mesurées de la vitesse v_{SiO_2} et du temps de transit t_1 , comme expliqué dans le texte. Une moyenne est effectuée sur l'ensemble des mesures réalisées à différentes longueurs d'onde de sonde.*

La couche de silice est limitée sur ses côtés par deux matériaux semi-transparents, d'une part le film d'Al et d'autre part le substrat de Si. Elle constitue donc une cavité de Fabry-Pérot pour laquelle le facteur de réflexion est une fonction de la différence

3.3. Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique

de phase entre deux ondes lumineuses successives réfléchies, $\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} 2n_{SiO_2} e_{SiO_2}$. Dans ce cas, il faut prendre en compte dans le calcul des fluctuations d'intensité réfléchie, $\Delta R(t)$, les interférences à ondes multiples mettant en jeu des processus de diffusion, Stokes et/ou anti-Stokes, de la lumière sonde par l'impulsion acoustique. Ce calcul est détaillé dans l'annexe A. L'amplitude des oscillations Brillouin se met alors sous la forme $A_1 = A'_1 \times f_1(\phi)$ où f_1 est une fonction dépendant des caractéristiques optiques de l'empilement Al/SiO₂/Si. Elle est calculée dans l'annexe A. La constante A'_1 est selon l'équation 3.17 proportionnelle à l'amplitude de la composante acoustique de fréquence $1/T_1$ à l'origine des oscillations Brillouin.

(e) Oscillations Brillouin au-delà de t_1

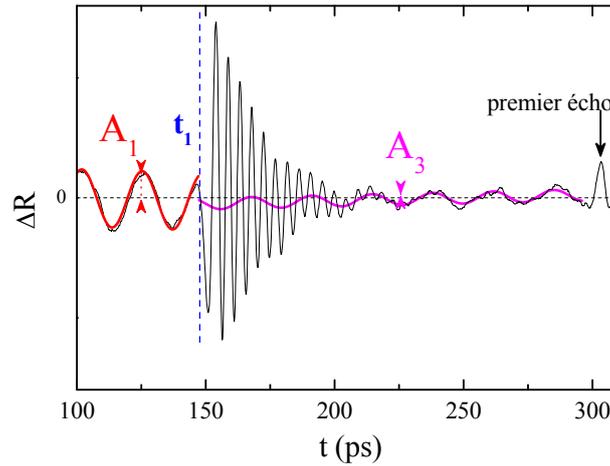


FIGURE 3.19 – Variations de réflectivité en fonction du temps. Réflexion à l'interface silice/silicium du signal basse fréquence. La superposition après t_1 du signal BF et HF provient du fait que l'impulsion pénètre dans le substrat ET dans le même temps revient dans la couche.

Au temps t_1 , le train d'ondes élastiques atteint l'interface avec le substrat en silicium. Les impédances acoustiques des matériaux sont telles qu'on prévoit 20% de réflexion et 80% de transmission pour le paquet d'ondes élastiques. On observe dans ce cas deux systèmes d'oscillations Brillouin qui se superposent. Le premier, de période T_1 et d'amplitude A_3 , est la manifestation du retour vers la surface libre de la fraction réfléchie du train d'ondes élastiques. Comme l'illustre la figure 3.19, on vérifie expérimentalement que $A_3 \sim 0,2 A_1$. Dans le cas du substrat GaP, on mesure $A_3 \sim 0,3 A_1$. Le second système d'oscillations Brillouin, de période T_2 et d'amplitude A_2 , provient de la fraction de

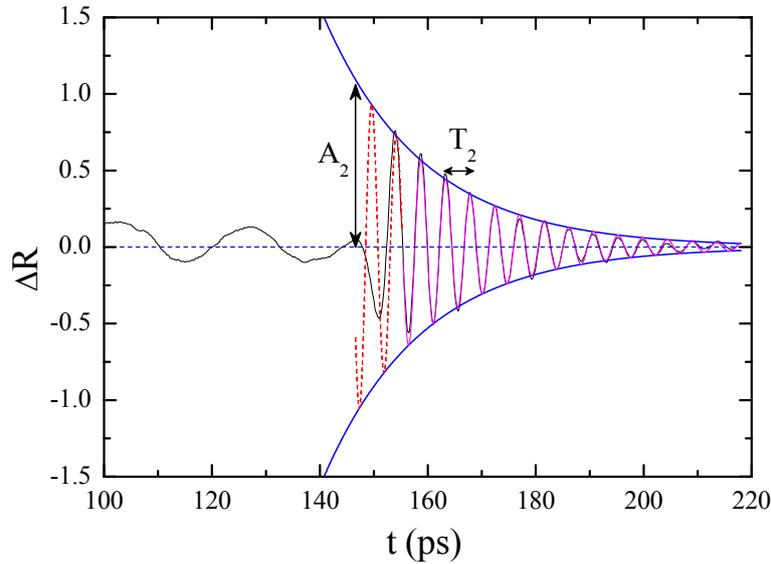


FIGURE 3.20 – Variations de réflectivité en fonction du temps. Oscillations haute fréquence dans le substrat de silicium et ajustement par la fonction 3.24. L'amplitude A_2 est mesurée à t_1 .

l'impulsion acoustique transmise dans le substrat de Si, pour lequel on peut écrire

$$\Delta R(t) = A_2 e^{-\frac{v_{Si}}{\zeta_{Si}}(t-t_1)} \cos\left(\frac{2\pi}{T_2}(t-t_1) - \varphi_2\right) \text{ pour } t > t_1 \quad (3.24)$$

où A_2 est l'amplitude des oscillations de période T_2 , ζ_{Si} la longueur d'absorption optique du Si à λ_0 , v_{Si} la vitesse LA du Si et φ_2 un coefficient de phase. L'atténuation des phonons acoustiques de fréquence $1/T_2$ dans Si est négligeable devant la longueur d'absorption optique. À nouveau ici, l'amplitude des oscillations Brillouin est modulée selon la transmission de la cavité Fabry-Pérot formée par l'empilement Al/SiO₂/Si. On peut écrire $A_2 = A'_2 \times f_2(\phi)$ où f_2 est une fonction calculée dans l'annexe A. La constante A'_2 est proportionnelle à l'amplitude de la composante acoustique de fréquence $1/T_2$ à l'origine des oscillations Brillouin dans le substrat. Un exemple d'ajustement est montré dans la figure 3.20. On exclut systématiquement de l'analyse la région temporelle d'étendue ~ 10 ps immédiatement après t_1 correspondant à l'extension spatiale du paquet d'ondes acoustiques. Les oscillations d'amplitude A_3 et de période T_1 sont préalablement sous-traitées comme cela est montré dans la figure 3.20.

Les parties réelle et imaginaire de l'indice optique des substrats Si et GaP déduites des ajustements sont représentées dans les figures 3.21(a) et 3.21(b). Les vitesses LA des substrats employées pour faire cette représentation, très bien connues par ailleurs, sont notées dans le tableau 3.3. On trouve un accord excellent pour la partie réelle de l'indice

3.3. Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique

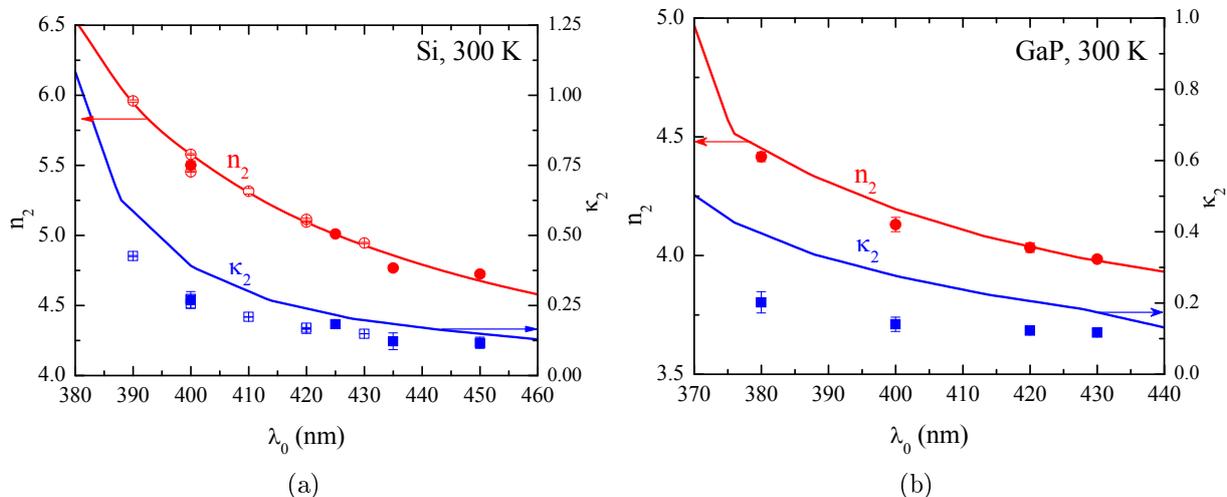


FIGURE 3.21 – Variations des parties réelle et imaginaire de l'indice en fonction de la longueur d'onde dans le cas des substrats en Si (a) et en GaP (b). Les points sont issus de l'analyse des oscillations Brillouin comme expliqué dans le texte. Les symboles pleins et creux correspondent respectivement aux échantillons IEMN et STM. Les lignes illustrent les valeurs d'indice rapportées dans la littérature [200].

dans tous les cas. En revanche, les coefficients d'extinction mesurés de cette manière semble être systématiquement un peu plus faibles que ceux rapportés dans la littérature par Aspnes et Studna [200].

	Si[100]	GaP[100]
vitesse (LA) v m·s ⁻¹	8 445 [201]	5 830 [202]
masse volumique ρ g·cm ⁻³	2,33 [200]	4,14 [202]
indice de réfraction n	5,58 [200]	4,20 [200]
coefficient d'extinction κ	0,39 [203]	0,28 [200]

TABLE 3.3 – Caractéristiques optiques à 400 nm et acoustiques des substrats employés à la température ambiante.

(f) Atténuation acoustique à la fréquence $1/T_2$

L'atténuation α des phonons acoustiques de fréquence $1/T_2$ dans la couche de silice s'obtient en analysant la décroissance de l'amplitude normalisée des oscillations, A'_2/A'_1 ,

Chapitre 3. Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

dans une série de couches d'épaisseur croissante :

$$\frac{A'_2}{A'_1} \propto \exp\left(-\frac{\alpha}{2}e_{SiO_2}\right). \quad (3.25)$$

Le facteur deux vient du fait qu'on mesure, à travers les oscillations Brillouin, l'amplitude de l'onde acoustique et non son intensité. La figure 3.22 illustre cette détermination dans le cas de la série d'échantillons STM étudiée à la longueur d'onde de sonde 410 nm. Dans cet exemple, nous trouvons une atténuation $\alpha = 3,6 \pm 0,3 \mu\text{m}^{-1}$ à la fréquence de $\nu_2 = 219,0 \pm 0,4 \text{ GHz}$.

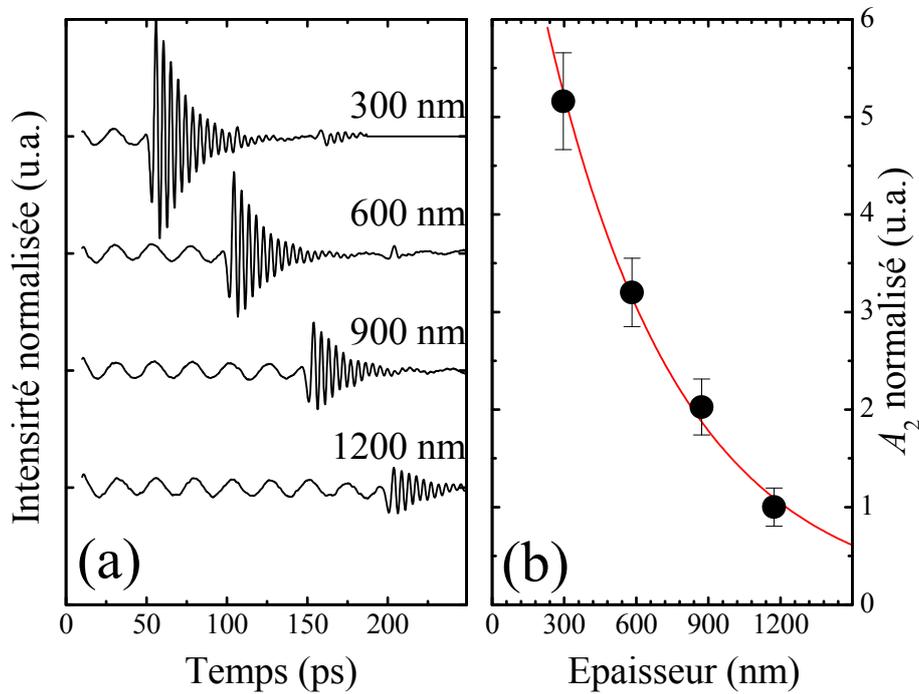


FIGURE 3.22 – (a) Signaux acoustiques obtenus pour une série de quatre épaisseurs représentées avec A_1 constant. (b) Exponentielle décroissante montrant l'atténuation en amplitude, pour une intensité A_2 normalisée.

3.3. Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique

3.3.5 Dépendance en fréquence de l'atténuation acoustique

En variant la longueur d'onde de sonde et en combinant les deux types de substrats, on accède à l'atténuation acoustique dans une gamme de fréquence s'étendant d'environ 100 à 250 GHz. Nous distinguons le cas des échantillons STM de ceux IEMN. En effet, seules les couches déposées suivant la technique LPCVD par STMMicroelectronics possèdent des caractéristiques physiques quasi-similaires à celles d'une silice thermique. La figure 3.23

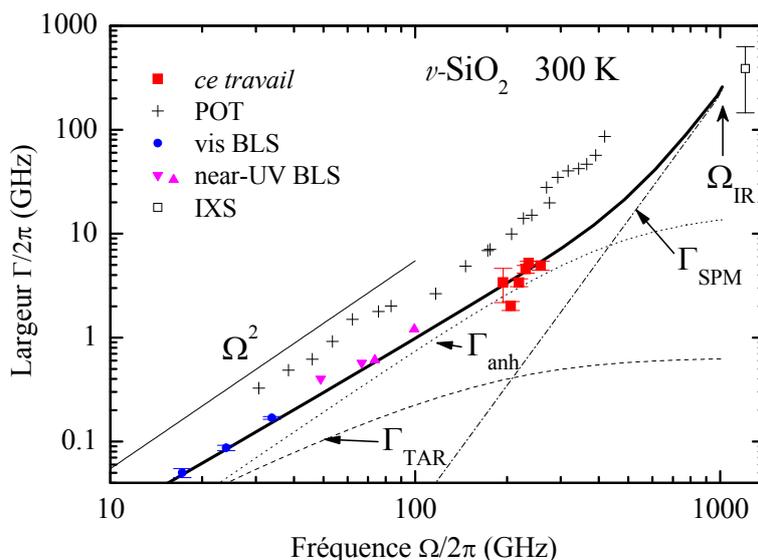


FIGURE 3.23 – Atténuation des hypersons dans $v\text{-SiO}_2$ à température ambiante, exprimée en largeur Brillouin. Nos nouveaux points expérimentaux (carrés rouges) corrigés des effets d'épaisseur sont accompagnés des points de H. Maris (signes plus) [163], des points Brillouin dans le visible [73], dans l'UV [195, 194] et par diffusion inélastique des rayons X [183]. La ligne continue est la somme des trois contributions à l'atténuation. La fine ligne solide permet de se rendre compte que le modèle n'est pas simplement une loi en Ω^2 .

montre les résultats obtenus dans le cas de la série d'échantillons STM (carrés pleins rouges) en même temps que ceux obtenus avec la technique des échos par Maris [163], ceux de diffusion Brillouin de la lumière (DBL) [73, 195, 194] ainsi que le résultat de plus basse fréquence obtenu en diffusion inélastique de rayons X [183]. Pour comparer ces différents résultats entre eux, l'atténuation est exprimée sous la forme d'une largeur spectrale. Dans la même figure sont aussi présentées les contributions des trois principaux mécanismes d'atténuation discutés dans le chapitre 2 et extrapolés jusque dans la gamme du THz. La ligne continue est la somme des trois contributions. La flèche indique la fréquence pour laquelle la limite de Ioffe-Regel est atteinte. Rufflé et coll. estiment cette limite à $\Omega_{IR} \approx 1$ THz dans la silice, en coïncidence avec la fréquence du maximum du pic de bosons [120]. Comme l'illustre la figure 3.23 nos résultats extrapolent parfaitement les mesures à plus basse fréquence et sont en accord remarquable avec la prédiction de

Chapitre 3. Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

notre modèle (ligne continue noire). Nous montrons qu'à environ 200 GHz l'atténuation est uniquement due à l'anharmonicité alors que la situation est plus compliquée à 30 GHz puisque l'atténuation est due pour 1/3 aux relaxations activées thermiquement et pour 2/3 à l'anharmonicité. Nous confirmons aussi que les mesures d'atténuation de Zhu et coll. [163] sont systématiquement surévaluées d'un facteur deux à trois.

La figure 3.24 montre les résultats obtenus dans la silice IEMN. Les mesures entre 170 et 240 GHz, obtenues sur un substrat de silicium, recouvrent celles obtenues dans les échantillons STM. Les mesures à plus basse fréquence, entre 100 et 140 GHz, sont obtenues grâce au substrat de GaP. Ces résultats sont en accord raisonnable avec la prévision bien que légèrement au-dessus. Les incertitudes sont plus grandes en partie dû au fait que la qualité des spectres bruts est moindre.

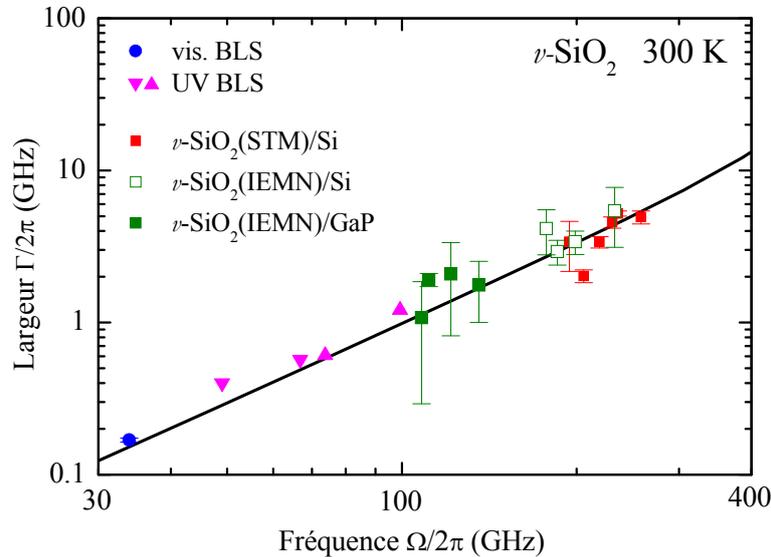


FIGURE 3.24 – Atténuation exprimée en largeur spectrale en fonction de la fréquence. Nous avons rassemblé les mesures faites sur trois séries d'échantillons différents : ν -SiO₂(ST)/Si (carrés rouges), ν -SiO₂(IEMN)/Si (carrés verts vides), ν -SiO₂(IEMN)/GaP (carrés verts pleins). La ligne continue est la prédiction de notre modèle.

