



HAL
open science

Propagation des vibrations acoustiques dans les matériaux non-cristallins: étude de verres d'oxydes simples

Guillaume Guimbretiere

► **To cite this version:**

Guillaume Guimbretiere. Propagation des vibrations acoustiques dans les matériaux non-cristallins: étude de verres d'oxydes simples. Physique [physics]. Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, 2005. Français. NNT: . tel-01076938

HAL Id: tel-01076938

<https://theses.hal.science/tel-01076938>

Submitted on 23 Oct 2014

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.

ACADEMIE DE MONTPELLIER
Universite Montpellier II
– SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC –
THESE

Présentée à l'Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

Spécialité: Milieux Denses et Matériaux
Formation Doctorale: Sciences physiques et chimiques
Ecole Doctorale: Matière Condensée

**Propagation des vibrations acoustiques
dans les matériaux non-cristallins:
étude de verres d'oxydes simples**

par
Guillaume GUIMBRETIERE

Soutenue le 13 Décembre 2005 devant le Jury composé de :

M. G. CALAS	Professeur, Université Paris 6&7	Rapporteur
M. U. BUCHENAU	Professeur, Institut für Festkörperforschung, Jülich	Rapporteur
M. F. HENN	Professeur, Université Montpellier II	Examineur
M. R. VACHER	Directeur de Recherche CNRS, Université Montpellier II	Directeur de thèse
M. B. RUFFLE	Maître de Conférences, Université Montpellier II	Co-directeur de thèse

A ceux qui travaillent pour le bien des hommes ...

Merci

Nous sommes formés à beaucoup de choses durant une thèse, mais pas à dire merci. C'est un sujet sensible. Dire merci doit venir du coeur, je me lance alors autodidacte, dans le désordre et sincèrement.

En premier lieu, je voudrais remercier Ian Campbell et Walter Kob, directeurs successifs respectivement du LDV et du LCVN pour m'avoir accueilli au laboratoire ainsi que Marie Foret pour son accueil amical au sein du groupe Physique des Verres et Spectroscopies.

Je remercie Georges Calas et Ulrich Buchenau d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Francois Henn d'avoir bien voulu présider mon jury de thèse.

Je voudrais ensuite remercier les nombreuses personnes ayant contribué à la réalisation de ce travail de thèse. Tout d'abord, merci à Benoit Rufflé qui a co-dirigé ce travail. Benoit, J'ai souvent eu l'impression d'être seul: "c'est ta thèse" me répétais tu chaque fois que je demandais si le travail avançait assez vite. Finalement tu n'étais jamais très loin quand j'en avais besoin. Merci pour la grande qualité de ce co-encadrement! De sincères remerciements également à mon directeur de thèse, René Vacher, pour ses rapides explications qui vous donnent du travail pour 6 mois ainsi qu'à Eric Courtens pour ses idées toujours nombreuses et qui vous donnent également du travail pour 6 mois. Merci également à Marie Foret qui trouve toujours un peu de temps pour écouter. Merci pour m'avoir communiqué, du moins essayé, un peu de rigueur. Merci également à Bernard pour sa disponibilité et sa bonne humeur.

Je remercie tout spécialement Remy Vialla sans qui le SHR aurait peut-être marché, mais surement pas tous les jours, la nuit, toute l'année ... Merci Remy! Merci également à l'équipe technique (Emmanuel Arnould, Sébastien Clément, Jérôme Delmas, Jean-Marc Fromental et Pierre Solignac) pour son implication permanente dans la réalisation de ce travail de thèse, pour les infos, les bricolages, les pièces, qui permettent de débloquent une situation.

Merci à tous les thésards, ATER et post-docs pour leurs avis pertinents sur les sujets d'actualité et pour leurs blagues minables (merci manu, sebastien, antoine, simon, guilhem, gregory, koc!).

Merci à Saint Gobain Recherche pour l'accès à leurs installations et l'aide lors de la fabrication d'échantillons, à Alexandar Matic pour l'échantillon de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, à Jean-Claude Lasjaunias pour l'échantillon de GeO_2 et à l'ESRF pour son accueil et le temps de faisceau accordé.

Finalement, un grand merci à mon fils Jules pour avoir fait ses nuits dès son deuxième mois, à Mr Capdepont mon professeur de physique de terminale pour nous avoir enseigné de la vraie physique, aux membres de l'institut du Christ roi souverain prêtre de Montpellier qui m'ont nourri, hébergé et encouragé durant la fin de la rédaction de ce manuscrit, à la digue de Marsillargues pour nous avoir protégé des inondations ces trois années, à Honda pour la fiabilité de ses motos et à mes parents de m'avoir donné la possibilité d'effectuer de longues études et d'assouvir cette soif de connaissances.

Et enfin, merci à ma femme Vanessa, impatiente ... Merci pour ta patience!

Préambule

La thermodynamique postule, pour tout système, l'existence d'états privilégiés, sur lesquels elle centre l'essentiel de son étude: ce sont les "états d'équilibre". En ce qui concerne la matière, celle-ci présente trois états d'équilibre: le gaz, le liquide et le solide cristallin. Leur propriété caractéristique est la stabilité dans le temps: celle-ci ne peut être que constatée, au niveau macroscopique. Condition nécessaire à la réalisation d'un état d'équilibre, elle n'est pas suffisante.

Il se peut en effet que le système évolue, mais si lentement, que le phénomène reste inappréciable à l'échelle de quelques heures, ou même de quelques jours ou quelques années: c'est le cas de nombreux solides, comme les verres, soumis à de très fortes contraintes internes, et dont la structure se modifie en permanence, en général très lentement. De tels systèmes sont dits "métastables": contrairement à ce que laisserait croire un examen superficiel pendant un temps limité, ils sont "hors d'équilibre".

D'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide sous-refroidi (surfondu) figé, mais les définitions sont nombreuses.