Ces nouveaux résultats sont importants car ils permettent d'éclairer une controverse récente, liée au résultat d'une expérience de DBL dans l'UV profond [204] montrée dans la figure 3.25. Masciovecchio et coll. observent une très forte augmentation de l'atténuation vers 100 GHz, inattendue dans le cadre de notre modèle puisque le changement de régime se trouve à plus haute fréquence à 400 GHz. Ils interprètent cette augmentation comme l'existence d'un désordre élastique à très grande échelle (environ 50 nm) [105] dans le cadre du modèle des fluctuations des constantes élastiques. Nous ne retrouvons pas cette augmentation avec notre technique. Il est donc probable que l'élargissement apparent

3.3. Nouvelles mesures de l'atténuation acoustique

dans cette expérience UV profond n'ait pas une origine acoustique, mais soit lié au seuil d'Urbach de la silice.

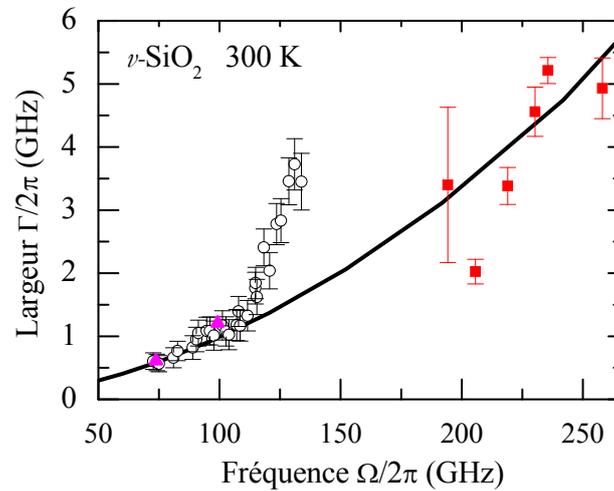


FIGURE 3.25 – Atténuation exprimée en largeur spectrale en fonction de la fréquence. La ligne continue est la prédiction de notre modèle superposée à nos nouveaux résultats (carrés rouges). Les mesures en DBL dans l'UV profond [204] (ronds vides) montrent une augmentation inattendue de l'atténuation.

3.4 Limitations et perspectives de cette technique

Dans le cas de la silice, la description de la dynamique subTHz est encore sujette à controverse. Dans le but d’observer pour la première fois le régime de forte atténuation en Ω^4 dans la silice, deux solutions sont envisageables : travailler à basse température avec la même technique ou étendre la gamme de fréquences.

Aux basses températures, les deux principaux mécanismes d’atténuation (TAR et anharmonicité) deviennent négligeables. Seule reste la contribution du mécanisme SPM liée au désordre et indépendante de la température. Des résultats ont déjà été obtenus en utilisant la techniques des jonctions tunnels. Ces mesures ont été faites dans une gamme de fréquences identique mais pour les phonons transverses. Dietsche et coll. ont trouvé des dépendances de l’atténuation allant de $\omega^{2.9}$ à ω^6 [205, 206, 207, 208].

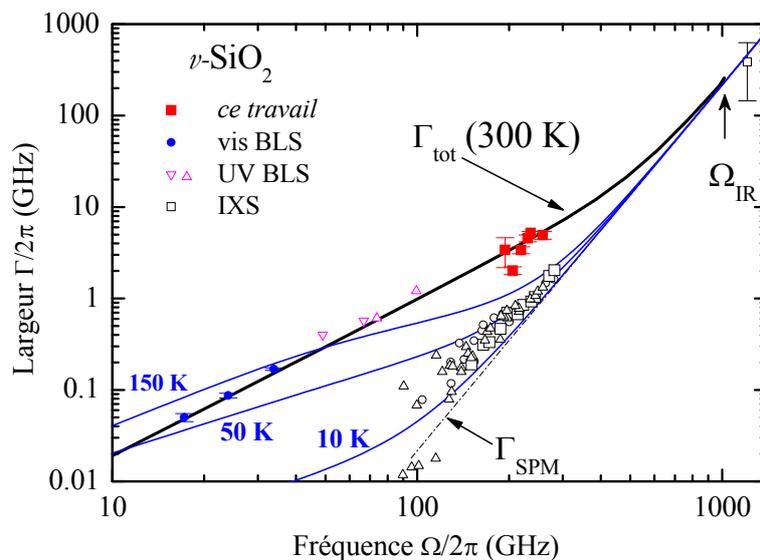


FIGURE 3.26 – Mesures d’atténuation à basse température obtenues par Dietsche et coll.[207] pour des phonons transverses avec des jonctions tunnel à $T = 1,05\text{ K}$ pour $e = 1,6\ \mu\text{m}$ (Δ); $T = 1,05\text{ K}$ pour $e = 0,74\ \mu\text{m}$ (O); $T = 1,25\text{ K}$ pour $e = 0,74\ \mu\text{m}$ (\square). Les traits représentent le modèle calculé pour quatre températures : 300 K , 150 K , 50 K et 10 K . Lorsque $T \rightarrow 0$ et à haute fréquence, la contribution à l’atténuation du SPM devient dominante.

Théoriquement la fréquence maximum que nous pouvons atteindre avec le silicium est de 308 GHz pour une longueur d’onde sonde de 370 nm , à cause de l’augmentation de l’indice dans le gap. Mais l’atténuation optique des oscillations augmente avec la diminution de la longueur d’onde, rendant difficile en pratique l’extraction de l’amplitude

3.4. Limitations et perspectives de cette technique

A_2 et la détermination de la période T_2 . Nos mesures pour des longueurs d'onde de plus en plus basses sont montrées dans la figure 3.27. Nous montrons l'existence d'une fréquence limite haute, avec le substrat de silicium, au-dessus de laquelle il est impossible de mesurer correctement l'atténuation, et qui se trouve à environ 282 GHz. Le silicium est un matériau optimum grâce à sa vitesse et son indice optique élevés. Malgré tout, il est possible de changer de substrat pour aller à plus haute fréquence, si celui-ci reste transparent. Par exemple le diamant possède un seuil d'absorption UV à environ 226 nm. Cela peut nous permettre d'aller à 350 GHz en utilisant le même montage avec l'aide d'un tripleur de fréquence. Une autre piste est l'utilisation de super-réseaux semi-conducteurs pour l'émission et la détection de phonons à des fréquences comprises entre 500 GHz et 1 THz, mis au point par l'équipe de B. Perrin (INSP Paris) [209]. Pour l'instant la fabrication d'échantillons contenant de la silice est problématique, mais cette technique pourrait enfin rendre accessible toute la gamme sub-THz.

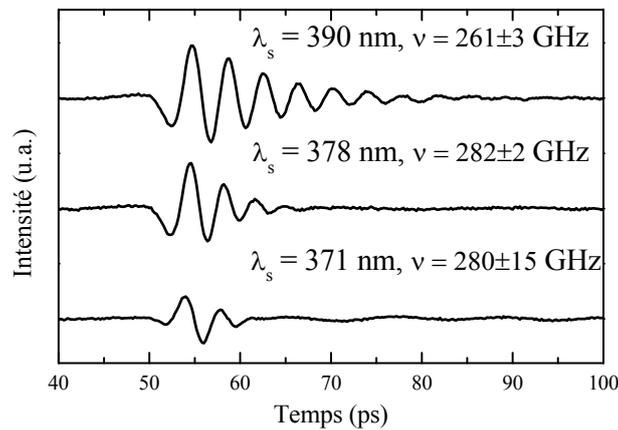


FIGURE 3.27 – Oscillations Brillouin dans le silicium normalisées au signal basse fréquence pour une couche de silice STM de 300 nm, à l'approche de la transition à 3,4 eV du silicium.

Chapitre 3. Atténuation hypersonique étudiée par acoustique picoseconde

Conclusion générale

La silice possède plusieurs mécanismes d'atténuation dominants à des températures et des fréquences différentes. Aux fréquences ultrasoniques, l'atténuation est dominée par des défauts relaxants thermiquement activés (TAR), qui produisent un pic caractéristique à environ 50 K. Aux fréquences hypersoniques, un autre mécanisme rentre en jeu : l'interaction avec les modes du bain thermique, appelée anharmonicité. Il est maintenant bien établi que ce mécanisme existe aussi bien dans les cristaux que dans les verres. Nous avons quantifié précisément le poids de chacun des mécanismes. Ainsi, à température ambiante, l'atténuation dans la silice est due pour 1/3 aux TAR et pour 2/3 à l'anharmonicité. Ces deux mécanismes d'atténuation principaux permettent d'expliquer les variations de vitesse observées. Celle-ci présente un minimum à basse température qui possède une origine dynamique. Nous isolons une augmentation continue de la vitesse non-relaxée au-dessus de 100 K, qui traduit le véritable durcissement structural anormal de la silice. Des travaux de simulation récents présentent une origine microscopique de l'anomalie élastique dans la silice (à la fois en température et en pression) : il est possible que celle-ci provienne de transitions structurales locales réversibles similaires aux rotations des liens Si-O-Si dans la transition α - β cristobalite (Huang et Kieffer). L'atténuation étant décomposée suivant plusieurs mécanismes, nous pouvons décrire l'atténuation observée pour les modes transverses et discuter l'origine de la diffusion quasiélastique de la lumière dans l'hypothèse de Theodorakopoulou et Jäckle.

Une étude en diffusion Brillouin de la lumière a été réalisée jusqu'à 6 GPa, dans la gamme de pression où la transformation de la silice est réversible. Pour cela nous avons utilisé une cellule à enclumes de diamant à membrane. Dans ce type de dispositif haute pression, la taille du volume échantillon illuminé est faible et il faut tenir compte de l'élargissement des raies produit par l'effet de taille finie. Nous avons précisément quantifié cet effet, il devient visible en-dessous de 200 μm environ. Lorsque la silice subit une pression hydrostatique, nous observons le minimum anormal bien connu dans les vitesses en coïncidence avec un important maximum dans l'atténuation à la même pression, à 2 GPa. Nous montrons que l'essentiel des variations de vitesse observé à 2 GPa est dû à une transformation structurale, tandis que le pic d'atténuation associé peut être attribué aux relaxations activées thermiquement.

Grâce à la technique acoustique picoseconde, nous avons mesuré l'atténuation des hypersons dans des couches minces de silice, en disposant de plusieurs échantillons d'épaisseurs différentes. En variant la longueur d'onde de la sonde et la nature du substrat, nous sommes capables d'explorer une gamme de fréquences allant de 100 à 250 GHz. Le signal temporel obtenu est caractérisé par des oscillations Brillouin que nous avons analysées minutieusement. Cette analyse nous permet aussi d'accéder à la vitesse du son dans la couche ou à son indice de réfraction ainsi qu'à son épaisseur. Les effets de résonance dus aux cavités Fabry-Pérot de l'empilement ont été étudiés en détail et affectent faiblement la mesure de l'atténuation. Nous montrons qu'à la fréquence de 200 GHz l'atténuation est essentiellement due à l'anharmonicité. Nos résultats sont en désaccord avec une expérience récente de diffusion Brillouin dans l'UV profond qui montre un changement de régime vers 100 GHz. Ils interprètent ce changement comme l'existence d'un désordre élastique à grande échelle, environ 50 nm, dans le cadre du modèle des fluctuations des constantes élastiques. Nous attendons un changement de régime à plus haute fréquence, vers 400 GHz dans le cadre du *soft potential model* qui postule l'hybridation des modes acoustiques avec les modes du pic de bosons. Ces nouvelles mesures en acoustique picoseconde confortent ainsi notre vision globale des mécanismes d'atténuation dans la silice. Bien que le silicium soit un matériau optimum, le diamant par exemple pourrait nous permettre d'aller à plus haute fréquence grâce à une absorption optique faible. De plus à basse température, nous pourrions observer pour la première fois le régime de forte atténuation dans la silice, régime qui semble à l'origine du plateau dans la conductivité thermique.

Annexe A

Correction des effets de résonance optique

Les échantillons de silice étudiés sont limités de chaque côté par deux milieux semi-réfléchissants : le film d'Al et le substrat de Si. Dans ce cas, on observe des interférences à ondes multiples mettant en jeu des processus de diffusion Stokes ou anti-Stokes du faisceau sonde par la perturbation acoustique [210, 211, 193]. L'amplitude des oscillations Brillouin dépend alors des caractéristiques optiques de l'empilement Al/SiO₂/Si et en particulier de l'épaisseur de la couche de silice ce qui perturbe la mesure de l'atténuation acoustique de la couche SiO₂ telle que proposée dans ce travail. Nous présentons dans cette annexe la méthode employée pour corriger l'amplitude des signaux Brillouin de ces effets de résonance optique.

Annexe A. Correction des effets de résonance optique

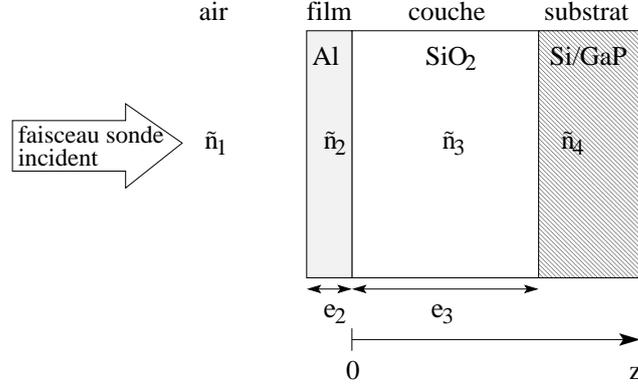


FIGURE A.1 – Représentation schématique de l'empilement air/Al/a-SiO₂/substrat.

Soit l'empilement air/Al/a-SiO₂/Si dont les indices complexes successifs sont notés \tilde{n}_1 , \tilde{n}_2 , \tilde{n}_3 et \tilde{n}_4 , comme indiqué dans la figure A.1,

$$\tilde{n}_1 = 1, \quad \tilde{n}_2 = n_2 + i\kappa_2, \quad \tilde{n}_3 = n_3, \quad \tilde{n}_4 = n_4 + i\kappa_4. \quad (\text{A.1})$$

Le coefficient d'extinction κ_3 de SiO₂ est négligeable dans la gamme de longueur d'onde du visible considérée ici. Les couches 2 et 3 ont une épaisseur finie notée respectivement e_2 et e_3 alors que les couches 1 et 4 sont semi-infinies. Soient r_{ij} et t_{ij} , respectivement, les coefficients de réflexion et de transmission de l'amplitude du champ électromagnétique des milieux $i \rightarrow j$. En incidence normale, les coefficients s'écrivent [212],

$$r_{ij} = \frac{\tilde{n}_i - \tilde{n}_j}{\tilde{n}_i + \tilde{n}_j} \quad \text{et} \quad t_{ij} = \frac{2\tilde{n}_i}{\tilde{n}_i + \tilde{n}_j}. \quad (\text{A.2})$$

Les coefficients caractérisant le passage des milieux $j \rightarrow i$ sont,

$$r_{ji} = -r_{ij} \quad \text{et} \quad t_{ji} = \frac{2\tilde{n}_j}{\tilde{n}_i + \tilde{n}_j}. \quad (\text{A.3})$$

Le film d'aluminium constitue une lame mince diélectrique semi-réfléchissante dont les coefficients de réflexion et de transmission sont :

$$t_{13} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\Phi_2}}{1 - r_{23}r_{21}e^{2i\Phi_2}} \quad \text{et} \quad r_{13} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\Phi_2}}{1 - r_{23}r_{21}e^{2i\Phi_2}} \quad (\text{A.4})$$

où $\Phi_2 = \frac{2\pi}{\lambda_0}\tilde{n}_2e_2$ est la différence de phase entre deux ondes électromagnétiques successives réfléchies par la lame. Les coefficients t_{31} et r_{31} sont obtenus par permutation des indices 1 et 3.

Annexe A. Correction des effets de résonance optique

• Oscillations Brillouin dans la silice

Comme l'illustre la figure A.2(a), l'amplitude du champ électromagnétique réfléchi par l'empilement multicouche non perturbé s'écrit :

$$r_{13} + \frac{t_{13}t_{31}r_{34}e^{2i\Phi_3}}{1 - r_{34}r_{31}e^{2i\Phi_3}} \quad (\text{A.5})$$

où $\Phi_3 = \frac{2\pi}{\lambda_0}n_3e_3$ est la différence de phase entre deux ondes électromagnétiques successives réfléchies par la couche a-SiO₂. En présence d'un champ acoustique, le champ électromagnétique est de plus réfléchi (ou diffusé) par la perturbation élastique propagative localisée en z à l'instant t . On peut classer les réflexions multiples en deux types, associées aux processus de diffusion Stokes et anti-Stokes, comme l'illustrent respectivement les figures A.2(b) et A.2(c). Soit $\Delta r'$ le coefficient de réflexion électromagnétique associé à la

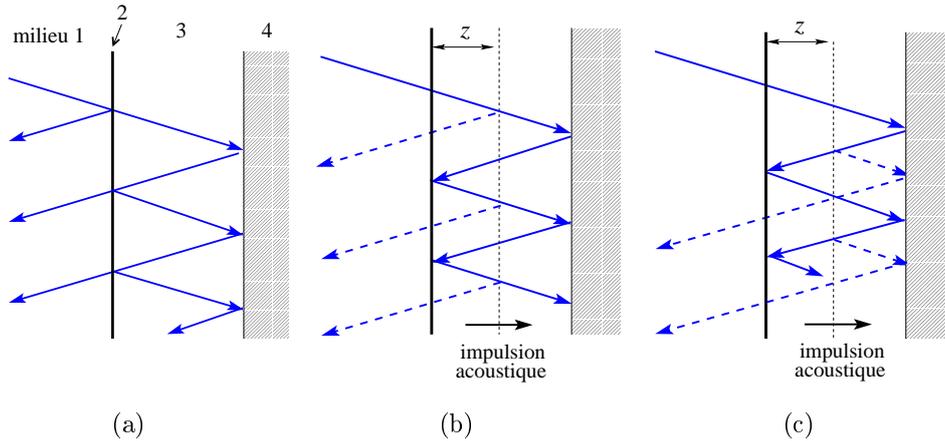


FIGURE A.2 – (a) Réflexions multiples dans l'empilement non perturbé; réflexions multiples sur la perturbation acoustique localisée en z suivant un processus Stokes (b) et anti-Stokes (c).

perturbation dans la couche. L'amplitude du champ électromagnétique diffusé suivant le processus Stokes s'écrit :

$$\Delta r' t_{13}t_{31}e^{2i\varphi_3} \left(\frac{1}{1 - r_{31}r_{34}e^{2i\Phi_3}} \right)^2 \quad (\text{A.6})$$

où $\varphi_3 = \frac{2\pi}{\lambda_0}n_3z$ est la différence de phase entre deux ondes successives réfléchies par la perturbation localisée en $z = v_3t$ à l'instant t où v_3 est la vitesse acoustique dans a-SiO₂ (milieu 3). Le calcul est limité au premier ordre en $\Delta r'$. Le carré dans l'expression A.6 provient des réflexions multiples (non représentées dans la figure A.2(b)) de chacun des

Annexe A. Correction des effets de résonance optique

faisceaux diffusés par la perturbation. L'amplitude du champ diffusé suivant le processus anti-Stokes s'écrit :

$$\Delta r' t_{13} r_{34}^2 t_{31} e^{i(4\Phi_3 - 2\varphi_3)} \left(\frac{1}{1 - r_{34} r_{31} e^{2i\Phi_3}} \right)^2. \quad (\text{A.7})$$

On trouve alors que l'intensité réfléchie, résultant de la somme de ces trois contributions, présente des fluctuations sinusoïdales de la forme :

$$2 |\Delta r'| f_1 \cos \left(\frac{4\pi n_3}{\lambda_0} v_3 t - \varphi_1 \right) \quad (\text{A.8})$$

où φ_1 est un coefficient de phase et f_1 une fonction qui dépend notamment de l'épaisseur de la couche et de la longueur d'onde

$$f_1 = \left| \frac{t_{13} t_{31} r_{13}^*}{(1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3})^2} + \frac{t_{13} t_{31}}{(1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3})^2} \left(\frac{t_{13} t_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3}}{1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3}} \right)^* + r_{13} \left(\frac{t_{13} t_{31} r_{34}^2 e^{4i\Phi_3}}{(1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3})^2} \right)^* + \frac{t_{13} t_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3}}{1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3}} \left(\frac{t_{13} t_{31} r_{34}^2 e^{4i\Phi_3}}{(1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3})^2} \right)^* \right|. \quad (\text{A.9})$$

La forme de f_1 est discutée plus bas.