D'après Preston: *"...il semble que du point de vue littéraire, le "verre" désigne tout objet transparent et dur, tout ce qui reflète (par exemple un miroir métallique ou un plancher poli) et tout ce qui est froid, inhumain ou mort, comme un regard vitreux. Il peut être vitreux ou amorphe, réel ou virtuel, métallique ou non métallique, organique ou minéral, clair comme le cristal ou opaque, un modèle de perfection ou de l'imperfection. Il peut représenter tout pour chacun de nous. Seuls les hommes ayant une formation universelle peuvent l'estimer, seuls les citoyens du monde peuvent le comprendre. C'est le mot que les hommes utilisent lorsqu'ils sont complètement fascinés. Il ne devrait pas être employé en d'autres circonstances."*

Celui-ci ne nous éclaire guère sur la définition à retenir dans les circonstances qui nous intéressent, cependant, il montre bien que le mot verre possède de multiples facettes et que sa définition dépend de l'époque et du lieu, voir du milieu, dans lesquels elle s'est construite.

Il est tentant de vouloir regrouper sous un même terme toutes les phases solides "métastables"; on utilise le plus souvent, par comparaison directe avec l'ordre structural périodique de la matrice cristalline, la formule "matière désordonnée" c'est à dire avec *une absence d'ordre* (Petit Larousse). Au delà de la discussion sur le fait de définir un objet par ce qu'il n'est pas, il faut souligner qu'un ordre structural existe dans les verres sui-

vant l'échelle à laquelle l'observateur vient se placer. Effectivement, à très courte échelle (quelques Angströms) il existe un ordre comparable à celui des cristaux : des entités structurales identiques connectées entre elles forment une matrice vitreuse sans périodicité, et à grande échelle une vibration acoustique propagative voit la matière comme un continuum vitreux isotrope.

Nous éviterons alors par la suite toute allusion à la matière désordonnée ou amorphe et utiliserons le mot *verre*. Notre étude porte sur des verres d'oxydes simples ($v\text{-GeO}_2$, $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$) obtenus par trempe du liquide. Ainsi la définition (empreinte de la méthode de préparation) de "liquide sous-refroidi figé" conviendra à nos objets d'étude. Nous ne perdrons pas de vue que ces verres sont une classe particulière de solides non-cristallins, c'est à dire possédant du désordre.

Table des matières

Préambule	7
Introduction	13
1 Etat des lieux	15
1.1 Les faits expérimentaux	15
1.1.1 <i>Chaleur spécifique et pic boson</i>	15
1.1.2 <i>Conductibilité thermique et libre parcours moyen des phonons</i>	18
1.1.3 <i>Atténuation du son</i>	20
1.2 Aspects théoriques	27
1.2.1 <i>Systèmes quantiques à deux niveaux - TLS</i>	27
1.2.2 <i>Les relaxations activées thermiquement - TAR</i>	29
1.2.3 <i>Le modèle des potentiels mous - SPM</i>	30
1.2.4 <i>Processus anharmoniques</i>	32
1.2.5 <i>Processus à l'origine du crossover?</i>	33
1.2.6 <i>Discussion sur la définition de phonon</i>	34
1.3 Généralités sur les verres étudiés	36
1.3.1 <i>Rappels sur la classification de Zachariasen des verres</i>	36
1.3.2 <i>Notion de température fictive</i>	37
1.4 Des questions, des idées:	39
1.4.1 <i>Une première problématique</i>	39
1.4.2 <i>Une deuxième problématique</i>	40
2 Techniques instrumentales	43
2.1 Généralités	43
2.2 Diffusion Brillouin de la lumière	45
2.3 Spectrométrie Brillouin	48
2.3.1 <i>Rappels sur les interféromètres de Fabry-Pérot</i>	49
2.3.2 <i>Le Spectromètre Brillouin Haute Résolution (SHR)</i>	51
2.4 Diffusion inélastique des rayons-x	57
2.4.1 <i>Diffusion des rayons-x</i>	58

2.4.2	<i>La ligne ID16 de l'ESRF</i>	59
3	Etude de $v\text{-B}_2\text{O}_3$	61
3.1	La structure	61
3.2	Conditions expérimentales	63
3.2.1	<i>Présence d'eau dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$</i>	63
3.2.2	<i>Synthèse des échantillons et traitement thermique</i>	64
3.3	Mesures de diffusion Brillouin de la lumière	66
3.3.1	<i>Effet du recuit</i>	66
3.3.2	<i>Etude en température</i>	66
3.4	Conclusion sur l'étude de $v\text{-B}_2\text{O}_3$	70
4	Etude de $v\text{-GeO}_2$	73
4.1	Présentation de $v\text{-GeO}_2$	73
4.1.1	<i>Structure</i>	73
4.1.2	<i>les ions hydroxyles OH^-</i>	74
4.2	Conditions expérimentales	76
4.3	Discussion sur le modèle TAR: choix de $P(V)$, $f(\Delta)$ et τ	80
4.4	Ajustement des mesures de diffusion Brillouin de la lumière	82
4.4.1	<i>Mesures de Hertling et al., ajustement avec $f(\Delta)$ constant et $\Delta_C = V_0$</i>	82
4.4.2	<i>Première tentative avec $f(\Delta)$ gaussien et $\Delta_C = V_0$</i>	83
4.4.3	<i>Seconde tentative en laissant δ comme paramètre libre</i>	87
4.4.4	<i>Discussion sur le diagramme d'Arrhénius</i>	89
4.5	Effet du recuit	90
4.6	Conclusion sur l'étude de $v\text{-GeO}_2$	91
5	Etude de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$	93
5.1	Présentation de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$	93
5.2	Mesures de diffusion inélastique des rayons-x	94
5.2.1	<i>Conditions expérimentales</i>	94
5.2.2	<i>Mise en évidence du Cross-Over</i>	97
5.2.3	<i>Sur l'origine du Cross-Over</i>	99
5.3	Mesures de diffusion Brillouin de la lumière	104
5.3.1	<i>Conditions expérimentales</i>	104
5.3.2	<i>Analyse des données obtenues en rétrodiffusion</i>	105
5.3.3	<i>La dépendance en fréquence de l'atténuation</i>	111
5.4	Conclusion sur l'étude de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$	113
	Conclusion générale et perspectives	115
A	Théorie classique de la diffusion de la lumière pour un solide isotrope	125

B	La Diffusion Brillouin	127
C	Conception du spectrographe Brillouin à étalons de Pérot-Fabry	129
C.1	Objectifs	130
C.2	Contraste	130
C.3	Conjugaison optique	132
C.4	Problèmes liés à l'utilisation d'un FPP non parfait	132
C.5	Problèmes liés à l'observation d'une large gamme spectrale	134
C.6	Problèmes liés aux aberrations des lentilles	135
C.7	Conclusion	139

Introduction

Le lien entre les propriétés physiques et la structure des verres est un objet d'étude intéressant autant du point de vue des conséquences technologiques que de celui de la recherche fondamentale. Certains processus invoqués pour expliquer le comportement de la vitesse et de l'atténuation du son s'avèrent différents, pour les verres, de ceux qui interviennent dans les milieux ordonnés que sont les cristaux. L'objectif de ce travail est d'identifier ces processus pour un verre donné. En mesurant la dépendance en température et en fréquence de ces processus nous espérons pouvoir estimer la contribution relative de chacun à l'atténuation du son dans les verres.

Dans les cristaux, les atomes répartis suivant des règles de symétrie vibrent autour de leur position bien définie et les modes propres sont des ondes planes. Les propriétés thermiques des matériaux sont liées à la distribution de ces modes. Lorsque les atomes vibrent les uns par rapport aux autres de telle sorte que le centre de masse se déplace, on parle de *modes acoustiques*, ces modes collectifs sont propagatifs. Si la maille élémentaire possède n atomes, il existe $3n$ modes de vibration dont 3 modes acoustiques. C'est à ces derniers modes que nous nous intéresserons par la suite.

Dans les verres, les atomes vibrent également autour de leur position d'équilibre. Aux petites valeurs du vecteur d'onde q (c'est à dire à grande longueur d'onde) et à très basse fréquence, le verre est un matériau homogène et isotrope. Quelle que soit la direction, un mode acoustique longitudinal (LA) et deux modes acoustiques transverses dégénérés (TA) se propagent. Dans cette zone de q , les branches acoustiques de dispersion sont linéaires, la fréquence du phonon Ω étant proportionnelle au vecteur d'onde q , $\Omega = vq$ où v est la vitesse de propagation du son, transverse ou longitudinale.

Dans la silice densifiée d -SiO₂, les phonons acoustiques de fréquence Ω et de vecteur d'onde q , se propagent jusqu'à des fréquences de l'ordre de 2 THz ($q \simeq 2 \text{ nm}^{-1}$). A plus haute fréquence, ils entrent dans un régime de forte diffusion. Les ondes planes sont alors très fortement diffusées et à partir d'une fréquence de transition Ω_{co} elles cessent de se propager. On ne parle plus alors d'ondes planes mais de vibrations définies seulement par leur fréquence propre Ω , le vecteur d'onde perdant sa signification. Ce phénomène est très difficile à observer expérimentalement et il est important pour avancer dans la compréhension de l'origine de cette diffusion forte à grand Q (diffusion par le désordre structural et/ou couplage avec d'autres modes présents au sein du verre) de l'observer dans d'autres composés vitreux.

Notre étude nous a conduit à utiliser différents verres : $v\text{-GeO}_2$, $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$. Des processus d'interaction entre les phonons et ce que l'on appelle des "défauts" de matrice vitreuse, ainsi que des processus d'interaction phonon-phonon, peuvent être évoqués pour rendre compte des résultats expérimentaux. Selon les zones de température et/ou de fréquence considérées et selon la nature des matériaux, les processus dominants sont différents. Ceux-ci, bien déterminés aux fréquences ultrasonores et inférieures, demandent encore des efforts d'investigation en ce qui concerne les ondes de fréquences hypersonores ou de fréquences plus élevées. Le manuscrit est subdivisé en 5 chapîtres, comme suit :

Nous présentons dans un premier chapître les différences de comportement de certaines propriétés des verres par rapport au matériaux cristallins, et présentons une synthèse des connaissances et des modèles relatifs à ces comportements singuliers.

Dans le deuxième chapître nous présentons les différentes techniques d'investigation de la matière utilisées dans le cadre de ce travail et soulignons les difficultés expérimentales limitant l'étude des milieux désordonnés. Nous rappelons également les principaux résultats de la théorie classique de la diffusion Brillouin de la lumière dans un solide isotrope.

Nous présentons dans le troisième chapître les résultats obtenus par diffusion Brillouin de la lumière dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Cette partie aborde les effets d'un recuit ou/et de la présence d'eau dans le verre sur la propagation d'une onde sonore.

Dans le quatrième chapître nous présentons les résultats obtenus par diffusion Brillouin de la lumière dans $v\text{-GeO}_2$. Une analyse des différents processus responsables de l'atténuation du son est proposée, et l'effet d'un recuit abordé.

Dans le cinquième chapître nous présentons les résultats obtenus par diffusion Brillouin de la lumière et par diffusion inélastique des rayons-x dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$. La présence d'un crossover à haute fréquence est observée et son origine discutée. Une analyse des différents processus responsables de l'atténuation des phonons acoustiques est également proposée.

Nous résumons en conclusion les principaux résultats de notre travail et traçons quelques perspectives possibles ou souhaitables.

Les Annexes A et B résument la théorie classique de la diffusion de la lumière pour un solide isotrope, et plus particulièrement l'effet Brillouin.

Un travail de développement d'un spectrographe Brillouin a été mené parallèlement à l'étude de l'atténuation du son dans les verres. Pour des raisons matérielles il n'a pu aboutir à un spectrographe fonctionnel qu'à la fin de la rédaction de ce mémoire. L'exposé de ce travail de développement fait l'objet de l'annexe C.