• Oscillations Brillouin dans le substrat

Dans le cas du substrat (milieu 4), l'interaction anti-Stokes est absente car le milieu est semi-infini. En appliquant la même méthode que précédemment on trouve que l'intensité réfléchie présente des fluctuations sinusoïdales de la forme :

$$2 |\Delta r''| f_2 e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa_4 v_4 t} \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda_0} n_4 v_4 t - \varphi_2 \right) \quad (\text{A.10})$$

où $\Delta r''$ est le coefficient de réflexion électromagnétique associé à la perturbation dans le substrat, φ_2 est un coefficient de phase, v_4 la vitesse acoustique dans le substrat (milieu 4) et f_2 la fonction

$$f_2 = \left| \frac{r_{13}^* t_{13} t_{31} t_{34} t_{43} e^{i\Phi_3}}{(1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3})^2} + \left(\frac{t_{13} t_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3}}{1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3}} \right)^* \frac{t_{13} t_{31} t_{34} t_{43} e^{i\Phi_3}}{(1 - r_{31} r_{34} e^{2i\Phi_3})^2} \right|. \quad (\text{A.11})$$

Annexe A. Correction des effets de résonance optique

• Correction des effets de résonance optique

La figure A.3 (a) montre les variations de f_1 et f_2 en fonction de l'épaisseur e_3 de la couche a-SiO₂. Le calcul a été réalisé à la longueur d'onde de 410 nm en prenant les valeurs des caractéristiques optiques de l'empilement rassemblées dans le tableau A.1. Les deux fonctions f_1 et f_2 , périodiques, sont constituées d'une succession de pics séparés de la même période $\lambda_0/2n_3$ et dont le profil est non trivial. Par analogie avec une cavité de Fabry-Pérot, on observe ici un contraste (rapport entre le maximum et le minimum d'intensité) d'environ 6 pour les deux fonctions. Cela montre qu'il est possible d'optimiser l'amplitude des oscillations Brillouin en variant la longueur d'onde ou l'épaisseur e_3 . Pour extraire l'atténuation acoustique, il est nécessaire de corriger les mesures d'amplitude A_2/A_1 des oscillations Brillouin du rapport des deux fonctions $f = f_1/f_2$. La figure A.3 (b) montre les variations de f . On observe évidemment que c'est au voisinage de la résonance optique que l'amplitude des oscillations Brillouin est la plus grande. Mais c'est aussi à cet endroit que la correction à effectuer présente les plus fortes fluctuations. Cette correction est d'autant plus délicate à réaliser que l'incertitude sur l'épaisseur de la couche a-SiO₂ est grande. En effet, il suffit de se tromper d'environ 10 nm sur l'épaisseur pour passer d'un maximum à un minimum de la fonction f . C'est exactement l'ordre de grandeur de l'incertitude sur e_{SiO_2} , donnée dans le tableau tableau 3.2 page 120.

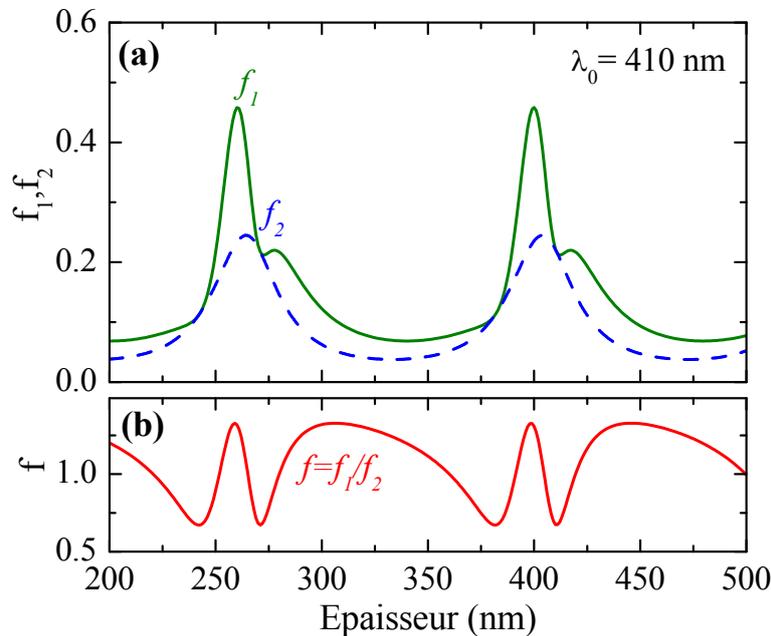


FIGURE A.3 – (a) Variations de f_1 (ligne continue) et f_2 (ligne pointillée) en fonction de l'épaisseur e_3 de la couche a-SiO₂, calculées à la longueur d'onde $\lambda_0 = 410 \text{ nm}$; (b) Variations relatives du rapport $f = f_1/f_2$ en fonction de e_3 .

Annexe A. Correction des effets de résonance optique

	a-SiO ₂ [199]	Si[100] [200, 203]	GaP[100] [200]	Al massif [213]	Al film [214]
indice de réfraction n	1,47	5,32	4,11	0,51	0,36
coefficient d'extinction κ	-	0,30	0,24	4,98	3,41

TABLE A.1 – *Caractéristiques optiques à $\lambda_0=410$ nm de l'empilement Al/SiO₂/substrat.*

Une source d'erreur possible supplémentaire provient de la méconnaissance potentielle des propriétés optiques réelles du film mince d'aluminium. Les indices optiques rapportés dans la littérature pour des films minces déposés par *magnetron sputtering* [214] sont, du fait de l'insertion d'oxygène, significativement différents de ceux d'une feuille d'aluminium *bulk* [213] comme le montre la figure A.4(a). Les variations de f qui en résultent sont illustrées dans la figure A.4(b). On remarque à nouveau que c'est au voisinage des pics de résonance que les fluctuations de la fonction de correction sont les plus importantes. Le film d'aluminium employé ici a été déposé par évaporation thermique. On pense que ce procédé produit des couches d'aluminium de meilleure qualité que le procédé *sputtering*, c'est pourquoi nous avons utilisé les données de Palik [213] pour traiter tous les résultats présentés dans ce mémoire.

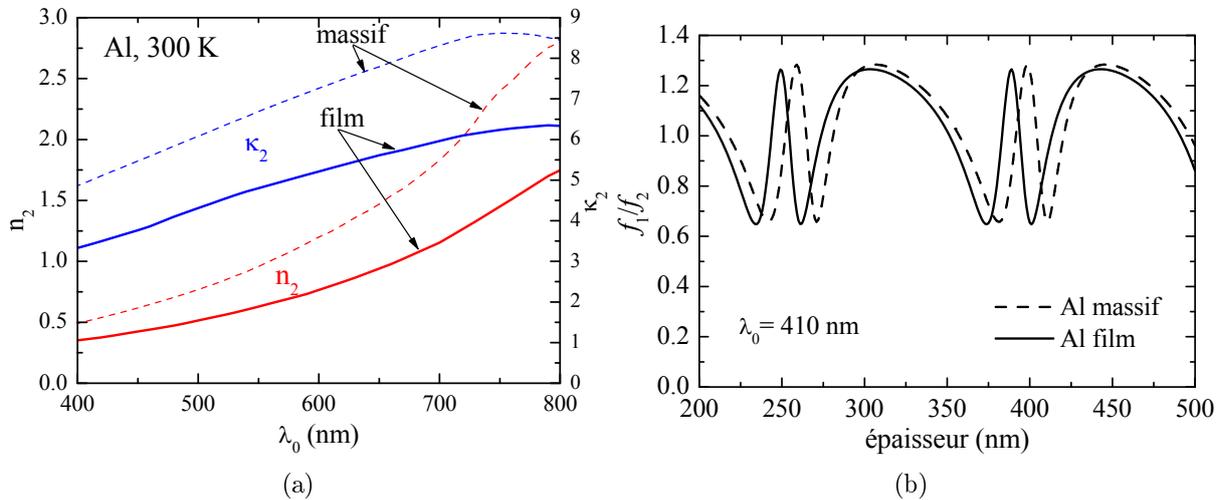


FIGURE A.4 – (a) *Partie réelle n (courbes en rouge) et imaginaire κ (courbes en bleu) de l'indice optique en fonction de la longueur d'onde pour une feuille d'aluminium massif [213] (lignes pointillées) et pour un film mince (spécimen 5 de la réf. [214] - lignes continues).* (b) *Variations relatives de $f = f_1/f_2$ en fonction de l'épaisseur pour $\lambda_0 = 410$ nm dans le cas d'une feuille d'Al (ligne pointillée) et dans le cas d'un film mince (trait continu).*

Annexe A. Correction des effets de résonance optique

Pour conclure, il apparaît que cette correction est délicate à réaliser. Toutefois, les différents tests que nous avons effectués en nous plaçant dans des cas extrêmes montrent que l'impact de cette correction sur l'obtention de l'atténuation acoustique reste finalement faible (estimée à 20% ou moins). Cela est dû au fait qu'on emploie une série d'échantillons d'épaisseurs aléatoires pour lesquelles la correction à effectuer est aléatoirement dispersée autour de 1 comme l'illustrent les figures A.3 (b) et A.4(b), d'où l'intérêt de travailler avec une série contenant un nombre important d'échantillons.

Annexe B

La cellule à enclumes de diamant

Il existe différents dispositifs mécaniques pour générer des hautes pressions (HP). Ces techniques revêtent un intérêt particulier en géologie, où elles permettent d'atteindre en laboratoire les très hautes pressions qui existent au centre de la terre. On citera entre autres les presses gros volume Paris-Edimbourg ainsi que les systèmes multi-enclumes où les échantillons sont écrasés entre des étaux. Depuis son invention en 1959 par Weir et coll. [215], la cellule à enclumes de diamants (CED) est devenue un dispositif HP courant. Le principe général d'une cellule à enclumes de diamant à membrane est expliqué page 75. Les différentes parties qui constituent une cellule sont montrées dans la figure B.1.

Les diamants

Les diamants sont utilisés dans les CED comme enclumes et comme fenêtres optiques. Ils sont taillés en brillant, qui est la mise en forme standard des diamants de joaillerie, comme montré dans la figure B.2. Nous utilisons des diamants¹ qui possèdent une hauteur de 2,5 mm et une culasse de 800 μm de diamètre. Les forces de frottement entre le diamant et le joint évitent que le joint ne se déchire avec la pression, c'est pourquoi le diamètre de la culasse, et donc la surface de contact, doit être important. En contrepartie, l'augmentation du diamètre de la culasse réduit la pression maximum atteignable. Pour atteindre une pression P_{max} dans une utilisation sûre et régulière il est conseillé de prendre une culasse de diamètre d telle que $P_{max} = \alpha/d$ où $\alpha = 10 \text{ GPa}\cdot\text{mm}^{-1}$ [216].

1. Diamants blancs type IA à 16 facettes fournis par la société Almax Industries

Annexe B. La cellule à enclumes de diamant

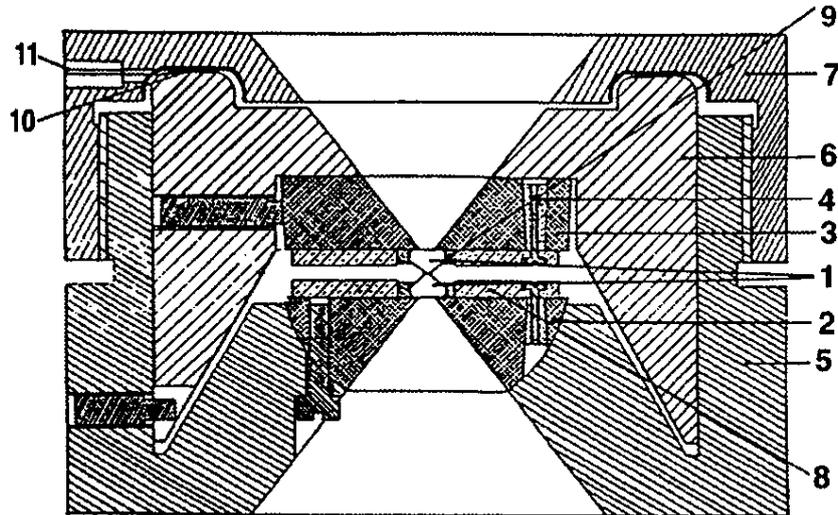


FIGURE B.1 – Vue en coupe d'une cellule à enclumes de diamant à membrane (CEDM) de type Chervin. Les deux diamants (1) en vis-à-vis sont chacun sertis dans une bague de cuivre (9) solidaire d'une plaque (8) fixée sur un siège réglable (2) et un siège fixe (3) par l'intermédiaire d'une vis (4). Le capot (7), solidaire du corps (5), possède une membrane annulaire (10) extensible sur son pourtour intérieur. La membrane, reliée au « gonfleur » par l'intermédiaire d'un capillaire (11), appuie sur le piston (6) de façon uniforme. Le « gonfleur » est un dispositif extérieur à la cellule qui permet de contrôler le flux de gaz dans la membrane, et donc la pression exercée sur le piston. Ce schéma est reproduit de la référence [216].

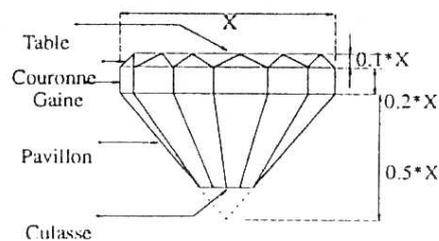


FIGURE B.2 – Taille d'un diamant utilisé en CED. Figure issue de [165].

Le joint métallique

Le joint se présente généralement comme une mince feuille de métal (acier inox, rhénium, etc) placé entre les deux culasses des diamants, qu'on perce d'un trou pour contenir la chambre échantillon. La technique sans joint a été utilisée pour atteindre de plus hautes pressions, mais les gradients de pression sont très élevés [217]. Le joint agit comme un anneau de support et prévient la rupture des diamants provoquée par la concentration des contraintes sur une face. Un joint typique est produit en préindentant le métal à une certaine épaisseur, ce qui entraîne la formation d'une empreinte ayant le profil des diamants. Grâce à cette indentation initiale, le métal au contact des culasses est écroui et le trou peut être centré par rapport à l'empreinte des diamants. Pour prévenir le déchirement du joint à haute pression, le trou doit être régulier. La technique adaptée est l'électroérosion [218]. Dans ce processus, lorsqu'une aiguille est approchée d'un métal de polarité électrique différente, une étincelle est initiée à travers l'intervalle. Avec suffisamment d'énergie, cette étincelle fait fondre une petite partie du métal. En répétant cette étape d'érosion, des formes imbriquées régulières peuvent être créées. L'outil et le métal s'érodent simultanément, il faut donc choisir un métal ayant un haut point de fusion pour l'outil, par exemple le tungstène. En pratique, le diamètre initial du trou doit être un tiers du diamètre de la culasse [216].

Mesure de la pression

La mesure de la pression est effectuée grâce à la raie de fluorescence d'un rubis (Al_2O_3 enrichi en Cr^{3+}) à une longueur d'onde d'environ 694 nm, à pression et température ambiantes. Une concentration de 3 000 ppm de chrome optimise l'intensité des raies spectrales [166]. Le rubis peut aussi servir de calibrant de température mais seulement jusqu'à 750 K. Au-delà il est impossible d'avoir une mesure correcte de la pression à cause de la diminution de l'intensité et de l'augmentation du bruit de fond. Il faut alors le remplacer par un autre calibrant de pression luminescent, le SrB_4O_7 dopé au Samarium [219]. La méthode de détermination de la pression est la suivante : on mesure le décalage de la raie de fluorescence du rubis, connaissant la dépendance en pression de la longueur d'onde λ de la raie (appelée R_1) la plus intense. La formule de calibration la plus utilisée est celle de Mao, Xu et Bell [220] :

$$P = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (\text{B.1})$$

où λ_0 est la longueur d'onde d'émission à pression ambiante, avec $A = 1904$ GPa et $B = 7,665$ si le milieu est quasi-hydrostatique (comme l'argon) et $B = 5$ dans un milieu non-hydrostatique. Ces valeurs de référence, qui sont celles de Mao et coll. [220], ont été largement discutées dans la littérature [221, 222, 223, 224, 225]. Dans le domaine des pressions inférieures à 10 GPa, une loi linéaire est suffisante $P = a(\lambda - \lambda_0)$ où

Annexe B. La cellule à enclumes de diamant

$a=2,74 \text{ GPa}\cdot\text{nm}^{-1}$.

Pour déterminer avec précision l'écart entre la raie élastique et la raie R_1 nous enregistrons séparément les spectres de la raie élastique et celle du rubis. Un exemple est donné dans la figure B.3. La fonction d'appareil étant dissymétrique, le sommet du pic élastique est ajusté par un polynôme de degré deux. Les raies R_1 et R_2 sont ajustées par 2 lorentziennes et un bruit de fond indépendant de la fréquence². L'incertitude due au dépouillement est de $\sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$, celle due à la reproductibilité de la mesure est de $\sim 0,7 \text{ cm}^{-1}$ (pour une pression et une température donnée), soit une incertitude totale de 0,1 GPa sur la mesure de la pression. L'incertitude dû à la reproductibilité du montage (couplage de la cellule au spectromètre Raman via une fibre optique) est très importante (nous l'évaluons à $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$). Si des états de contrainte non-hydrostatiques existent, par exemple lorsque le milieu transmetteur se solidifie à haute pression, la largeur de R_1 devient dépendante de la taille du rubis, de l'importance du gradient et de l'état local de contrainte [217]. Cet élargissement est accompagné par une variation de la distance spectrale R_1-R_2 [227].