Chapitre 1

Etat des lieux

Dans la matière cristalline le libre parcours moyen ℓ des phonons est limité principalement par deux phénomènes: premièrement, la diffusion géométrique où le phonon rentre en collision avec les bords du cristal ou les défauts cristallins; deuxièmement, les processus anharmoniques, c'est à dire la diffusion par d'autres phonons [1]. Dans les verres, ℓ est généralement différent de sa valeur dans le cristal de même composition et les processus responsables de l'atténuation des vibrations acoustiques sont plus nombreux et encore mal compris.

L'étude de ces processus est l'axe principal du travail présenté dans ce manuscrit. Avant d'aborder les résultats de notre étude il est nécessaire, d'une part de rappeler quelques résultats bien connus à l'origine des questions fondamentales et non résolues auxquelles nous nous sommes attaquées, d'autre part de présenter les verres étudiés qui nous permettront de faire avancer au mieux notre connaissance des processus responsables de l'atténuation des phonons dans les verres.

Penchons nous quelques instants sur les propriétés générales des matériaux vitreux et sur les modèles proposés pour en rendre compte.

1.1 Les faits expérimentaux

Historiquement l'étude et la tentative de compréhension des milieux non-cristallins s'est d'abord construite par comparaison directe avec le modèle de Debye du cristal. Deux comportements différents de la théorie et apparemment communs à tous les milieux non-cristallins furent alors observés et baptisés "anomalies thermiques des verres".

1.1.1 *Chaleur spécifique et pic boson*

Pour les températures suffisamment basses auxquelles seuls les modes acoustiques de grande longueur d'onde sont excités, le modèle de Debye (dans lequel la vitesse du son

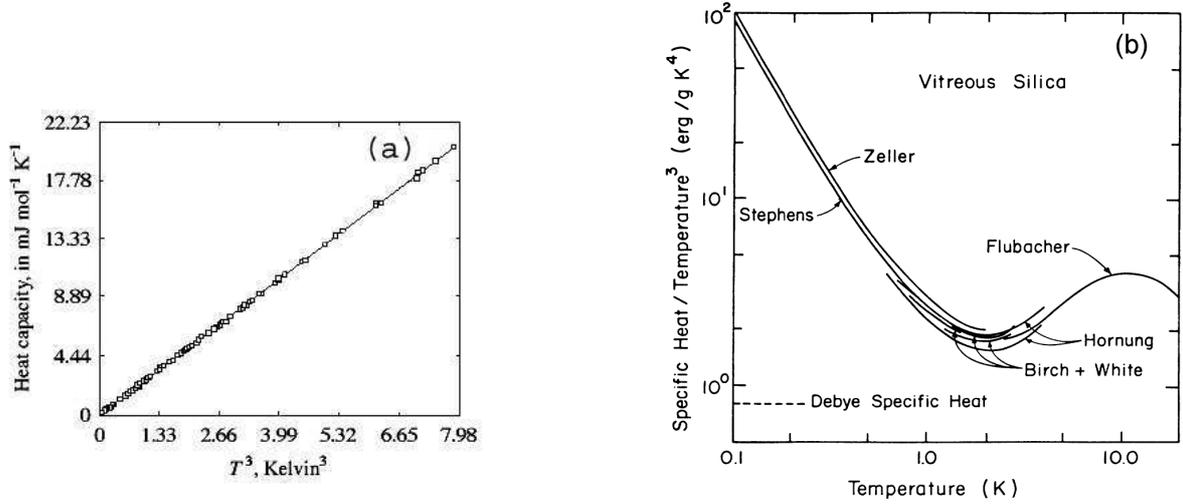


FIG. 1.1– En (a), chaleur spécifique basse température dans l’argon solide cristallin en fonction de T^3 . La ligne continue est calculée à partir du modèle de Debye (équation 1.2). En (b), chaleur spécifique divisée par T^3 à basse température pour $v\text{-SiO}_2$ [2]. Les pointillés indiquent la valeur calculée avec le modèle de Debye.

est considérée constante pour chaque polarisation) donne un calcul de la densité d’état $g_D(\omega)$ [1]:

$$g_D(\omega) = \frac{V}{\pi} \left(\frac{1}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3} \right) \omega^2 \quad (1.1)$$

avec V le volume de l’échantillon, v_t et v_l les vitesses des ondes sonores transverses et longitudinales.

Ce même modèle permet également de décrire le comportement de la chaleur spécifique¹, ou capacité calorifique, en fonction de la température:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} n k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (1.2)$$

avec n le nombre d’atomes par unité de volume, k_B la constante de Boltzmann, T la température et θ_D la *température de Debye* définie telle que si $T > \theta_D$ alors tous les modes de vibration commencent à être excités.

Le modèle de Debye prévoit donc une variation en T^3 de $C_v(T)$. La valeur calculée de $C_v(T)$ dans l’argon cristallin est tracée avec une ligne continue dans la Fig.1.1(a) et,

1. La capacité calorifique que l’on détermine avec l’expérience est à pression constante, C_p . Les calculs donnent la capacité calorifique à volume constant C_v . La différence relative entre C_p et C_v est en général négligeable pour les verres [1].

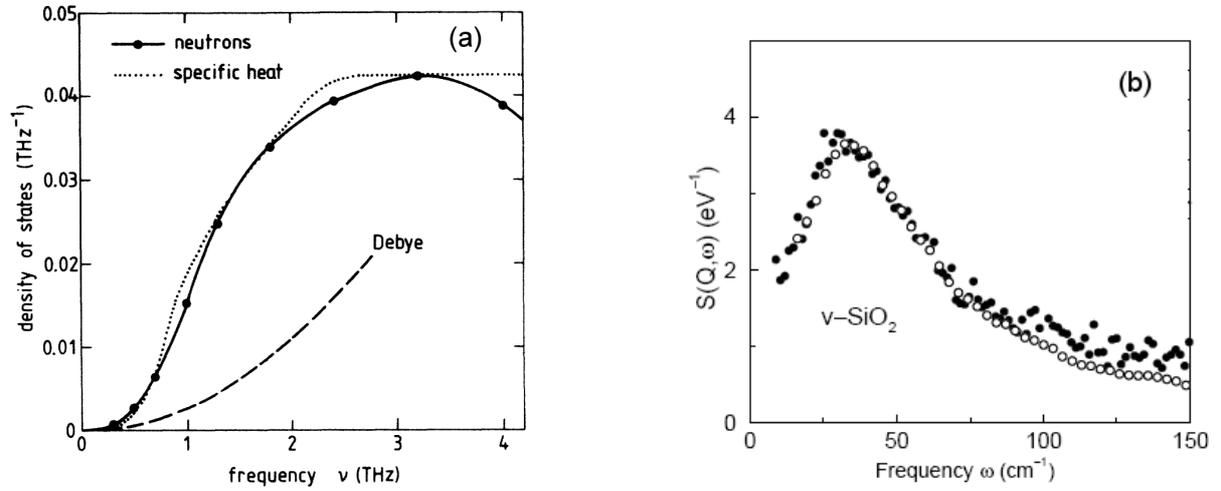


FIG. 1.2 – En (a), la densité d'état dans v -SiO₂ obtenue par diffusion de neutrons (points noirs) [4] et calculée à partir des mesures de chaleur spécifique (ligne pointillée). Les tirets représentent le modèle de Debye (équation 1.2). En (b), pic boson dans la silice. Les cercles noirs représentent le facteur de structure dynamique obtenu par diffusion inélastique de neutrons, les cercles creux celui obtenu par diffusion hyper-Raman [9].

remarquons le, décrit parfaitement les points expérimentaux. Dans les verres la valeur et la dépendance en fréquence de $g(\omega)$ ainsi que la valeur et la dépendance en température de $C_p(T)$ sont bien différentes.

La première anomalie observée en détail en 1971 par Zeller et Pohl [3], concerne les mesures de chaleur spécifique $C_p(T)$ en fonction de la température sur différents matériaux désordonnés. La Fig. 1.1(b) présente C_p/T^3 en fonction de T dans la silice. A très basse température (≤ 1 K), $C_p(T)$ varie linéairement avec T alors que, comme nous venons de le voir, dans les cristaux la variation est en T^3 . De plus, la chaleur spécifique est plus importante dans les verres que la valeur estimée à partir du modèle de Debye [4]. Il existe en fait deux zones de température présentant un excès de $C_p(T)$ par rapport au modèle de Debye: la première se situe au dessous de 1 K dans la zone où $C_p(T)$ varie en T et l'autre vers 10 K où l'excès se présente sous la forme d'une bosse toujours au dessus de la valeur prévue par le modèle de Debye.

En ce qui concerne la densité d'états vibrationnels, le modèle de Debye prévoit un comportement en ω^2 de $g_D(\omega)$. La valeur calculée de $g_D(\omega)$ dans la silice est tracée avec une ligne discontinue sur la Fig. 1.2(a). Cette figure présente le calcul (points) de la densité d'état à partir de la mesure de $C_p(T)$ dans v -SiO₂. Les cercles noirs représentent la densité d'état obtenue à partir de mesures de diffusion inélastique de neutrons. On peut remarquer en comparant avec la densité d'état donnée par le modèle de Debye $g_D(\omega)$ (équation 1.1) la présence de modes en excès. L'intensité du pic, signature spectrale de ces modes, variant

avec la température suivant la statistique de Bose-Einstein, cet excès de modes s'est vu attribuer le nom de *pic boson*.

Le pic boson est également visible en absorption infra-rouge [5, 6], diffusion de neutrons [7, 8], en diffusion Raman [6] et, depuis peu en diffusion Hyper-Raman comme le montre la Fig.1.2(b) dans le cas de la silice [9].

La deuxième "anomalie thermique des verres" concerne la conductibilité thermique basse température.

1.1.2 *Conductibilité thermique et libre parcours moyen des phonons*

Depuis de nombreuses années déjà la conductibilité thermique $\kappa(T)$ des verres était connue pour se comporter différemment de celle des cristaux [10]. En 1971, Zeller et Pohl [3] étudient en détails $\kappa(T)$ aux basses températures et observent un comportement des plus singuliers: la présence d'un plateau entre 1 et 10 K. La Fig.1.3(a) présente par exemple des mesures de $\kappa(T)$ dans le quartz et la silice.

Rappelons que la théorie cinétique du gaz de phonons permet d'exprimer $\kappa(T)$ de la manière suivante :

$$\kappa(T) = \frac{1}{3} \int d\omega \sum_j C_j(\omega, T) v_j(\omega, T) \ell_j(\omega, T) \quad (1.3)$$

où C est la chaleur spécifique par unité de volume, v la vitesse des modes et ℓ le libre parcours moyen. L'indice j repère la polarisation des modes transverses ou longitudinaux. Si l'on considère que la chaleur est transportée uniquement par les phonons, alors C est égale à la valeur C_{Debye} .

Comme le montre la Fig.1.3(a), l'évolution à très basse température de $\kappa(T)$ dans le cristal est dominée par le comportement en T^3 de C_v (équation 1.2) et à haute température par le comportement en T^{-1} de $\ell(T)$ (plus les phonons sont nombreux et plus le libre parcours moyen diminue).

Le comportement de la conductibilité thermique de la silice est tout autre: à très basse température elle évolue approximativement en T^2 , puis à plus haute température, autour de 10 K, nous voyons apparaître un plateau. Il faut souligner le caractère universel de ce comportement comme le montre la Fig.1.3(b) pour plusieurs verres de natures très différentes (verres d'oxydes, polymères, chalcogénures...).

Autour de 10 K, le plateau (zone où les modes dominants ont des fréquences de l'ordre du THz) implique l'existence d'une limite haute, Ω_{co} , pour les fréquences des ondes propagatives. En d'autres termes, le plateau correspond à un crossover où le libre parcours moyen des phonons dominants diminue très rapidement.