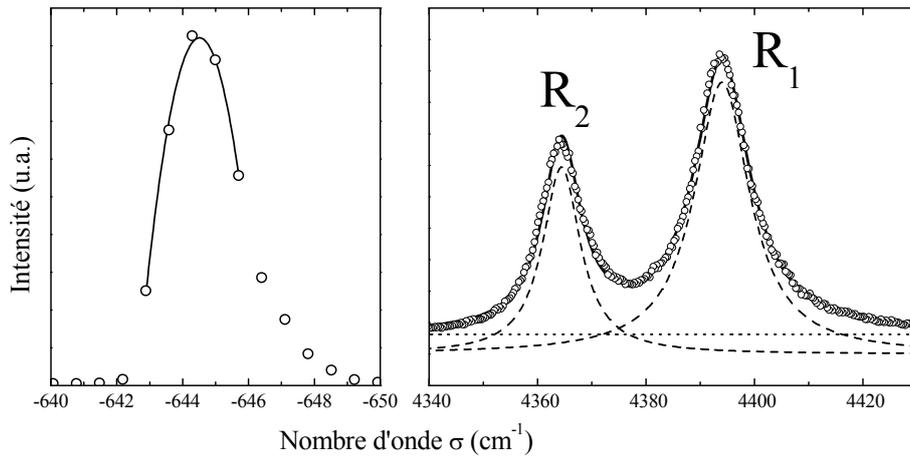


FIGURE B.3 – *Signal élastique ajusté par un polynôme de degré deux (à gauche) et spectre du rubis ajusté par deux lorentziennes (à droite). L'échelle de nombre d'onde est calibrée par rapport à 532 nm.*

L'épaisseur de la chambre échantillon peut être mesurée in situ grâce aux interférences produites en lumière blanche lorsque celle-ci traverse la cavité Fabry-Pérot constituée par les deux diamants. L'indice optique n du milieu transmetteur et la période des oscillations $\Delta\sigma$ permettent de mesurer la distance $e = 1/2n\Delta\sigma$ qui sépare les deux culasses des diamants, et donc la hauteur de la chambre échantillon. La mesure est fiable au micron près. Un exemple est montré dans la figure B.4.

2. Munro et coll. conseillent d'utiliser une pseudo-fonction de Voigt [226].

Annexe B. La cellule à enclumes de diamant

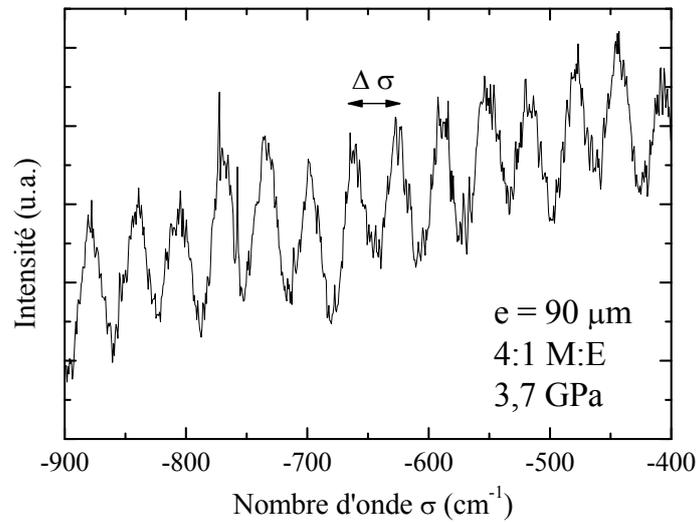


FIGURE B.4 – *Interférences réalisées en lumière blanche dans une chambre échantillon de 90 μm d'épaisseur remplie de 4:1 M:E à 3,7 GPa. L'interfrange permet de calculer la distance qui sépare les deux diamants.*

Le milieu transmetteur de pression

Le milieu transmetteur de pression est choisi dans le but de supprimer les réactions chimiques avec l'échantillon et d'obtenir les meilleures conditions hydrostatiques dans les gammes de température et de pression voulues. Le milieu transmetteur peut être soit un liquide, soit un gaz rare [228] (néon, argon [172], hélium). La plupart des liquides se solidifient à température ambiante en-dessous de 2 GPa. L'huile de silicone [229] et le mélange 16:3:1 méthanol:éthanol:eau permettent de travailler jusqu'à 14,5 GPa. Le mélange 4:1 M:E est couramment utilisé et son indice de réfraction en fonction de la pression est très bien connu [230]. La fraction d'éthanol inhibe la cristallisation du méthanol pur qui intervient à basse pression et préserve les conditions hydrostatiques jusqu'à la pression de solidification, à 10,2 GPa.

Annexe B. La cellule à enclumes de diamant

Annexe C

Tables de référence

Les mesures d'atténuation et de propagation du son dans la silice sont nombreuses. Nous présentons dans cette annexe une compilation dans la gamme des fréquences ultrasoniques (tables C.2 et C.3) et hypersoniques (table C.4). Le numéro de ligne est utilisé comme étiquette dans les figures 1.17, 1.18(a) et 1.18(b) (pages 32 et 33). Enfin, la table C.1 ci-dessous compile les mesures récentes sous hautes pressions. La pression maximale atteinte est indiquée dans la colonne P_{max} .

fréq.	P_{max} (GPa)	T (K)	premier auteur	année	Réf.
10^{-4} Hz	10	amb.	Meade	1987	[231]
10 MHz	0,5	amb.	Wang	2003	[13]
10	3	amb.	Kondo	1981	[177]
10	7	amb.	Kozuki	1986	[178]
10	1	300-1 500	Sato	2004	[176]
43	0,42	1-200	Bartell	1982	[70]
34 GHz	17	amb.	Grimsditch	1984	[232]
34	19	amb.	Grimsditch	1986	[172]
34	25	amb.	Polian	1993	[173]
34	57,5	amb.	Zha	1994	[174]
36	3	50-300	Tielburger	1992	[233, 72]
36	6	50-300	Rau	1995	[175]
36	14	amb.	Schroeder	1990	[12]
34	6	amb.	Ayrinhac	2008	ce travail

TABLE C.1 – *Mesures de vitesse et d'atténuation en fonction de la pression dans la silice.*

n°	fréq.	premier auteur	Année	réf.
1	330 Hz	Classen	2000	[234]
2	484	Raychaudhuri	1984	[68]
3	630	Classen	2000	[234]
4	1,03 kHz	Classen	2000	[234]
5	1,26	Classen	2000	[234]
6	2,52	Classen	2000	[234]
7	3,17	Raychaudhuri	1984	[68]
8	3,8	Travasso	2007	[125]
9	3,88	Classen	2000	[234]
10	5,03	Classen	2000	[234]
11	5,5	White	1995	[235]
12	11,4 kHz	Tielburger	1992	[72]
13	11,7	Schroeter	2007	[126]
14	12	Weiss	1996	[236]
15	14	Classen	2000	[234]
16	17,2	Schroeter	2007	[126]
17	37	Marx	1953	[237]
18	50	Fine	1954	[14]
19	50	Fine	1954	[14]
20	51	Kobayashi	1996	[238]
21	66	Fine	1954	[14]
22	86	Cahill	1989	[82]
23	90	Thompson	2000	[239]
24	126 kHz	Fine	1954	[14]
25	180	Keil	1993	[69]
26	201	Fine	1954	[14]
27	375	Fine	1954	[14]
28	660	Gilroy	1981	[77]
29	5 MHz	Vacher	1981	[76]
30	6,8	Vacher	1981	[76]
31	7,7	Fukuhara	1994	[240]

TABLE C.2 –

n°	fréq.	premier auteur	année	réf.
32	10 MHz	McSkimin	1953	[201]
33	14	McSkimin	1953	[201]
34	16	McSkimin	1953	[201]
35	18	McSkimin	1953	[201]
36	20	Anderson	1955	[71]
37	20	McSkimin	1953	[201]
38	20	Krause	1964	[241]
39	20	Krause	1971	[85]
40	21,5	Strakna	1964	[83]
41	21,5	Strakna	1964	[242]
42	30	Arnold	1977	[243]
43	43	Bartell	1982	[70]
44	50	Strakna	1964	[83]
45	135 MHz	Arnold	1974	[243]
46	200	Bartell	1982	[70]
47	203	Vacher	1981	[76]
48	207	Vacher	1981	[76]
49	345	Vacher	1981	[76]
50	222	Arnold	1974	[243]
51	260	Krause	1971	[85]
52	330	Jones	1964	[67]
53	488	Arnold	1974	[243]
54	495	Arnold	1974	[243]
55	507	Jones	1964	[67]
56	534	Golding	1976	[63]
57	592	Golding	1976	[63]
58	748	Jones	1964	[67]
59	930	Jones	1964	[67]
60	939	Arnold	1974	[243]
61	960	Arnold	1974	[243]
62	1 GHz	Hunklinger	(1981)	[244]
63	2,035	Arnold	(1974)	[243]

TABLE C.3 –

n°	fréq.	auteur	année	réf.
64	10,8 GHz	LeFloch	2001	[245]
65	15	Ayrinhac	2005	ce travail
65	24,3	Heinicke	1971	[246]
66	24,3	Arnold	1974	[243]
67	2,5E11	Krol	1986	[36]
68	25	Ayrinhac	2005	ce travail
69	27,5	Pine	1969	[247]
70	30	Bucaro	1974	[34]
71	30	Lin	1991	[190]
72	33	Tielburger	1992	[72]
73	33	Vacher	1980	[62]
74	33	Pelous	1975	[248]
75	33	Pelous	1975	[249]
76	33	Pelous	1976	[148]
77	33,25	Scopigno	1998	[250]
78	35	Vacher	1976	[147]
79	35	Levelut	2006	[84]
80	35	Ayrinhac	2005	ce travail
81	35,3	Vacher	1980	[62]
82	67	Benassi	2005	[194]
83	76	Mascioveccchio	2004	[195]
84	76	Zhu	1991	[163]
85	176 GHz	Zhu	1991	[163]
86	234	Zhu	1991	[163]
87	269	Zhu	1991	[163]
88	342	Zhu	1991	[163]
89	439	Zhu	1991	[163]
90	1,52 THz	Scopigno	1998	[250]

TABLE C.4 –

Annexe D

Diffusion Brillouin de la lumière

Diffusion de la lumière

Dans la théorie classique de la lumière, une onde lumineuse, sous la forme d'un champ électromagnétique incident, exerce une force sur les charges présentes dans le volume diffusant. Les dipôles créés rayonnent à leur tour un champ à la même fréquence que le champ incident. Ils diffusent avec un retard de phase, c'est l'origine de l'indice de réfraction. Le milieu étant inhomogène, il apparaît de la diffusion provoquée par les fluctuations d'indice.

Nous allons calculer l'intensité de lumière diffusée par un volume V [251, 252]. On considère un milieu non magnétique, isolant et transparent avec une constante diélectrique moyenne ϵ_0 et un indice de réfraction $n = \sqrt{\epsilon_0}$. Le champ électrique incident d'amplitude E_0 , polarisé suivant le vecteur unitaire \hat{n}_i , de vecteur d'onde \vec{k}_i et de fréquence angulaire ω_i , est de la forme d'une onde plane

$$\vec{E}_i = \hat{n}_i E_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)}. \quad (\text{D.1})$$

Le milieu a une constante diélectrique locale telle que

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \delta_{ij} + \delta\epsilon_{ij}(\vec{r}, t) \quad (\text{D.2})$$

où $\delta\epsilon_{ij}(\vec{r}, t)$ est la fluctuation du tenseur de la constante diélectrique à une position \vec{r} et au temps t , et δ est le symbole de Kronecker.

On utilise les équations de Maxwell et l'expression du champ diffusé par un ensemble de dipôles. La composante du champ électrique diffusé à une large distance R du volume diffusant avec une polarisation \hat{n}_d , un vecteur d'onde \vec{k}_d et une fréquence ω_d est

$$E_d = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} e^{ik_d R} \int_V d^3r e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega_d t)} \left[\hat{n}_d \cdot \left[\vec{k}_d \times \left(\vec{k}_d \times (\delta\vec{\epsilon}(\vec{r}, t) \cdot \hat{n}_i) \right) \right] \right] \quad (\text{D.3})$$

Annexe D. Diffusion Brillouin de la lumière

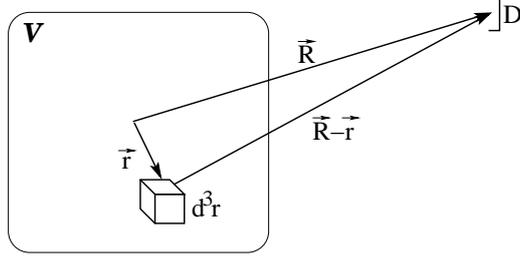


FIGURE D.1 – Volume illuminé (V) et position du détecteur (D) à une distance \vec{R} du centre de V .

où V est le volume diffusant, l'angle θ entre \vec{k}_i et \vec{k}_d est appelé angle de diffusion, \vec{q} est le vecteur de diffusion donné par

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (\text{D.4})$$

et son module est

$$q = 2k_i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (\text{D.5})$$

Cette équation peut être exprimée en termes de la transformée de Fourier spatiale de la fluctuation diélectrique

$$\delta\bar{\epsilon}(\vec{q}, t) = \int_V d^3r e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \delta\bar{\epsilon}(\vec{r}, t). \quad (\text{D.6})$$

En simplifiant l'expression entre crochets dans l'expression D.3 et en posant $\delta\epsilon_{id}(\vec{q}, t) \equiv \vec{n}_d \cdot \delta\epsilon(\vec{q}, t) \cdot \vec{n}_i$ on obtient

$$E_d(R, t) = \frac{-k_d^2 E_0}{4\pi R \epsilon_0} e^{i(k_d R - \omega_i t)} \delta\epsilon_{id}(\vec{q}, t) \quad (\text{D.7})$$

La fonction d'autocorrélation temporelle peut être évaluée comme

$$\langle E_d^*(R, 0) E_d(R, t) \rangle = \frac{k_d^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \langle \delta\epsilon_{id}(\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{id}(\vec{q}, t) \rangle e^{-i\omega_i t} \quad (\text{D.8})$$

La densité spectrale est égale à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du champ électrique, soit

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle E^*(t) E(t + \tau) \rangle e^{i\omega\tau} \quad (\text{D.9})$$

Soit ici

$$I_{id}(\vec{q}, \omega_f, R) = \left[\frac{I_0 k_d^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \right] \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \delta\epsilon_{id}(\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{id}(\vec{q}, t) \rangle e^{i(\omega_d - \omega_i)t} \quad (\text{D.10})$$

Annexe D. Diffusion Brillouin de la lumière

où $I_0 \equiv |E_0|^2$. La dépendance inverse en λ_0^4 indique que la lumière bleue est plus diffusée que la lumière rouge. Ce résultat explique la couleur du ciel et des océans. Cela indique aussi, toutes choses étant égales par ailleurs, que les ondes radio ne devraient pas être diffusées aussi bien que la lumière visible. En conséquence il est plus facile de faire des expériences de diffusion avec de la lumière visible qu'avec des longueurs d'onde radio ou infrarouges. La dépendance en R^2 montre la décroissance pour une onde sphérique. Le changement de fréquence $\omega_d - \omega_i$ ne survient que si $\delta\epsilon(\vec{q}, t)$ varie avec le temps.

Le facteur de forme dynamique $S(\vec{q}, \omega)$ est égal à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des fluctuations du tenseur des fluctuations diélectriques

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \delta\epsilon_{id}(\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{id}(\vec{q}, t) \rangle e^{i(\omega_d - \omega_i)t}. \quad (\text{D.11})$$

On peut donc réécrire l'intensité comme

$$I_{id}(\vec{q}, \omega_d, R) = \left[\frac{I_0 k_d^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \right] S(\vec{q}, \omega). \quad (\text{D.12})$$

Constantes élastiques

La diffusion Brillouin de la lumière nécessite que nous évoquions la théorie de l'élasticité dans un solide [253]. Lorsqu'une force est appliquée sur un solide, celui-ci change de forme. Soit la position d'un point dans le solide notée \vec{r} , et la nouvelle position \vec{r}' après déformation. Le déplacement de ce point est donné par le vecteur $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$. Soit deux points initialement séparés de $dl = |\vec{dr}|$, après déformation on trouve

$$dl'^2 = dl^2 + 2\eta_{ij} dx_i dx_j, \quad (\text{D.13})$$

où le tenseur des déformations η_{ij} est défini comme

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_j} \right). \quad (\text{D.14})$$

En pratique les changements de dimensions du corps sont petites par rapport aux dimensions elle-mêmes. On peut donc négliger le dernier terme de l'expression D.14. Dans ce cas on peut écrire

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (\text{D.15})$$

Après application d'une déformation, des forces internes tendent à faire revenir le solide à l'équilibre.

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}. \quad (\text{D.16})$$

Annexe D. Diffusion Brillouin de la lumière

Ici nous avons défini le tenseur des contraintes σ_{ik} comme la composante i de la force sur une unité d'aire perpendiculaire à l'axe x_k . Le comportement élastique du solide peut être exprimé par la proportionnalité entre la contrainte et la déformation (loi de Hooke)

$$\sigma_{ik} = C_{iklm}\eta_{lm} = C_{iklm}\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_k}\right) \quad (\text{D.17})$$

où C_{iklm} est un tenseur de rang quatre appelé tenseur des constantes élastiques. Dans le cas général, il existe 81 constantes élastiques. Le couple exercé sur le solide étant nul, il ne reste que 36 composantes $C_{\alpha\beta}$ où les nouveaux indices obéissent à la notation de Voigt. Le tenseur $C_{\alpha\beta}$ étant symétrique, il reste 21 constantes. Pour un milieu isotrope, le tenseur se simplifie drastiquement et il ne reste que deux constantes C_{11} et C_{44} indépendantes non nulles.

Si un mouvement survient dans un corps déformé sa température n'est pas en général constante, mais varie à la fois dans le temps et dans l'espace. Le transfert de chaleur étant lent, nous pouvons considérer que le mouvement est adiabatique. L'équation du mouvement est alors

$$\rho\ddot{u}_i = C_{iklm}\frac{\partial^2 u_m}{\partial x_k \partial x_l}. \quad (\text{D.18})$$

Une solution de cette équation est $u_i = u_{0i}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$. Nous en déduisons

$$(\rho\omega^2\delta_{im} - C_{ijkl}k_k k_l) u_m = 0 \quad (\text{D.19})$$

Ces trois équations possèdent une solution seulement si le déterminant est nul. Donc nous devons avoir

$$\det |C_{iklm}k_k k_l - \rho\omega^2\delta_{im}| = 0 \quad (\text{D.20})$$

Il y a trois relations possibles entre ω et \vec{k} pour chaque direction du cristal ce qui correspond à trois vitesses de propagation différentes. Dans un milieu isotrope il n'y a que les ondes longitudinales de compression et transverses de cisaillement.