Partant de l'expression de $\kappa(T)$ (équation 1.3), il est possible d'estimer le libre parcours moyen du mode dominant à la température T . En 1986, Graebner et *al.* [11] effectuent

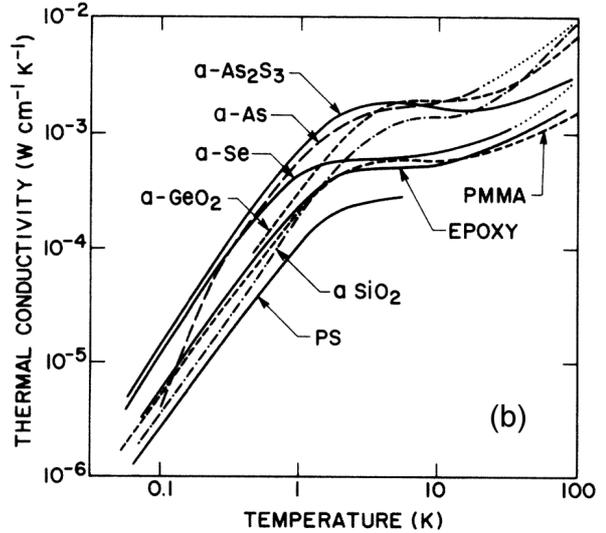
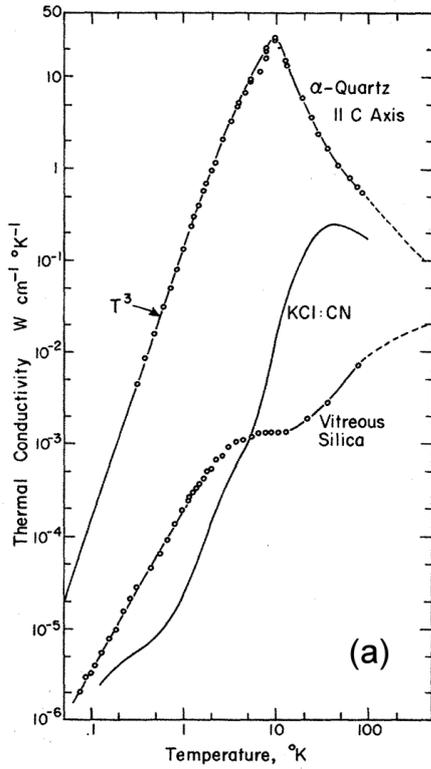


FIG. 1.3 – En (a), mesure de conductibilité thermique $\kappa(T)$ pour la silice et le quartz [3]. On voit que $\kappa(T)$ pour le verre est nettement inférieure à $\kappa(T)$ dans le cristal. On remarque également, pour le verre, la présence d'un plateau entre 1 et 10 K. En (b), universalité du plateau de $\kappa(T)$ pour différents verres [11].

un ajustement de $\kappa(T)$ dans plusieurs verres en faisant intervenir la diffusion Rayleigh $\ell_R^{-1}(\omega) \propto \omega^4$ pour décrire le plateau de $\kappa(T)$. La valeur de $\ell_{tot}(\omega)$ issue de l'ajustement, pour v -SiO₂ et v -GeO₂, est présentée Fig.1.4. Nous voyons bien un changement de régime dans l'atténuation des ondes acoustiques dominantes entre 1 et 10 K. Le libre parcours moyen dominé par le processus de diffusion utilisé pour l'ajustement du plateau, ici la diffusion Rayleigh, chute brutalement jusqu'à 10 K où ℓ est alors de l'ordre de la longueur d'onde λ de la vibration acoustique, valeur proche du critère pour le cross-over de Ioffe-Regel [12] ($\ell = \frac{\lambda}{2}$). Les auteurs font remarquer qu'un processus autre que la diffusion Rayleigh entraînant une rapide décroissance de ℓ avec ω (au moins $\ell \propto \Omega^{-4}$) peut suffire à décrire le plateau de $\kappa(T)$.

ℓ est directement lié à l'atténuation α de l'intensité des ondes acoustiques par: $\ell(\omega, T)^{-1} = \alpha(\omega, T)$. Un tel comportement de $\kappa(T)$ signifie donc la non-propagation des modes dominants dans cette zone de température, nous sommes alors en fin de branche de dispersion

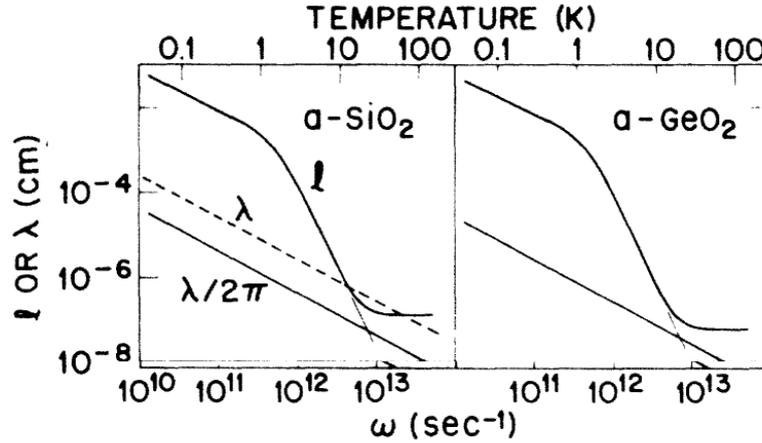


FIG. 1.4 – Libre parcours moyen ℓ des phonons dominants à la température T dans SiO_2 et GeO_2 , calculé à partir de mesures de conductibilité thermique [11].

des modes acoustiques. Les modes de fréquence supérieure à une valeur seuil ν_{co} (fréquence du *crossover*) ne se propagent plus et ne participent donc pas à la conduction de la chaleur, ce qui se traduit par la présence d'un plateau dans le tracé de $\kappa(T)$.

Voilà maintenant présentées les "anomalies thermiques" des verres. Les mesures de $C_p(T)$ montrent la présence dans les verres de modes en excès inexistants dans le cristal. De plus, la présence d'un plateau dans $\kappa(T)$ laisse supposer l'existence d'une diffusion forte des phonons dominants à cette température. Nous allons maintenant montrer quelques résultats expérimentaux, antérieurs à ce travail, sur l'observation directe de l'atténuation des phonons dans les solides.