Les déplacements des atomes \vec{u} ne sont pas purement harmoniques, nous devons introduire un terme qui modélise l'atténuation des mouvements. L'équation du mouvement s'écrit alors :

$$\rho\ddot{u}_i - C_{ijkl}\frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \Gamma_{ijkl}\frac{\partial^2 \dot{u}_l}{\partial x_j \partial x_k} = 0. \quad (\text{D.21})$$

On peut alors écrire l'équation de Cristoffel comme suit :

$$\det |C_{ijkl}q_j q_l - i\Gamma_{ijkl}q_j q_l \omega - \rho\omega^2\delta_{ik}| = 0. \quad (\text{D.22})$$

Dans un milieu isotrope, et pour des atténuations suffisamment faibles, la solution de cette équation peut s'écrire

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 e^{-\Gamma t} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad (\text{D.23})$$

où Γ est l'atténuation temporelle des vibrations, différente pour les modes longitudinaux et transverses.

Annexe D. Diffusion Brillouin de la lumière

Diffusion Brillouin

Le couplage des phonons acoustiques avec la lumière se fait par l'intermédiaire du tenseur photoélastique de Pockels p_{ijkl} . Celui-ci relie les changements de l'inverse du tenseur diélectrique ϵ_{ij} au tenseur des déformations η_{kl}

$$(\Delta\epsilon^{-1})_{ij} = p_{ijkl}\eta_{kl}. \quad (\text{D.24})$$

Pour de petites fluctuations du tenseur diélectrique on peut écrire [254]

$$\delta\epsilon_{ij} = -\epsilon_{mi}\delta(\Delta\epsilon^{-1})_{ij}\epsilon_{jn} = -\epsilon_{mi}\epsilon_{nj}p_{ijkl}\delta\eta_{kl}. \quad (\text{D.25})$$

Dans le cas d'un solide isotrope il y a seulement deux coefficients indépendants p_{12} et p_{44} et $\epsilon_{mi} = \epsilon$. Nous avons introduit au chapitre 3 dans l'équation 3.10 le coefficient élasto-optique complexe $\partial\tilde{n}/\partial\eta$ dans une direction. Si l'on pose que $\epsilon = \tilde{n}^2$, celui-ci est lié à p de la manière suivante : $\partial\tilde{n}/\partial\eta = -\frac{1}{2}\tilde{n}^3p_{12}$ qui vaut -0,44 environ dans la silice [193]. Pour une onde plane nous pouvons écrire que

$$\delta\epsilon_{ij} = -\epsilon^2 p_{ijkl} i q_k \delta u_l. \quad (\text{D.26})$$

Les fluctuations du tenseur diélectrique sont reliées aux déplacements par

$$\langle \delta\epsilon_{ij}(\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{kl}(\vec{q}, t) \rangle = \epsilon^4 p_{ijmn} p_{klst} q_m q_s \langle \delta u_n(\vec{q}, 0) \delta u_t^*(\vec{q}, t) \rangle. \quad (\text{D.27})$$

Le théorème de fluctuation-dissipation relie la fonction d'autocorrélation d'un système qui fluctue à la partie dissipative du tenseur de susceptibilité $\chi''_{nt}(\vec{q}, \omega)$, à la condition que $k_B T \gg \hbar\omega$ (cas classique) [171]

$$\langle \delta u_n(\vec{q}, 0) \delta u_t^*(\vec{q}, t) \rangle = \frac{k_B T}{\pi\omega} \chi''_{nt}(\vec{q}, \omega). \quad (\text{D.28})$$

On suppose qu'il existe une force appliquée fictive f qui se couple à l'amplitude de la variable dont on veut connaître le spectre. On peut écrire que $\chi_{il}^{-1} u_l = f_i$. En utilisant l'équation D.22 le tenseur des susceptibilités total est

$$\chi_{ik} = \frac{1}{C_{ijkl} q_j q_l - \rho\omega^2 \delta_{ik} - i\omega \Gamma_{ijkl} q_j q_l} \quad (\text{D.29})$$

Appliquons ce résultat aux ondes longitudinales. Grâce à la relation $C_{11} q^2 = \Omega^2 \rho$ et en posant $\Gamma \equiv \Gamma_{11} q^2 / \rho$

$$\chi''_{11} = \frac{1}{\pi\rho} \frac{\Gamma\omega}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}, \quad (\text{D.30})$$

ce qui donne

$$\langle \delta u_1(\vec{q}, 0) \delta u_1^*(\vec{q}, t) \rangle = \frac{k_B T}{\pi\rho} \left[\frac{\Gamma}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \right] \quad (\text{D.31})$$

Annexe D. Diffusion Brillouin de la lumière

ou encore

$$S(q, \omega) = \epsilon^4 p_{12}^2 q_1^2 \frac{k_B T}{\pi \rho} \left[\frac{\Gamma}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right]. \quad (\text{D.32})$$

La géométrie de l'expérience, c'est-à-dire en pratique la manière dont sont placés la source de lumière et le détecteur, vont déterminer le vecteur de diffusion. Une lumière polarisée H (resp. V) est un champ électrique polarisé linéairement dans le plan de diffusion (resp. normalement au plan de diffusion). L'intensité spectrale devient finalement

$$I_{id}(\vec{q}, \omega_d, R) = \left[\frac{I_0 \pi^2 k_B T}{R^2 \lambda_0^4 \rho v^2} \right] (\epsilon^2 p_{12})^2 F(\omega) \quad (\text{D.33})$$

où $F(\omega)$ est la fonction spectrale normalisée représentant l'oscillateur harmonique amorti (*damped harmonic oscillator* - DHO)

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Gamma \Omega^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right] \quad (\text{D.34})$$

Pour les phonons longitudinaux on montre que [137]

$$I_{VV} \propto \frac{|p_{12}|^2}{v_L^2}, \quad (\text{D.35})$$

$$I_{HH} \propto \frac{1}{v_L^2} |p_{44} + (p_{12} + p_{44}) \cos(\theta)|^2, \quad (\text{D.36})$$

et pour les phonons transverses

$$I_{VH} = I_{HV} \propto \frac{|p_{44}|^2}{v_T^2} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (\text{D.37})$$

Cela implique les règles suivantes pour les milieux isotropes :

- Les phonons TA ne diffusent pas en rétrodiffusion,
- Les phonons TA polarisés dans le plan de diffusion ne donnent pas d'intensité,
- Les phonons LA diffusent seulement de la lumière polarisée,
- Les phonons TA diffusent de la lumière totalement dépolarisée.

Annexe E

Conjugaisons optiques

L'association de deux interféromètres de Fabry-Pérot plan (FPP) et sphérique (FPS) constituent le coeur du Spectromètre Brillouin Haute Résolution (SHR) utilisé dans ce travail. Ce tandem nécessite une conjugaison optique adaptée. Les éléments optiques du SHR sont représentés dans la figure E.1.

La surface utile des lames du FPP n'est limitée par aucune considération théorique. Le seul risque en utilisant une grande surface est de dégrader la finesse, dégradation provoquée par les défauts de surface [139]. Pour améliorer le contraste, le même FPP possédant des lames de réflectivité R est utilisé en quatre passages [255] ce qui implique une finesse réfléchrice totale

$$F_{R,p}^{(4)} = \frac{F_{R,p}^{(1)}}{\sqrt{(2^{1/4} - 1)}}, \text{ où } F_{R,p}^{(1)} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R}, \quad (\text{E.1})$$

qui ne dépend que de la réflectivité R des lames. Par commodité par rapport à la dimension des lames du FPP, nous choisissons un diamètre $D = 1$ cm pour la tâche à mi-parcours des 4 passages. L'encombrement produit par les coins de cube CC1 et CC2, nécessaires aux quatre passages, entraîne l'utilisation d'un doublet afocal L4-L5 composé de deux lentilles de focales $f_5 = 500$ mm. Pour obtenir un bon compromis entre luminosité et résolution, le trou explorateur D3 doit avoir un diamètre fixé par le critère de Chabbal [256] qui détermine le demi angle d'acceptance β tel que

$$\beta = \sqrt{\frac{2\delta\nu}{\nu_0}} = \sqrt{\frac{\lambda_0}{F_{R,p}^{(4)}e_p}} \quad (\text{E.2})$$

où $\delta\nu$ est l'intervalle fréquentiel résolu, c'est-à-dire la largeur de la fonction d'appareil, λ_0 la longueur d'onde incidente de fréquence ν_0 et e_p l'épaisseur du FPP. Les trous d'entrée D2 et de sortie D3 du FPP étant identiques et placés aux foyers des lentilles L4 et L5 respectivement, ils possèdent un diamètre $\Phi_{D2} = \Phi_{D3} = 2\beta f_5$. Ce compromis entraîne

Annexe E. Conjugaisons optiques

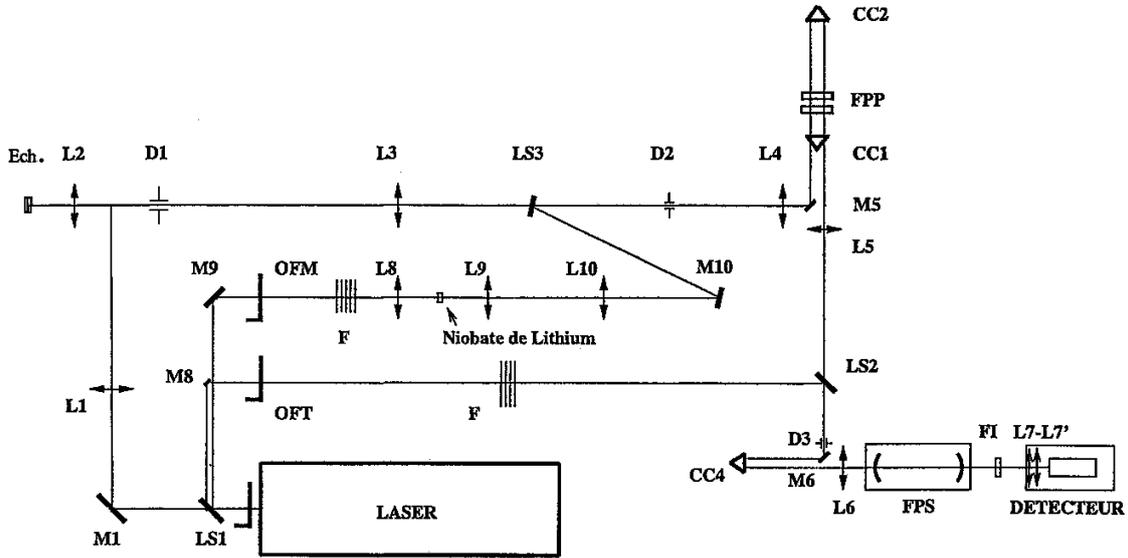


FIGURE E.1 – Représentation schématique du SHR. Les différents éléments sont M : miroir, L : lentille, D : diaphragme, CC : coin de cube, LS : lame semi-réfléchissante, OFM/OFT : obturateur mécanique du bras modulation et du bras de synchronisation, F : filtres, FPP/FPS : étalons de Fabry-Pérot plan et sphérique. Dessin de R. Vialla.

que la finesse effective $F_{E,p}$ est inférieure à la finesse réfléchrice $F_{R,p}^{(4)}$ (qui ne dépend que de la réflectivité des lames) selon $F_{E,p} \approx 0,7F_{R,p}^{(4)}$.

Dans le FPS, au premier ordre, tous les rayons incidents ont une différence de chemin optique identique, ce qui entraîne l'apparition en sortie d'une tache lumineuse uniforme. Les aberrations du troisième ordre font réapparaître les franges, ce qui réduit l'étendue utilisable. Pour travailler dans de bonnes conditions, il faut alors limiter la surface utile des lames à un rayon ρ tel que

$$\frac{\rho^4}{e_s^3} = p\delta\lambda, \quad (\text{E.3})$$

$$\rho = \left(\frac{e_s^3 \lambda_0}{F_{R,s}} \right)^{1/4}, \quad (\text{E.4})$$

où p est le nombre entier d'interférences, e_s l'épaisseur du FPS et $F_{R,s}$ la finesse réfléchrice du FPS. Pour réaliser ceci, il faut que la trace à mi-parcours soit conjuguée par une lentille $L6$ avec le miroir d'entrée du FPS et que le diaphragme de sortie du FPP $D3$ soit conjugué avec le miroir de sortie du FPS (voir figure E.2). Il faut alors modifier les focales et les distances chaque fois que l'on change de FPS. La solution empirique retenue, et dont les performances sont équivalentes sans modifier le FPS, est la suivante : le miroir d'entrée du FPS est à la distance focale de la lentille $L6$ et la lentille est à la distance d du trou de sortie du FPP telle que $d/f_6 = \beta f_5/\rho$. De plus il est essentiel que l'étendue U_s du FPS

Annexe E. Conjugaisons optiques

ne soit pas limitante par rapport à l'étendue U_p du FPP sachant que les étendues sont respectivement égales à

$$U_s = \frac{\pi^2 \rho^4}{e_s^2} = \frac{\pi^2 \lambda_0 e_s}{F_{E,s}}, \quad (\text{E.5})$$

$$U_p = \frac{\pi D^2 \lambda}{4 e_p F_{E,p}}. \quad (\text{E.6})$$

où $F_{E,s}$ est la finesse effective du FPS. L'épaisseur étant fixée par l'utilisation, l'étendue est suffisante dès lors que $F_{E,s}$ est inférieure à une certaine valeur, c'est-à-dire :

$$F_{E,s} \leq \frac{\pi^2 \lambda e_s}{U_p}. \quad (\text{E.7})$$

Par exemple si l'étendue du FPP est $U_p = 2 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{sr}$, alors la finesse effective d'un FPS d'épaisseur 25 mm peut être de 63 ou moins.

Le diamètre du trou d'entrée Φ_{D2} étant fixé par l'interféromètre, il faut ajuster le grandissement du doublet afocal du bras échantillon pour que l'image de la région éclairée couvre entièrement le trou d'entrée. Nous nous plaçons dans le cas de la rétrodiffusion, où la même lentille de focale f_2 sert à illuminer l'échantillon et à collecter le signal diffusé. La lentille L1 est considérée absente. Le diamètre d_0 de la région illuminée [257] est

$$d_0 = \frac{4 \lambda_0 f_2}{\pi D_L} \approx 5 \times 10^{-4} f_2 \quad (\text{E.8})$$

où D_L est le diamètre du faisceau laser. Si l'on veut que le trou soit intégralement éclairé, il faut prendre une lentille L3 de focale f_3 de telle sorte que le grandissement du doublet afocal L2-L3 soit suffisant, soit pour

$$f_3 = \frac{\pi D_L \Phi_{D2}}{4 \lambda_0}. \quad (\text{E.9})$$

Avec $D_L = 2 \text{ mm}$ il faudrait une lentille de focale 6 m. Nous avons pris une lentille de 600 mm, ce qui implique que l'étendue n'est pas entièrement utilisée.

Annexe E. Conjugaisons optiques

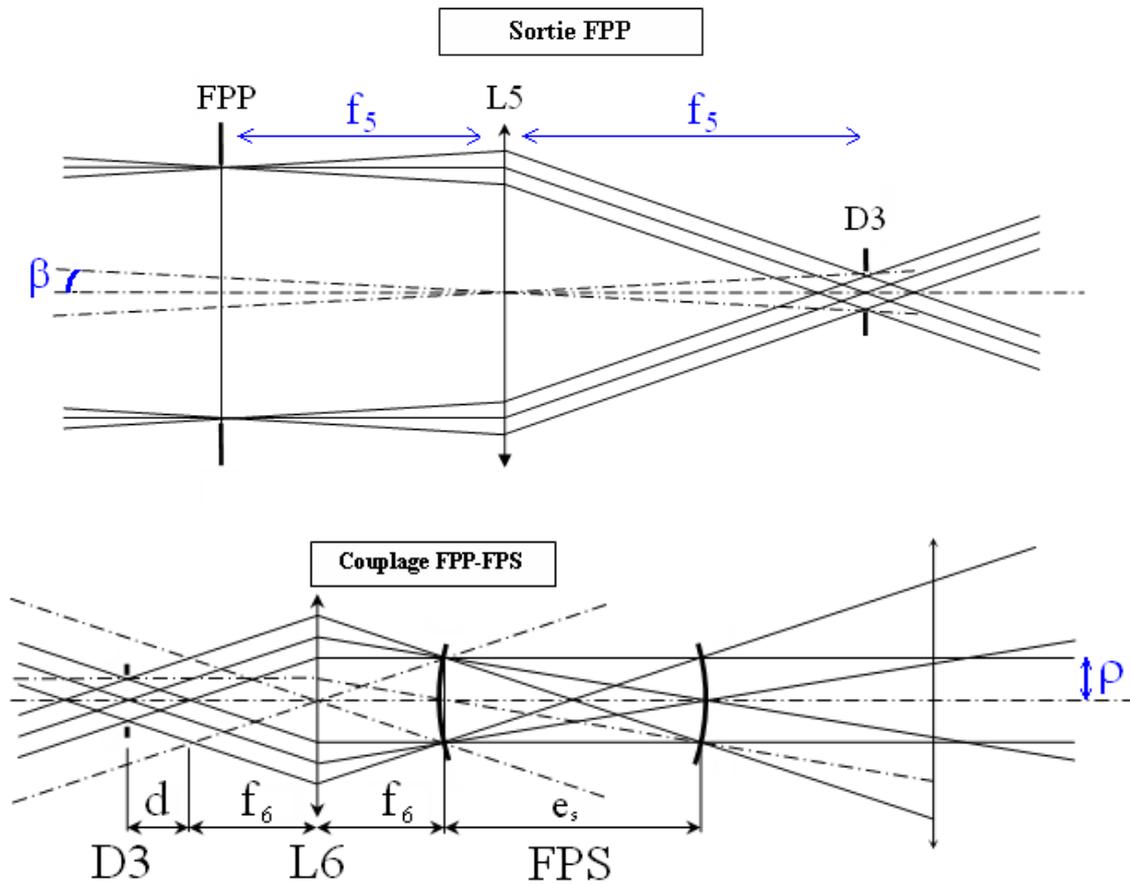


FIGURE E.2 – Représentation des conjugaisons optiques dans le montage orthodexe, à la sortie du FPP (en haut) et au couplage FPP-FPS (en bas). Dans le montage empirique retenu, la lentille L6 est située à une distance d du trou de sortie D3 du FPP (voir texte). Schémas de R. Vialla.