1.1.3 Atténuation du son

L'atténuation peut être exprimée de plusieurs façons. En diffusion Brillouin on mesure la pleine largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_B$ (FWHM) du pic Brillouin. En ultrasons l'atténuation est généralement mesurée sous la forme du libre parcours moyen d'énergie ℓ où plutôt son inverse $\ell^{-1} = \alpha = 2\pi\Delta\nu_B/v$ où v est la vitesse du son et α l'atténuation spatiale. Nous pouvons également utiliser le frottement interne Q^{-1} , l'inverse du facteur de qualité Q :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta\nu_B}{\nu_B} = \frac{\Gamma}{\Omega} \quad (1.4)$$

avec ν_B la fréquence du phonon, $\Gamma = 2\pi\Delta\nu_B$ et $\Omega = 2\pi\nu_B$.

Ce choix est particulièrement intéressant pour représenter l'évolution en température de l'atténuation à différentes fréquences sur un même graphe. Pour les mêmes raisons

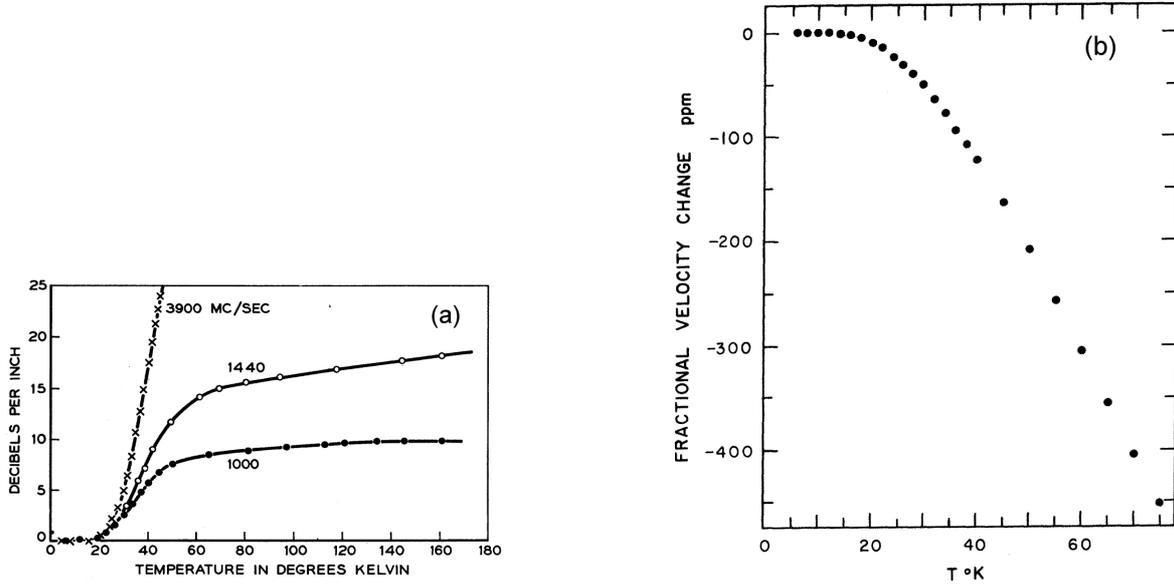


FIG. 1.5 – En (a), dépendance en température de l'atténuation des phonons longitudinaux dans le quartz à différentes fréquences [13]. En (b), $\delta v/v$ pour un phonon transverse de fréquence 35 MHz, dans le Quartz [14].

graphiques, il est plus commode de représenter les faibles variations relatives de vitesse $\delta v/v$ plutôt que la vitesse elle-même :

$$\frac{\delta v}{v}(\omega, T) = \frac{v(\omega, T) - v_0}{v(\omega, T)} \simeq \frac{v(\omega, T) - v_0}{v_0} \quad (1.5)$$

avec v_0 la vitesse du son mesurée à la température la plus basse.

Détaillons maintenant les différents processus responsables de l'atténuation du son dans les cristaux puis dans les verres.

1.1.3.1 Processus responsables de l'atténuation du son dans les cristaux

Dans le cristal le principal processus responsable de l'atténuation des phonons est un processus anharmonique. Ce processus est multiphononique. A basse température, le nombre de phonons présents dans le cristal étant faible ce processus est négligeable. Lorsque la température augmente, le nombre élevé de phonons, ainsi que la diminution du couplage entre les modes dominants et le mode acoustique dont on observe l'atténuation, font que celle-ci présente un phénomène de saturation qui se traduit par une atténuation quasi-constante à haute température. L'atténuation des phonons en fonction de la température se comporte alors comme le montre la Fig.1.5(a) dans le quartz, par exemple, pour 2 fréquences (1 et 1.44 GHz) [13]. Nous pouvons voir que pour les basses températures,

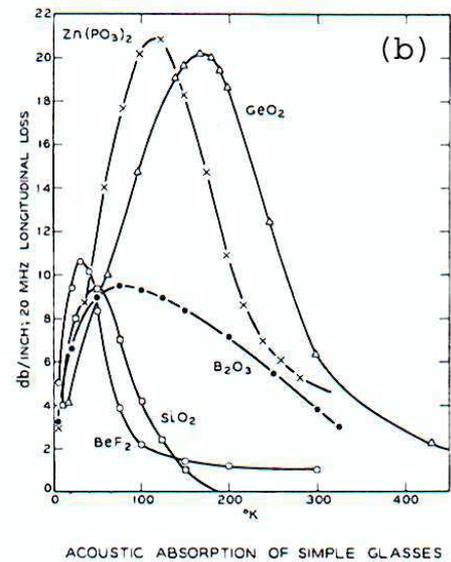
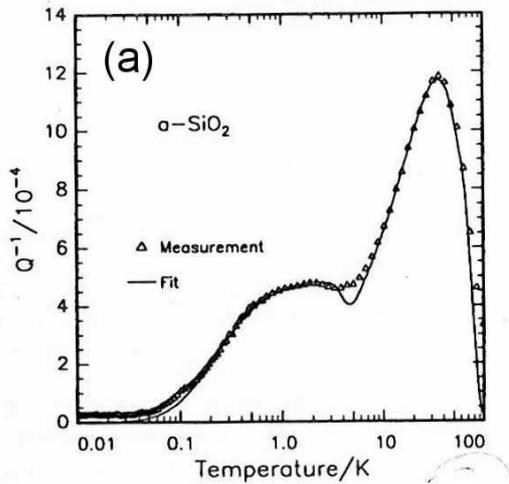