Annexe E. Conjugaisons optiques

	FPP	FPS « 50 »	FPS « 25 »	FPS « 100 »
épaisseur (mm)	1,5	50,1	25,4	100,3
R	0,97	0,98	0,98	0,98
ISL (GHz)	93,5	1,4968	2,9515	0,7469
coefficient M	111	2400	1200	1580
expérience	-	effet de taille finie en température	en pression	ondes transverses
chapitre	-	2.3.2, 2.2.1.1	2.3.3	2.2.2

TABLE E.1 – *Caractéristiques des différents interféromètres de Fabry-Pérot plan (FPP) et sphériques (FPS) utilisés dans ce travail. Les différentes grandeurs sont définies page 50.*

Annexe E. Conjugaisons optiques

Bibliographie

- [1] W. Primak, *The compacted states of vitreous silica* (Gordon and Breach, New York, 1975).
- [2] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. ceram. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- [3] R. Brückner, "Properties and structure of vitreous silica," *J. Non-cryst. Solids* **5**, 123 (1970).
- [4] L. Stixrude and M. S. T. Bukowinski, "Atomic structure of SiO₂ glass and its response to pressure," *Phys. Rev. B* **44**, 2523 (1991).
- [5] W. T. Laughlin and D. R. Uhlmann, "Viscous flow in simple organic liquids," *J. Phys. Chem.* **76**, 2317 (1972).
- [6] C. A. Angell, "Perspective on the glass transition," *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 863 (1988).
- [7] M. Ediger, C. Angell, and S. Nagel, "supercooled liquids and glasses," *J. Phys. Chem.* **100**, 200 (1996).
- [8] *Amorphous Solids, Low-Temperature Properties*, edited by W. Phillips (Springer-Verlag, Berlin, 1981).
- [9] G. K. White, "Thermal Expansion of Vitreous Silica at Low Temperatures," *Phys. Rev. Lett.* **34**, 204 (1975).
- [10] N. Bansal and R. Doremus, *Handbook of Glass Properties* (Academic Press, New York, 1986).
- [11] P. W. Bridgman and I. Šimon, "Effects of Very High Pressures on Glass," *J. Appl. Phys.* **24**, 405 (1953).
- [12] J. Schroeder, T. G. Bilodeau, and X.-S. Zhao, "Brillouin and Raman scattering from glasses under high pressure," *High Pressure Res.* **4**, 531 (1990).
- [13] R. J. Wang, W. H. Wang, F. Y. Li, L. M. Wang, Y. Zhang, P. Wen, and J. F. Wang, "The Gruneisen parameter for bulk amorphous materials," *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, 603 (2003).
- [14] M. E. Fine, H. V. Dwyne, and N. T. Kenney, "Low-Temperature internal friction and elasticity effects in vitreous silica," *J. Appl. Phys.* **25**, 402 (1954).

Bibliographie

- [15] J. T. Krause and C. R. Kurkjian, "Vibrational anomalies in inorganic glass formers," *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 226 (1968).
- [16] O. Mishima, L. Calvert, and E. Whalley, "melting Ice-I at 77 K and 10 kbar - a new method of making amorphous solids," *Nature* **310**, 393 (1984).
- [17] A. Polian and M. Grimsditch, "Room-temperature densification of a-SiO₂ versus pressure," *Phys. Rev. B* **41**, 6086 (1990).
- [18] C. Meade, R. J. Hemley, and H. K. Mao, "High-pressure x-ray diffraction of SiO₂ glass," *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1387 (1992).
- [19] R. A. B. Devine, R. Dupree, I. Farnan, and J. J. Capponi, "Pressure-induced bond-angle variation in amorphous SiO₂," *Phys. Rev. B* **35**, 2560 (1987).
- [20] Y. Inamura, M. Arai, N. Kitamura, S. Bennington, and A. Hannon, "Intermediate-range structure and low-energy dynamics of densified SiO₂ glass," *Physica B* **241-243**, 903 (1998).
- [21] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen, "Raman Spectroscopy of SiO₂ Glass at High Pressure," *Phys. Rev. Lett.* **57**, 747 (1986).
- [22] L. Huang and J. Kieffer, "Amorphous-amorphous transitions in silica glass. II. Irreversible transitions and densification limit," *Phys. Rev. B* **69**, 224204 (2004).
- [23] R. Douglas and J. Isard, "Density changes in fused silica," *J. Soc. Glass Technol.* **35**, 3911 (1951).
- [24] M. Grimsditch, "Annealing and relaxation in the high-pressure phase of amorphous SiO₂," *Phys. Rev. B* **34**, 4372 (1986).
- [25] V. G. Karpov and M. Grimsditch, "Pressure-induced transformations in glasses," *Phys. Rev. B* **48**, 6941 (1993).
- [26] O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, "Logarithmic Kinetics of the Amorphous-Amorphous Transformations in SiO₂ and GeO₂ Glasses under High Pressure," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
- [27] D. J. Lacks, "First-order amorphous-amorphous transformation in silica," *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4629 (2000).
- [28] G. D. Mukherjee, S. N. Vaidya, and V. Sugandhi, "Direct Observation of Amorphous to Amorphous Apparently First-Order Phase Transition in Fused Quartz," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 195501 (2001).
- [29] K. Trachenko and M. T. Dove, "Compressibility, kinetics, and phase transition in pressurized amorphous silica," *Phys. Rev. B* **67**, 064107 (2003).
- [30] Y. Inamura, Y. Katayama, W. Utsumi, and K.-i. Funakoshi, "Transformations in the Intermediate-Range Structure of SiO₂ Glass under High Pressure and Temperature," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 015501 (2004).

Bibliographie

- [31] K. Tanaka, K. Suzuki, and A. Wright, "Pressure-induced structural transformations in amorphous semiconductors. Structure of non crystalline materials.," J. Non-cryst. Solids **150**, 44 (1992).
- [32] F. El'kin, V. Brazhkin, L. Khvostantsev, O. Tsiok, and A. Lyapin, "In situ study of the mechanism of formation of pressure-densified SiO₂ glasses," JETP Letters **75**, 413 (2002).
- [33] J. Nicholas, S. Sinogeikin, J. Kieffer, and J. Bass, "Spectroscopic Evidence of Polymorphism in Vitreous B₂O₃," Phys. Rev. Lett. **92**, 215701 (2004).
- [34] J. Bucaro and H. Dardy, "High-temperature Brillouin scattering in fused quartz," J. Appl. Phys. **45**, 5324 (1974).
- [35] A. Polian, D. Vo-Tanh, and P. Richet, "Elastic properties of a-SiO₂ up to 2300 K from Brillouin scattering measurements," Europhys. Lett. **57**, 375 (2002).
- [36] D. M. Krol, K. B. Lyons, S. A. Brawer, and C. R. Kurkjian, "High-temperature light scattering and the glass transition in vitreous silica," Phys. Rev. B **33**, 4196 (1986).
- [37] S. Hemingway, B.S. adn Bohlen, W. Hankins, E. Westrum, and O. Kuskov, "Heat capacity and thermodynamic properties for coesite and jadeite, reexamination of the quartz-coesite equilibrium boundary," Am. Mineral. **86**, 409 (1998).
- [38] C. Klein and H. C.S., *Manual of Mineralogy, 21st ed.* (John Wiley and Sons, New York, 1985).
- [39] P. Debye, "Zur Theorie der spezifischen Warmen," Ann. Phys. **39**, 789 (1912).
- [40] X. Liu, H. Löhneysen, G. Weiss, and J. Arndt, "Low-temperature specific heat of compacted vitreous silica," Z. Phys. B **99**, 49 (1995).
- [41] R. C. Zeller and R. O. Pohl, "Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids," Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).
- [42] T. Nakayama, "Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica," Rep. Prog. Phys. **65**, 1195 (2002).
- [43] R. S. Krishnan, "Scattering of Light in Fused Quartz and. Its Raman Spectrum," Indian Acad. Sci., Sect. A **37**, 377 (1953).
- [44] U. Buchenau, N. Nücker, and A. J. Dianoux, "Neutron Scattering Study of the Low-Frequency Vibrations in Vitreous Silica," Phys. Rev. Lett. **53**, 2316 (1984).
- [45] U. Buchenau, "Neutron scattering from vibrations and relaxations in amorphous polymers," Philos. Mag. B **71**, 793 (1995).
- [46] R. H. Stolen, "Raman scattering and infrared absorption from low lying modes in vitreous SiO₂, GeO₂ and B₂O₃," Phys. Chem. Glasses **11**, 83 (1970).
- [47] U. Strom and P. C. Taylor, "Temperature and frequency dependences of the far-infrared and microwave optical absorption in amorphous materials," Phys. Rev. B **16**, 5512 (1977).

Bibliographie

- [48] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, and K. Inoue, “Hyper-Raman Scattering Observation of the Boson Peak in Vitreous Silica,” *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5355 (2000).
- [49] J. Lasjaunias, A. Ravex, and M. Vandorpe, “The density of low energy states in vitreous silica : specific heat and thermal conductivity down to 25mK,” *Solid State Commun.* **17**, 1045 (1975).
- [50] H. Kanamori, N. Fujii, and H. Mizutani, “Thermal Diffusivity Measurement of Rock-Forming Minerals from 300° to 1100°K,” *J. Geophys. Res.* **73**, 595 (1968).
- [51] D.-M. Zhu, “Thermal conductivity of densified a-SiO₂ from 15 K to room temperature,” *Phys. Rev. B* **50**, 6053 (1994).
- [52] R. Berman, “Thermal Conductivity of Glasses at Low Temperatures,” *Phys. Rev.* **76**, 315 (1949).
- [53] R. O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson, “Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids,” *Rev. Mod. Phys.* **74**, 991 (2002).
- [54] D. G. Cahill and R. O. Pohl, “Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau,” *Phys. Rev. B* **35**, 4067 (1987).
- [55] J. E. Graebner, B. Golding, and L. C. Allen, “Phonon localization in glasses,” *Phys. Rev. B* **34**, 5696 (1986).
- [56] C. Zener, “Internal Friction in Solids. I. Theory of Internal Friction in Reeds,” *Phys. Rev.* **52**, 230 (1937).
- [57] P. Anderson, B. Halperin, and C. Varma, “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses,” *Philos. Mag.* **25**, 1 (1971).
- [58] W. Phillips, “Tunneling states in amorphous solids,” *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1971).
- [59] J. Jäckle, “On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures,” *Z. Phys.* **257**, 212 (1972).
- [60] C. Laermans, “Saturation of the 9.4-GHz Hypersonic attenuation in fast-neutron-irradiated crystalline quartz,” *Phys. Rev. Lett.* **42**, 250 (1979).
- [61] M. V. Schickfus and S. Hunklinger, “Saturation of the dielectric absorption of vitreous silica at low temperatures,” *Phys. Rev. Lett.* **64**, 144 (1977).
- [62] R. Vacher, H. Sussner, and S. Hunklinger, “Brillouin scattering in vitreous silica below 1 K,” *Phys. Rev. B* **21**, 5850 (1980).
- [63] B. Golding, J. E. Graebner, and R. J. Schutz, “Intrinsic decay lengths of quasimonochromatic phonons in a glass below 1 K,” *Phys. Rev. B* **14**, 1660 (1976).
- [64] S. Hunklinger and M. v.Schickfus, in *Acoustic and dielectric properties of glasses at low temperatures*, edited by W. A. Phillips (Springer-Verlag, Berlin, 1981), Chap. 6, pp. 79–105.

Bibliographie

- [65] J. Van Cleve, A. Raychaudhuri, and R. Pohl, "Glasslike elastic properties in the alpha-beta alloys," *Z. Phys. B* **93**, 479 (1994).
- [66] S. Rau, C. Enss, S. Hunklinger, P. Neu, and A. Würger, "Acoustic properties of oxide glasses at low temperatures," *Phys. Rev. B* **52**, 7179 (1995).
- [67] C. K. Jones, P. G. Klemens, and J. A. Rayne, "Temperature dependence of ultrasonic attenuation in fused quartz up to 1 kMc/s," *Physics Letters* **8**, 31 (1964).
- [68] A. Raychaudhuri and S. Hunklinger, "Low frequency elastic properties of glasses at low temperaturesimplications on the tunneling model," *Z. Phys. B* **57**, 113 (1984).
- [69] R. Keil, G. Kasper, and S. Hunklinger, "Distribution of barrier heights in a-SiO₂ and a-Se," *J. Non-Cryst. Solids* **164–166**, 1183 (1993).
- [70] U. Bartell and S. Hunklinger, "Pressure dependence of the low temperature acoustic anomalies in vitreous silica," *J. Phys. Colloq.* **43**, 489 (1982).
- [71] O. Anderson and H. Bömmel, "Ultrasonic absorption in fused silica at low temperatures and high frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 125 (1955).
- [72] D. Tielbürger, R. Merz, R. Ehrenfels, and S. Hunklinger, "Thermally activated relaxation processes in vitreous silica : an investigation by Brillouin scattering at high pressures," *Phys. Rev. B* **45**, 2750 (1992).
- [73] R. Vacher, E. Courtens, and M. Foret, "Anharmonic versus relaxational sound damping in glasses. II. Vitreous silica," *Phys. Rev. B* **72**, 214205 (2005).
- [74] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1970), voir la page 687 pour les fonctions cylindriques paraboliques. Pour $\xi = 1/4$, $N_g^{-1} = 1,537$.
- [75] J. Bonnet, "On the Thermally Activated Structural Relaxation in Glasses," *J. Non-cryst. Solids* **127**, 227 (1991).
- [76] R. Vacher, J. Pelous, F. Plicque, and A. Zarembowitch, "Ultrasonic and Brillouin scattering study of the elastic properties of vitreous silica between 10 and 300 K," *J. Non-cryst. Solids* **45**, 397 (1981).
- [77] K. S. Gilroy and W. A. Phillips, "Asymmetric double-well potential model for structural relaxation processes in amorphous materials," *Philos. Mag.* **43**, 735 (1981).
- [78] S. Mahle and R. McCammon, "Dielectric loss of fused silica at low temperature," *Physics and Chemistry of Glasses* **10**, 222 (1969).
- [79] W. W. Scott and R. K. MacCrone, "Anelastic and dielectric relaxation of excess vibrational modes in silica," *Phys. Rev. B* **1**, 3515 (1970).
- [80] G. Winterling and W. Heinicke, "Measurements of phonon lifetime by two successive light pulses," *Phys. Lett.* **27A**, 329 (1968).
- [81] F. C. Rose, "The Variation of the Adiabatic Elastic Moduli of Rocksalt with Temperature Between 80°K and 270°K," *Phys. Rev.* **49**, 50 (1936).

Bibliographie

- [82] D. G. Cahill and J. E. Van Cleve, "Torsional oscillator for internal friction data at 100 kHz," *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2706 (1989).
- [83] R. Strakna and H. Savage, "Ultrasonic relaxation loss in OH-free SiO₂," *J. Appl. Phys.* **35**, 1363 (1964).
- [84] C. Levelut, R. L. Parc, and J. Pelous, "Dynamic sound attenuation at hypersonic frequencies in silica glass," *Phys. Rev. B* **73**, 052202 (2006).
- [85] J. T. Krause, "Variables affecting the acoustic loss and velocity of vitreous silica from 4 to 300 K," *J. Appl. Phys.* **42**, 3035 (1971).
- [86] G. Guimbretière, thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 2005.
- [87] R. E. Strakna, "Investigation of low-temperature ultrasonic absorption in fast-neutron irradiated SiO₂ glass," *Phys. Rev.* **123**, 2020 (1961).
- [88] M. Vukcevic, "A new interpretation of the anomalous properties of vitreous silica," *J. Non-Cryst. Solids* **11**, 25 (1972).
- [89] C. Laermans and V. Keppens, "Origin of the tunneling states in SiO₂," *Phys. Rev. B* **51**, 8158 (1995).
- [90] G. P. DeVault and R. J. Hardy, "Lowest-Order Contributions to the Lattice Viscosity," *Phys. Rev.* **155**, 869 (1967).
- [91] H. J. Maris, "Phonon Viscosity," *Phys. Rev.* **188**, 1303 (1969).
- [92] H. Maris, *Physical Acoustics*, edited by W.P.Mason and R.N.Thurston (Academic Press, New York, 1971), Vol. 8, pp. 279–345.
- [93] J. Fabian and P. B. Allen, "Theory of Sound Attenuation in Glasses: The Role of Thermal Vibrations," *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1478 (1999).
- [94] L. Landau and Y. Rumer, "Über Schallabsorption in Festen Körpern," *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 18 (1937).
- [95] A. Akhiezer, "On the Absorption of Sound in Solids," *J. Phys. (USSR)* **1**, 277 (1939).
- [96] H. E. Bömmel and K. Dransfeld, "Excitation and Attenuation of Hypersonic Waves in Quartz," *Phys. Rev.* **117**, 1245 (1960).
- [97] J. Bonnet, M. Boissier, and A. Ait Gherbi, "The amorphization process of neutron-irradiated crystalline quartz studied by Brillouin scattering," *J. Non-cryst. Solids* **167**, 199 (1994).
- [98] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, and E. Courtens, "Structure and self-similarity of silica aerogels," *Phys. Rev. B* **37**, 6500 (1988).
- [99] S. R. Elliott, "A unified model for the low-energy vibrational behaviour of amorphous solids," *Europhys. Lett.* **19**, 201 (1992).
- [100] A. Béraud, J. Kulda, I. Yonenaga, M. Foret, B. Salce, and E. Courtens, "Disorder-induced broadening of transverse acoustic phonons in Si_xGe_{1-x} mixed crystals," *Physica B Condensed Matter* **350**, 254 (2004).

Bibliographie

- [101] R. Bell, “The dynamics of disordered lattices,” *Reports on Progress in Physics* **35**, 1315 (1972).
- [102] S. N. Taraskin, Y. L. Loh, G. Natarajan, and S. R. Elliott, “Origin of the Boson Peak in Systems with Lattice Disorder,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1255 (2001).
- [103] W. Schirmacher and E. Maurer, “Local Oscillators vs. Elastic Disorder: A Comparison of Two Models for the Boson Peak,” *J. Low Temp. Phys.* **137**, 453 (2004).
- [104] W. Schirmacher, “Thermal conductivity of glassy materials and the boson peak,” *Europhys. Lett.* **73**, 892 (2006).
- [105] W. Schirmacher, G. Ruocco, and T. Scopigno, “Acoustic Attenuation in Glasses and its Relation with the Boson Peak,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 025501 (2007).
- [106] W. Schirmacher, B. Schmid, C. Tomaras, G. Viliani, G. Baldi, G. Ruocco, and T. Scopigno, “Vibrational excitations in systems with correlated disorder,” *Phys. Status Solidi (c)* **5**, 862 (2008).
- [107] A. I. Chumakov, I. Sergueev, U. van Bürck, W. Schirmacher, T. Asthalter, R. Ruffer, O. Leupold, and W. Petry, “Collective Nature of the Boson Peak and Universal Transboson Dynamics of Glasses,” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 245508 (2004).
- [108] V. Karpov, M. Klinger, and F. Ignat’ev, *Zh. Ekspe. Teor. Fiz.* **84**, 760 (1983).
- [109] V. Karpov, M. Klinger, and F. Ignat’ev, *Sov. Phys. JETP* **57**, 439 (1983).
- [110] M. Il’in, V. Karpov, and D. Parshin, *Zh. Ekspe. Teor. Fiz.* **92**, 291 (1987).
- [111] M. Il’in, V. Karpov, and D. Parshin, *Sov. Phys. JETP* **65**, 165 (1987).
- [112] H. R. Schober and B. B. Laird, “Localized low-frequency vibrational modes in glasses,” *Phys. Rev. B* **44**, 6746 (1991).
- [113] L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer, and U. Buchenau, “Low-temperature specific heat and thermal conductivity of glasses,” *Phys. Rev. Lett.* **70**, 182 (1993).
- [114] M. A. Ramos and U. Buchenau, “Low-temperature thermal conductivity of glasses within the soft-potential model,” *Phys. Rev. B* **55**, 5749 (1997).
- [115] B. Rufflé, D. A. Parshin, E. Courtens, and R. Vacher, “Boson Peak and its Relation to Acoustic Attenuation in Glasses,” *Phys. Rev. Lett.* **100**, 015501 (2008).
- [116] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos, and H. R. Schober, “Interaction of soft modes and sound waves in glasses,” *Phys. Rev. B* **46**, 2798 (1992).
- [117] A. Wischnewski, U. Buchenau, A. J. Dianoux, W. A. Kamitakahara, and J. L. Zarestky, “Sound-wave scattering in silica,” *Phys. Rev. B* **57**, 2663 (1998).
- [118] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni, “Evidence of high frequency propagating modes in vitreous silica,” *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3835 (1996).

Bibliographie

- [119] A. Ioffe and A. Regel, “Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors,” *Prog. Semicond.* **4**, 237 (1960).
- [120] B. Rufflé, G. Guimbretière, E. Courtens, R. Vacher, and G. Monaco, “Glass-Specific Behavior in the Damping of Acousticlike Vibrations,” *Phys. Rev. Lett.* **96**, 045502 (2006).
- [121] E. Courtens, B. Rufflé, and R. Vacher, “Low-Q Brillouin scattering from glasses,” *Journal of Neutron Research* **14**, 361 (2006).
- [122] S. N. Taraskin and S. R. Elliott, “Ioffe-Regel crossover for plane-wave vibrational excitations in vitreous silica,” *Phys. Rev. B* **61**, 12031 (2000).
- [123] Courtens, E., Foret, M., Rufflé, B., Vacher, and R., “Elasticity and anelasticity of oxide glasses,” *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* **48**, 9 (2007).
- [124] G. Baldi, S. Caponi, L. Comez, S. Di Fonzo, D. Fioretto, A. Fontana, A. Gessini, C. Masciovecchio, M. Montagna, R. Ruocco, S. Santucci, and G. Viliani, “Brillouin ultraviolet light scattering on vitreous silica,” *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1919 (2006).
- [125] F. Travasso, P. Amico, L. Bosi, F. Cottone, A. Dari, L. Gammaitoni, H. Vocca, and F. Marchesoni, “Low-frequency internal friction in silica glass,” *Europhys. Lett.* **80**, 50008 (2007).
- [126] A. Schroeter, R. Nawrodt, R. Schnabel, S. Reid, I. Martin, S. Rowan, C. Schwarz, T. Koettig, R. Neubert, M. Thurk, W. Vodel, A. Tunnermann, K. Danzmann, and P. Seidel, “On the mechanical quality factors of cryogenic test masses from fused silica and crystalline quartz,” 2007.
- [127] P. Benassi, R. Eramo, A. Giugni, M. Nardone, and M. Sampoli, “A spectrometer for high-resolution and high-contrast Brillouin spectroscopy in the ultraviolet,” *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 013904 (2005).
- [128] C. Masciovecchio, D. Cocco, and A. Gessini, *Proceedings of the 8th International Conference of Synchrotron Radiation Instrumentation, San Francisco, California, 2003.*
- [129] C. Thomsen, J. Strait, Z. Vardeny, H. J. Maris, J. Tauc, and J. J. Hauser, “Coherent Phonon Generation and Detection by Picosecond Light Pulses,” *Phys. Rev. Lett.* **53**, 989 (1984).
- [130] P. Emery and A. Devos, “Acoustic attenuation measurements in transparent materials in the hypersonic range by picosecond ultrasonics,” *Appl. Phys. Lett.* **89**, 191904 (2006).
- [131] L. Brillouin, “Light diffusion by a homogeneous transparent body,” *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des Sciences* **158**, 1331 (1914).
- [132] L. Brillouin, “Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène . Influence de l’agitation thermique,” *Ann. Phys. Paris* **17**, 88 (1922).

Bibliographie

- [133] L. I. Mandelstam, "Light scattering by inhomogeneous media," *Zh. Russ. Fiz.-Khim, Obshch., Fiz. Section* **58**, 381 (1926).
- [134] E. Gross, "Change of wave-length of light due to elastic heat waves," *Nature (London)* **126**, 201 (1930).
- [135] E. Gross, "The splitting of spectral lines at scattering of liquids," *Nature (London)* **126**, 400 (1930).
- [136] R. Krishnan, "Fine Structure of the Rayleigh Line in Amorphous Substances," *Nature* **165**, 933 (1950).
- [137] D. Heiman, D. S. Hamilton, and R. W. Hellwarth, "Brillouin scattering measurements on optical glasses," *Phys. Rev. B* **19**, 6583 (1979).
- [138] A. Polian, "Brillouin scattering at high pressure : an overview," *Journal of Raman Spectroscopy* **34**, 633 (2003).
- [139] P. Bousquet, *Spectroscopie instrumentale* (Dunod, Paris, 1969).
- [140] R. Vacher, H. Sussner, and M. Schickfus, "A fully stabilized Brillouin spectrometer with high contrast and high resolution," *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 288 (1979).
- [141] H. Sussner and R. Vacher, "High-precision measurements of Brillouin scattering frequencies," *Applied Optics* **18**, 3815 (1979).
- [142] R. Vialla, "Spectromètre de haute résolution, fort contraste, haute précision," *Optique Instrumentale* 281 (1996).
- [143] L. Cecchi, thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 1968.
- [144] H. Danielmayer, "Aperture corrections for sound-absorption measurements with light scattering," *The Journal of the Acoustical Society of America* **47**, 151 (1970).
- [145] C. Gigault and J. R. Dutcher, "Analysis of a simple method for the reduction of phonon peak broadening," *Applied Optics* **37**, 3318 (1998).
- [146] J. Shelby, J. Vitco Jr, and R. Benner, "Quantitative determination of the hydroxyl content of vitreous silica," *Communication of American Ceramic Society* **65**, C59 (1982).
- [147] R. Vacher and J. Pelous, "Behavior of thermal phonons in amorphous media from 4 to 300 K," *Phys. Rev. B* **14**, 823 (1976).
- [148] J. Pelous and R. Vacher, "Thermal Brillouin scattering in crystalline and fused quartz from 20 to 1000°C," *Solid State Commun.* **18**, 657 (1976).
- [149] K. A. Topp and G. Cahill, "Elastic properties of several amorphous solids and disordered crystals below 100 K," *Z.Phys.B* **101**, 235 (1996).
- [150] E. Rat, M. Foret, G. Massiera, R. Vialla, M. Arai, R. Vacher, and E. Courtens, "Anharmonic versus relaxational sound damping in glasses. I. Brillouin scattering from densified silica," *Phys. Rev. B* **72**, 214204 (2005).

Bibliographie

- [151] E. Rat, thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 1999.
- [152] J. Giovanni Carini, G. Tripodo, and L. Borjesson, “Thermally activated relaxations and vibrational anharmonicity in alkali-borate glasses: Brillouin scattering study,” *Phys. Rev. B* **78**, 024104 (2008).
- [153] R. Waxler and G. Cleek, “Refractive indices of fused silica at low temperatures,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **75A**, 279 (1971).
- [154] J. Wray and J. Neu, “Refractive index of several glasses as a function of wavelength and temperature,” *Journal of the Optical Society of America* **59**, 774 (1969).
- [155] L. Huang, L. Duffrène, and J. Kieffer, “Structural transitions in silica glass : thermo-mechanical anomalies and polyamorphism,” *J. Non-cryst. Solids* **349**, 1 (2004).
- [156] L. Huang and J. Kieffer, “Amorphous-amorphous transitions in silica glass. I. Reversible transitions and thermomechanical anomalies,” *Phys. Rev. B* **69**, 224203 (2004).
- [157] H. Shintani and H. Tanaka, “Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass,” *Nature* **7**, 870 (2008).
- [158] R. Vacher, S. Ayrinhac, M. Foret, B. Rufflé, and E. Courtens, “Finite size effects in Brillouin scattering from silica glass,” *Phys. Rev. B* **74**, 012203 (2006).
- [159] G. Winterling, “Very-low-frequency Raman scattering in vitreous silica,” *Phys. Rev. B* **12**, 2432 (1975).
- [160] N. Theodorakopoulos and J. Jäckle, “Low-frequency Raman scattering by defects in glasses,” *Phys. Rev. B* **14**, 2637 (1976).
- [161] J. Wiedersich, N. V. Surovtsev, V. N. Novikov, E. Rössler, and A. P. Sokolov, “Light scattering spectra of fast relaxation in silica and $\text{Ca}_{0,4}\text{K}_{0,6}(\text{NO}_3)_{1,4}$ glasses,” *Phys. Rev. B* **64**, 064207 (2001).
- [162] J. Wiedersich, S. V. Adichtchev, and E. Rössler, “Spectral shape of relaxations in silica glass,” *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2718 (2000).
- [163] T. C. Zhu, H. J. Maris, and J. Tauc, “Attenuation of longitudinal-acoustic phonons in amorphous SiO_2 at frequencies up to 440 GHz,” *Phys. Rev. B* **44**, 4281 (1991).
- [164] T. Scopigno, S. N. Yannopoulos, D. T. Kastrissios, G. Monaco, E. Pontecorvo, G. Ruocco, and F. Sette, “High frequency acoustic modes in vitreous beryllium fluoride probed by inelastic x-ray scattering,” *The Journal of Chemical Physics* **118**, 311 (2003).
- [165] F. Decremps, thèse de doctorat, Université Paris VI, 1998.
- [166] J.-C. Chervin, B. Canny, and M. Mancinelli, “Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells,” *High Pressure Res.* **21**, 305 (2001).
- [167] A. Polian, J. M. Besson, M. Grimsditch, and H. Vogt, “Elastic properties of GaS under high pressure by Brillouin scattering,” *Phys. Rev. B* **25**, 2767 (1982).

Bibliographie

- [168] J. R. Sandercock, "Brillouin-Scattering Measurements on Silicon and Germanium," *Phys. Rev. Lett.* **28**, 237 (1972).
- [169] J. R. Sandercock, "Structure in the Brillouin Spectra of Thin Films," *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1735 (1972).
- [170] E. Albuquerque, R. Loudon, and D. Tilley, "Theory of normal-incidence Brillouin scattering by acoustic phonons in a supported thin film," *J. Phys. C : Solid State Phys.* **12**, 5297 (1979).
- [171] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of light by crystals* (Dover Publications, New York, 1978).
- [172] M. Grimsditch, P. Loubeyre, and A. Polian, "Brillouin scattering and three-body forces in argon at high pressures," *Phys. Rev. B* **33**, 7192 (1986).
- [173] A. Polian and M. Grimsditch, "Sound velocities and refractive index of densified a-SiO₂ to 25 GPa," *Phys. Rev. B* **47**, 13979 (1993).
- [174] C.-S. Zha, R. J. Hemley, H.-K. Mao, T. S. Duffy, and C. Meade, "Acoustic velocities and refractive index of SiO₂ glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering," *Phys. Rev. B* **50**, 13105 (1994).
- [175] S. Rau, S. Baethler, G. Kasper, G. Weiss, and S. Hunlinger, "Brillouin scattering of vitreous silica under high pressure," *Annalen der Physik* **4**, 91 (1995).
- [176] H. Sato, I. K., and Y. Aizawa, "Simultaneous velocity and attenuation measurements applicable to various solids at high pressures and temperatures up to 1200°C," *Meas. Sci. Technol.* **15**, 1787 (2004).
- [177] K. ichi Kondo, S. Iio, and A. Sawaoka, "Nonlinear pressure dependence of the elastic moduli of fused quartz up to 3 GPa," *J. Appl. Phys.* **52**, 2826 (1981).
- [178] Y. Kozuki, A. Yoneda, A. Fujimura, H. Sawamoto, and M. Kumazawa, "Generation of large volume hydrostatic pressure to 8 GPa for ultrasonic studies," *Japanese Journal of Applied Physics* **25**, 1427 (1986).
- [179] O. Pilla, L. Angelani, A. Fontana, G. J.R., and G. Ruocco, "Structural and dynamical consequences of density variation in vitreous silica," *J. Phys : Condens. Matter* **15**, S995 (2003).
- [180] Y. Liang, C. R. Miranda, and S. Scandolo, "Mechanical strength and coordination defects in compressed silica glass: molecular dynamics simulations," *Phys. Rev. B* **75**, 024205 (2007).
- [181] C. L. Babcock, S. W. Barber, and K. Fajans, "Coexisting structures of vitreous silica," *Ind. Eng. Chem.* **46**, 161 (1954).
- [182] M. Randeria and J. P. Sethna, "Resonant scattering and thermal transport in orientational glasses," *Phys. Rev. B* **38**, 12607 (1988).

Bibliographie

- [183] C. Masciovecchio, G. Ruocco, F. Sette, P. Benassi, A. Cunsolo, M. Krisch, V. Mazzacurati, A. Mermet, G. Monaco, and R. Verbeni, “High-frequency propagating modes in vitreous silica at 295 K,” *Phys. Rev. B* **55**, 8049 (1997).
- [184] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, “Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses,” *Phys. Rev. B* **34**, 4129 (1986).
- [185] J.-P. Pérez, *Optique, Fondements et applications, Masson Sciences*, sixième ed. (Dunod, Paris, 2000).
- [186] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, “Picosecond interferometric technique for study of phonons in the brillouin frequency range,” *Opt. Commun.* **60**, 55 (1986).
- [187] C. Rossignol, thèse de doctorat, Paris VI, 2000.
- [188] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, “Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au,” *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).
- [189] R. J. Stoner and H. J. Maris, “Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K,” *Phys. Rev. B* **48**, 16373 (1993).
- [190] H.-N. Lin, R. Stoner, H. Maris, and T. J., “Phonon attenuation and velocity measurements in transparent materials by picosecond acoustic interferometry,” *J. Appl. Phys.* **69**, 3816 (1991).
- [191] H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, “Picosecond Ultrasonics,” *IEEE Journal Of Quantum Electronics* **25**, 2562 (1989).
- [192] E. Romatet, thèse de doctorat, Université Paris 6, 1996.
- [193] R. Côte, thèse de doctorat, Institut d’Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, 2005.
- [194] P. Benassi, S. Caponi, R. Eramo, A. Fontana, A. Giugni, M. Nardone, M. Sampoli, and G. Viliani, “Sound attenuation in a unexplored frequency region: Brillouin ultraviolet light scattering measurements in v-SiO₂,” *Phys. Rev. B* **71**, 172201 (2005).
- [195] C. Masciovecchio, A. Gessini, S. D. Fonzo, L. Comez, S. C. Santucci, and D. Fioretto, “Inelastic Ultraviolet Scattering from High Frequency Acoustic Modes in Glasses,” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247401 (2004).
- [196] C. A. C. Bosco, A. Azevedo, and L. H. Acioli, “Laser-wavelength dependence of the picosecond ultrasonic response of a NiFe/NiO/Si structure,” *Phys. Rev. B* **66**, 125406 (2002).
- [197] A. Devos and R. Côte, “Strong oscillations detected by picosecond ultrasonics in silicon: Evidence for an electronic-structure effect,” *Phys. Rev. B* **70**, 125208 (2004).
- [198] R. Stoner, D. Young, H. Maris, J. Tauc, and H. Grahn, in *Picosecond optics studies of the Kapitza resistance between solids at high temperature*, Phonons 89: Proceedings

Bibliographie

- of the Third International Conference on Phonon Physics and the Sixth International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter (World Scientific Pub Co Inc, Heidelberg, 1989), pp. 1305–1307.
- [199] I. Malitson, “Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica,” *Journal of the Optical Society of America* **55**, 1205 (1965).
- [200] D. E. Aspnes and A. A. Studna, “Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV,” *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [201] H. McSkimin, “Measurement of elastic constants at low temperatures by means of ultrasonic waves data for silicon and germanium single crystals, and for fused silica,” *J. Appl. Phys.* **24**, 988 (1953).
- [202] W. F. Boyle and R. J. Sladek, “Elastic constants and lattice anharmonicity of GaSb and GaP from ultrasonic-velocity measurements between 4.2 and 300 K,” *Phys. Rev. B* **11**, 2933 (1975).
- [203] D. Groom, S. Holland, M. Levi, N. Palaio, S. Perlmutter, R. Stover, and M. Wei, “Quantum Efficiency of a back-illuminated CCD imager : an optical approach,” *Proc. of SPIE* **3649**, 80 (1999).
- [204] C. Masciovecchio, G. Baldi, S. Caponi, L. Comez, S. D. Fonzo, D. Fioretto, A. Fontana, A. Gessini, S. C. Santucci, F. Sette, G. Viliani, P. Vilmercati, and G. Ruocco, “Evidence for a crossover in the frequency dependence of the acoustic attenuation in vitreous silica,” *Phys. Rev. Lett.* **97**, 035501 (2006).
- [205] A. Long, A. Hanna, and A. MacLeod, “The scattering of phonons in thin films of amorphous silica,” *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 467 (1986).
- [206] J. Wolter and R. E. Horstman, “Transmission of high-frequency phonons through thin glass films,” *Solid State Commun.* **37**, 171 (1981).
- [207] W. Dietsche and H. Kinder, “Spectroscopy of phonon scattering in glass,” *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1413 (1979).
- [208] J. Mebert and W. Eisenmenger, “Phonon spectroscopy measurements at amorphous films,” *Z. Phys. B* **95**, 231 (1994).
- [209] A. Huynh, B. Perrin, N. Lanzillotti-Kimura, B. Jusserand, and A. Lemaître, Sub-TeraHertz transduction with semiconductor acoustic nanodevices, 2008.
- [210] H.-N. Lin, R. Stoner, and H. Maris, “Ultrasonic experiments at ultra-high frequency with picosecond time-resolution,” *Ultrasonics Symposium* **3**, 1301 (1990).
- [211] O. Matsuda and O. Wright, “Reflection and transmission of light in multilayers perturbed by picosecond strain pulse propagation,” *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 3028 (2002).
- [212] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (7th Edition)* (Cambridge University Press, New York, 1999).

Bibliographie

- [213] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, New York, 1985).
- [214] S. Van Gils, T. Dimogerontakis, G. Buytaert, E. Stijns, H. Terryn, P. Skeldon, G. Thompson, and M. Alexander, "Optical properties of magnetron-sputtered and rolled aluminum," *J. Appl. Phys.* **98**, 083505 (2005).
- [215] C. Weir, E. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. Bunting, "Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres," *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **63A**, 55 (1959).
- [216] J. Chervin and J. Peyronneau, *Technologie des Hautes Pressions* (Université de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2005).
- [217] G. J. Piermarini, S. Block, and J. D. Barnett, "Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar," *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- [218] H. Lorenzana, M. Bennahmias, H. Radousky, and M. Kruger, "Producing diamond anvil cell gaskets for ultrahigh-pressure applications using an inexpensive electric discharge machine," *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3540 (1994).
- [219] J. M. Leger, C. Chateau, and A. Lacam, "SrB₄O₇:Sm²⁺ pressure optical sensor: Investigations in the megabar range," *J. Appl. Phys.* **68**, 2351 (1990).
- [220] H. K. Mao, J. Xu, and P. Bell, "Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions," *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986).
- [221] C.-S. Zha, H.-k. Mao, and R. J. Hemley, "Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **97**, 13494 (2000).
- [222] K. Kunc, I. Loa, and K. Syassen, "Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures," *Phys. Rev. B* **68**, 094107 (2003).
- [223] W. B. Holzapfel, "Refinement of the ruby luminescence pressure scale," *J. Appl. Phys.* **93**, 1813 (2003).
- [224] A. Dewaele, P. Loubeyre, and M. Mezouar, "Equations of state of six metals above 94 GPa," *Phys. Rev. B* **70**, 094112 (2004).
- [225] I. F. Silvera, A. D. Chijioke, W. Nellis, A. Soldatov, and J. Tempere, "Calibration of the ruby pressure scale to 150 GPa," *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 460 (2007).
- [226] R. Munro, G. Piermarini, S. Block, and W. Holzapfel, "Model line-shape analysis for the ruby R lines used for pressure measurement," *J. Appl. Phys.* **57**, 165 (1985).
- [227] R. A. D M Adams and S. K. Sharma, "Spectroscopy at very high pressures. X. Use of ruby R-lines in the estimation of pressure at ambient and at low temperatures," *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **9**, 1140 (1976).
- [228] B. Couzinet, N. Dahan, G. Hamel, and J.-C. Chervin, "Optically monitored high-pressure gas loading apparatus for diamond anvil cells," *High Pressure Res.* **23**, 409 (2003).

Bibliographie

- [229] D. D. Ragan, D. R. Clarke, and D. Schiferl, "Silicone fluid as a high-pressure medium in diamond anvil cells," *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 494 (1996).
- [230] J. Eggert, L. Xu, R. Che, L. Chen, and J. Wang, "High pressure refractive index measurements of 4:1 methanol:ethanol," *J. Appl. Phys.* **72**, 2453 (1992).
- [231] C. Meade and R. Jeanloz, "Frequency-dependent equation of state of fused silica to 10 GPa," *Phys. Rev. B* **35**, 236 (1987).
- [232] M. Grimsditch, "Polymorphism in Amorphous SiO₂," *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2379 (1984).
- [233] D. Tielburger, H. Jacobsen, and S. Hunklinger, "Absorption of 35 GHz phonons in vitreous silica between 50 K and 300 K at pressures up to 9 Kbar," *High Pressure Res.* **4**, 534 (1990).
- [234] J. Classen, T. Burkert, C. Enss, and S. Hunklinger, "Anomalous Frequency Dependence of the Internal Friction of Vitreous Silica," *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2176 (2000).
- [235] B. E. White and R. O. Pohl, "Internal Friction of Subnanometer α -SiO₂ Films," *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4437 (1995).
- [236] G. Weiss, A. Daum, M. Sohn, and J. Arndt, "Vibrating reed experiments on compacted vitreous silica," *Annalen der Physik* **4**, 91 (1995).
- [237] J. W. Marx and J. M. Sivertsen, "Temperature Dependence of the Elastic Moduli and Internal Friction of Silica and Glass," *J. Appl. Phys.* **24**, 81 (1953).
- [238] H. Kobayashi, T. Kosugi, and Y. Kogure, "Internal friction of SiO₂ glasses with excessive and deficient oxygen," *Physica B: Condensed Matter* **219-220**, 276 (1996).
- [239] E. Thompson, G. Lawes, J. M. Parpia, and R. O. Pohl, "Low Temperature Acoustic Properties of Amorphous Silica and the Tunneling Model," *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4601 (2000).
- [240] M. Fukuhara and A. Sanpei, "High Temperature-Elastic Moduli and Internal Dilational and Shear Frictions of Fused Quartz," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2890 (1994).
- [241] J. Krause, "Ultrasonic loss in fused silica below 100°K," *Journal of the American Ceramic Society* **47**, 103 (1964).
- [242] R. E. Strakna and H. T. Savage, "Ultrasonic relaxation loss in SiO₂, GeO₂, B₂O₃, and As₂O₃ Glass," *J. Appl. Phys.* **35**, 1445 (1964).
- [243] W. Arnold, S. Hunklinger, S. Stein, and K. Dransfeld, "Nonlinear ultrasonic attenuation in glasses," *J. of Non-cryst. Solids* **14**, 192 (1974).
- [244] S. Hunklinger and M. v.Schickfus, in *Acoustic and Dielectric properties of glasses at low temperatures* (W.A.Phillips, Springer-Verlag, New York, 1981), Chap. 6.
- [245] S. Le Floch, thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2001.
- [246] W. Heinicke, G. Winterling, and K. Dransfeld, "Low-Temperature Measurement of the Hypersonic Absorption in Fused Quartz by Stimulated Brillouin Scattering," *The Journal of the Acoustical Society of America* **49**, 954 (1971).

Bibliographie

- [247] A. S. Pine, "Brillouin Scattering Study of Acoustic Attenuation in Fused Quartz," *Phys. Rev.* **185**, 1187 (1969).
- [248] R. Vacher and J. Pelous, "Temperature dependance of velocity and attenuation of 16 GHz transverse hypersound in fused quartz by brillouin scattering.," *Physics Letters* **53A**, 233 (1975).
- [249] J. Pelous and R. Vacher, "Thermal brillouin scattering measurements of the attenuation of longitudinal hypersounds in fused quartz from 77 to 300K," *Solid State Commun.* **16**, 279 (1975).
- [250] G. Ruocco, F. Sette, R. Di Leonardo, D. Fioretto, M. Krisch, M. Lorenzen, C. Masciovecchio, G. Monaco, F. Pignon, and T. Scopigno, "Nondynamic Origin of the High-Frequency Acoustic Attenuation in Glasses," *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5583 (1999).
- [251] L. Landau and E. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Vol. 8 of *Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, New York, U.S.A., 1959).
- [252] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic light scattering* (Wiley, New York, U.S.A., 1976).
- [253] L. Landau and E. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Vol. 7 of *Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, New York, U.S.A., 1959).
- [254] R. Vacher and L. Boyer, "Brillouin Scattering: A Tool for the Measurement of Elastic and Photoelastic Constants," *Phys. Rev. B* **6**, 639 (1972).
- [255] J. Sandercock, "Brillouin scattering study of SbSI using a double-passed, stabilised scanning interferometer," *Opt. Commun.* **2**, 73 (1970).
- [256] R. Chabbal, "Recherche des meilleures conditions d'utilisation d'un spectromètre photoélectrique Fabry-Pérot," *Journal des Recherches du C.N.R.S.* **24**, 138 (1953).
- [257] Y. Takagi and K. Kurihara, "Application of a microscope to Brillouin scattering spectroscopy," *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 5552 (1992).

Index

- aérogels, 38
- acoustique picoseconde, technique, 44, 97
- Airy, fonction d', 49, 50
- Akhiezer, modèle d', 35, 61
- aluminium, 100–102, 117, 119, 138
- anelasticité, 23
- angle
 - d'acceptance β , 50, 155
 - d'incidence i , 48–50, 115, 116
 - de collection, 53, 67, 76
 - de diffusion θ , 46, 53, 67, 107
- anharmonicité, 24, **35**, 58, **60**, 62, 64, 67, 69, 71, 72, 90, 92, 126
- anti-Stokes, processus, **46**, 109, 121, 133, 135, 136
- approximation
 - de champ proche, 100
 - des milieux continus, 46
 - du phonon dominant, **19**, 22
 - harmonique, 24
 - Wentzel-Kramers-Brillouin, 25
- Arrhénius
 - diagramme d', 30, 32
 - loi d', 12, 28, 30, 90
- BBO (doubleur de fréquence), 115
- BeF₂, 14
- B₂O₃, 9, 14, 15
- Bose
 - facteur de, 71, 73
 - loi de, 20, 71
- Brillouin, zone de, 19
- bruit d'obscurité D , 52
- calibrant de pression
 - rubis, 75, 76, 143
- SrB₄O₇ dopé au samarium, 143
- Cauchy, valeur principale de, 23
- cellule à enclumes de diamant, 75, 141
- Chabbal, critère de, 155
- chaleur spécifique C , **18**, 19–22, 34, 36, 39, 61, 99
- coefficient
 - d'absorption α , 103
 - d'extinction κ , 103, 123, 134
 - de phase φ , 136
 - de réflexion r , 104, 134
 - de réflexion acoustique r_{ac} , 101, 111
 - de transmission t , 104
- coésite, 16, 17
- compressibilité χ , **13**, 16, 46, 65, 67
- conductivité thermique K , **20**, 21, 36, 61, 101
 - plateau, 21, 38, 61, 95
- constantes élastiques, 46, 99, 152
- contraste, 137, 155
- couche, 97, 98, 101, 105, 113, 118
 - As₂Te₃ amorphe, 105
 - chalcogénure amorphe, 98
 - de passivation, 116
 - silice, voir silice
- cristobalite, 17, 65, 89
- déposition
 - par évaporation thermique, 138
 - par *magnetron sputtering*, 138
 - par CVD, 110, 116
 - par LPCVD, 117, 125
 - par PECVD, 117

Index

- Debye
intégrale de, 19
modèle de, 20, 71
relaxation de, 36, 61
température Θ_D , 18, 19
théorie de, 18
vecteur d'onde k_D , 40
vitesse v_D , 18, 36, 61
- densification, 14
- densité d'états $g(\omega)$, 13, 18–20, 39, 42
- détection synchrone, 98, 115
- DHO, fonction, 42, **47**, 53, 79, 81, **154**
- diamant
comme enclume de CED, 141
comme substrat, 129
- différence de phase ϕ , 121, 134, 135
- diffusion de la lumière
Bragg, 45
Brillouin, 23, 44, **45**, 109, 125, 149, 151
hyper-Raman, 20
inélastique des rayons X, 43, 44, 95, 96, 125
quasi-élastique, 42, 47, 71, **71**, 72, 73
Raman, 45
Rayleigh, 47
- diffusion Rayleigh du son, 38
- dilatation thermique α , **13**, 99
- Doppler, effet, 45
- durée de cohérence temporelle τ_c , 98, 100, 108
- effet de taille finie, 77, 81
- efficacité quantique Q , 52
- élargissement par convergence, **53**, 67, 81
- électroérosion, 143
- énergie d'activation moyenne V_0 , 30, 90
- étendue U , 50, 156, 157
- éthanol
amorphe, 43
liquide, 145
- Fabry-Pérot, voir interféromètre
- Fabry-Pérot, cavité de, 120
- facteur
de mérite Υ , 99–101
de qualité Q , 23, 47
- film, 97, 101
d'aluminium, 101, 102, 109, 110, 117, 119, 120, 134, 138
- finesse, 50, 155
effective, 50, 156, 157
réflectrice, 50, 155, 156
- fluctuation-dissipation, théorème de, 153
- fonction d'appareil, 50, 52, 78, 79, 144
- fragilité m , 12
- frottement interne Q^{-1} , 23, 47
- géométrie de diffusion, 46, 154
diffusion à 90° , 67
rétrodiffusion, 53
- GaP, voir substrat
- GeO₂, 9, 14, 33, 62
- glycérol, 43
- gonfleur, 75, 142
- Grüneisen, constante de, 35
- Hilbert, transformée de, 23
- Hooke, loi de, 152
- Huang et Kieffer, modèle microscopique de, 65, 89
- impédance acoustique Z , 101, 110, 117, 121
- interféromètre de Fabry-Pérot
plan, 49, 155, 159
plan, 4 passages, 51, 155
sphérique, 50, 155, 159
- intervalle spectral libre, 50, 52
- Ioffe-Regel, limite de, 38, **42**, 44, 95, 125
- joint métallique, 143
- Kapitza, résistance de, 101
- Kramers-Kronig, transformation de, **23**, 30, 62

Index

- Landau et Rumer, modèle de, 35
Li₂O-2B₂O₃, 43
Li₂O-4B₂O₃, 43
libre parcours moyen ℓ , 20–23, 38, 42, 47, 95
ligne de retard, 97, 115
liquide surfondu, 11
longueur d'absorption ζ , 98–101, 103–105
luminosité, 50, 155
- Mathiessen, règle de, 24
méthanol liquide, 145
milieu transmetteur de pression, 145
 16:3:1 méthanol:éthanol:eau, 145
 4:1 méthanol:éthanol, 75, 76, 78, 145
 argon, 145
 helium, 145
 huile de silicone, 145
 neon, 145
modulateur acousto-optique, 97, 115
module, 23
 de cisaillement G , 12, 47
 de compressibilité B , 46, 65, 89, 99
 non-relaxé, 23
 relaxé, 23
monochromateur, 51, 57, 77
- niobiate de lithium, 51
- ondes gravitationnelles, 44
or, 101
ordre d'interférence p , 52, 156
ortho-terphényl, 12, 43
oscillations Brillouin, 109, 113, 114, 119, 121, 122, 129
- piézoélectriques, cales, 51
pic de bosons, **19**, 20, 35, 38, 39, 42, 63, 71, 73, 96, 125
Pockels, coefficient photoélastique de, 47, 67, 153
polyamorphisme, 14, **14**, 15, 35
polybutadiène, 43
polymorphisme, 9, 14
propylène carbonate, 43
quartz, 9, 10, 13, 14, 16, 17, 19, 21, 36, 61, 67
réflectivité R , 155
Rayleigh-Klemens, force de diffusion, 38
règles de sélection, 49, 67, 154
relaxations activées thermiquement, 24, 27, **27**, **57**, 58, 69, 71, 72, 87, 90, 126
résolution, pouvoir de, 50, 51, 155
rhénium, 143
ringing, 119
- Schirmacher, modèle de, 39, 126
sélénium, 43
sensibilité, fonction, 104, 105
signal
 de modulation, 51, 77
 de synchronisation, 51
silice, 9, 19, 42, 44, 45, 54
 couche mince, 110, 113, 116, 117, 119, 120
 densifiée, 14, 19, 21, 43, 62
 liquide, 17, 65
 sol-gel, 33
 Suprasil F300, 56, 117
 Tetrasil SE, 67, 76
silicium, 100, voir substrat
silicium amorphe, 35
spectre théorique, 53
spectre typique
 mode LA, 52
 mode TA, 67
SPM (*soft potential model*), **39**, 96, 128
stabilisation, 11
stishovite, 17
Stokes, processus, **46**, 107, 109, 121, 133, 135
substrat, 97, 105, 118
 diamant, 129

Index

- GaP, 114, 115, 117, 120–123, 126
- saphir, 98, 105
- silicium, 113, 114, 120, 122, 123, 126
- tungstène, 110, 111
- susceptibilité, 71, 73
- systèmes à deux niveaux, 18, 19, 22, 24, **24**, 39, 90
 - résonants, **25**, 26
 - relaxants, 27, **27**, 58–60, 71, 72
- température
 - de transition vitreuse T_g , 11, 12
 - fictive T_f , 11, 33
- temps de transit t_1 , 113, 118–120
- tenseur
 - de susceptibilité χ , 153
 - des constantes élastiques C , 152
 - des contraintes σ , **152**
 - des déformations η , 99, **151**, 153
 - diélectrique ϵ , 153
 - photoélastique de Pockels p , 153
- Theodorakopoulos et Jäckle, modèle de, 71, 72
- thermoélastique, effet, 35
- transducteur, voir film
- transition
 - de phase, 65
 - vitreuse, 11, 12
- trempe, 11
- tridymite, 16, 17
- tungstène, 101
- umklapp, processus, 61
- Urbach, seuil d', 127
- Van Hove, singularité de, 39
- verres
 - à vitres, 9, 13
 - alcalino-borates, 62
 - métalliques, 9
 - oxydes formateurs de réseau, 9
 - polymères, 9
 - tétraédriques, 14, 62, 63
- vitesse du son, 47
 - non relaxée, 63
- Voigt
 - notation de, 152
 - pseudo-fonction de, 144
- xérogels, 38
- Zn(PO₃)₂, 14

Propagation et atténuation du son dans la silice – étude par spectroscopie Brillouin et acoustique picoseconde

Résumé : Nous étudions la propagation et l'atténuation du son dans la silice avec deux techniques expérimentales complémentaires, la diffusion Brillouin de la lumière et l'acoustique picoseconde. L'analyse de nouvelles données Brillouin précises obtenues dans une large gamme de températures (4-1300 K), complétées avec les données de la littérature sur un large intervalle de fréquences, montre que le frottement interne résulte de deux principaux mécanismes : l'interaction du son avec les défauts relaxants et avec les modes du bain thermique (anharmonicité). La spectroscopie Brillouin à haute pression (0-6 GPa) révèle l'existence d'une modification structurale à environ 2 GPa à température ambiante. L'atténuation du son est observée pour la première fois autour de 250 GHz avec une nouvelle technique acoustique picoseconde. Ce résultat démontre que l'atténuation du son est encore dominée par l'anharmonicité à l'échelle des longueurs d'onde mésoscopiques. La relation avec un régime de forte atténuation au THz est discutée.

Mots-clés : silice, polyamorphisme, atténuation du son, spectroscopie Brillouin, acoustique picoseconde, anharmonicité, relaxations activées thermiquement, hautes pressions.

Sound propagation and attenuation in silica – study by Brillouin spectroscopy and picosecond acoustics

Abstract : We study propagation and attenuation of sound waves in silica with two complementary experimental techniques, Brillouin light scattering and picosecond acoustics. Analysis of new accurate Brillouin data obtained in a large temperature range (4-1300 K), supplemented with literature data on a broad frequency range, shows that internal friction results from two main mechanisms: the interaction of sound with relaxing defects and with modes of the thermal bath (anharmonicity). Brillouin spectroscopy at high pressure (0-6 GPa) reveals the existence of a structural modification around 2 GPa in silica at room temperature. High frequency sound is observed for the first time around 250 GHz in silica with a new picosecond acoustic technique. These data demonstrates that the sound attenuation is still dominated by the anharmonicity at these mesoscopic wavelengths. The relation with a strong scattering regime of the attenuation at THz frequencies is discussed.

Keywords: vitreous silica, polyamorphism, sound damping, Brillouin spectroscopy, picosecond acoustics, anharmonicity, thermally activated relaxations, high pressures.

Discipline : Milieux denses et matériaux

Laboratoire : Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) - UMR 5587
Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier (CC 069) - France