FIG. 1.6 – En (a), mesure du frottement interne dans la silice à 180 KHz entre 0,01 et 100 K [15]. En (b), mesures d'absorption ultrasonore à 20 MHz dans différents verres [16].

l'atténuation est en effet négligeable et qu'en se dirigeant vers les hautes températures, l'atténuation change de régime puis sature lorsque $\omega\tau \ll 1$, ω étant la fréquence du phonon observé et τ un temps caractéristique de retour à l'équilibre de la population de phonons. La saturation annoncée est visible et se présente sous la forme d'un plateau de faible pente. Ces processus anharmoniques entraînent également une variation de la vitesse linéaire avec la température après une variation quasi-nulle à basse température. La Fig.1.5(b) montre un tel comportement dans le quartz à 35 MHz [14].

Dans le verre de même composition que le cristal, l'atténuation est très différente et présente une dépendance en fréquence et en température bien plus complexe.

1.1.3.2 Processus responsables de l'atténuation du son dans les verres

Les ondes sonores et ultrasonores (KHz et MHz)

La Fig.1.6(a) présente une mesure du frottement interne dans la silice pour une fréquence de 180 KHz et des températures comprises entre 0,01 et 100 K [15]. On remarque tout de suite que le comportement général en température de Q^{-1} est bien différent de celui dans le cristal (Fig.1.5(a)). $Q^{-1}(T)$ comprend ici deux régimes: un premier à très basse température (≤ 5 K) où Q^{-1} augmente avec la température puis sature et présente un plateau; un deuxième à plus haute température (≥ 5 K) où Q^{-1} dessine un pic. Ce pic se retrouve dans les mesures d'atténuation à plus haute fréquence mais décalé vers les plus hautes températures. Ce maximum est la signature de la présence de processus relaxa-

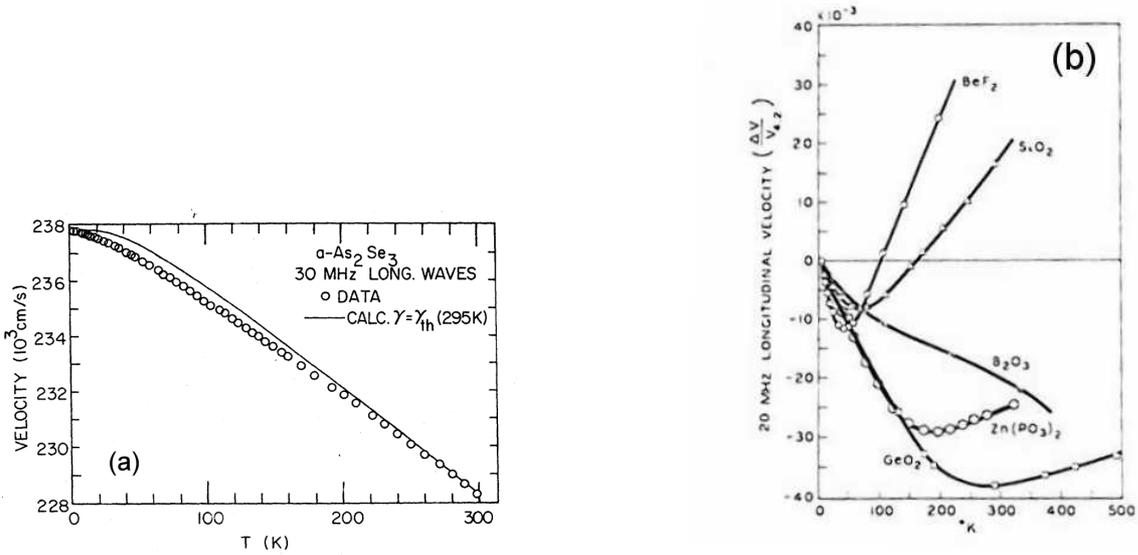


FIG. 1.7 – Dépendance en température de la vitesse de phonons acoustiques longitudinaux. En (a), dans $v\text{-As}_2\text{Se}_3$ à 30 MHz [17]. En (b), dans différents composés vitreux essentiellement composés d'unités structurales tétraédriques, excepté B_2O_3 [16].

tionnels thermiquement activés (TAR). La Fig.1.6(b), montre l'atténuation en fonction de la température d'un phonon de fréquence 20 MHz dans différents composés vitreux. On remarque bien la présence du pic dont la forme et la position diffèrent pour chaque verre.

Le comportement des vitesses trahit lui en général la présence d'anharmonicité dans les verres [17] comme l'illustre bien la comparaison de $v(T)$ dans $v\text{-As}_2\text{Se}_3$ (Fig.1.7(a)) et dans le Quartz (Fig.1.5(b)) par exemple. La Fig.1.7(b) compile le comportement particulier de $v(T)$ dans des verres composés d'unités élémentaires tétraédriques (excepté $v\text{-B}_2\text{O}_3$). On peut y voir, aux basses températures, que dans la majorité des verres la vitesse décroît avec une augmentation de la température (Fig.1.7(a) et $v\text{-B}_2\text{O}_3$ dans la Fig.1.7(b)). Dans les verres formés de tétraèdres, la vitesse décroît, passe par un minimum, puis augmente (Fig.1.7(b)). Ce comportement est baptisé "anomalie tétraédrique".

Les ondes hypersonores (GHz)

Les mesures d'atténuation des phonons aux fréquences hypersoniques sont peu nombreuses, et la dépendance en température est complexe.

La Fig.1.8(a) [18] compile par exemple plusieurs mesures haute résolution de diffusion Brillouin de la lumière dans la silice et nous montre la variation de l'inverse du libre parcours moyen ℓ^{-1} avec la température, entre 0,3 et 1300 K, pour une onde de fréquence

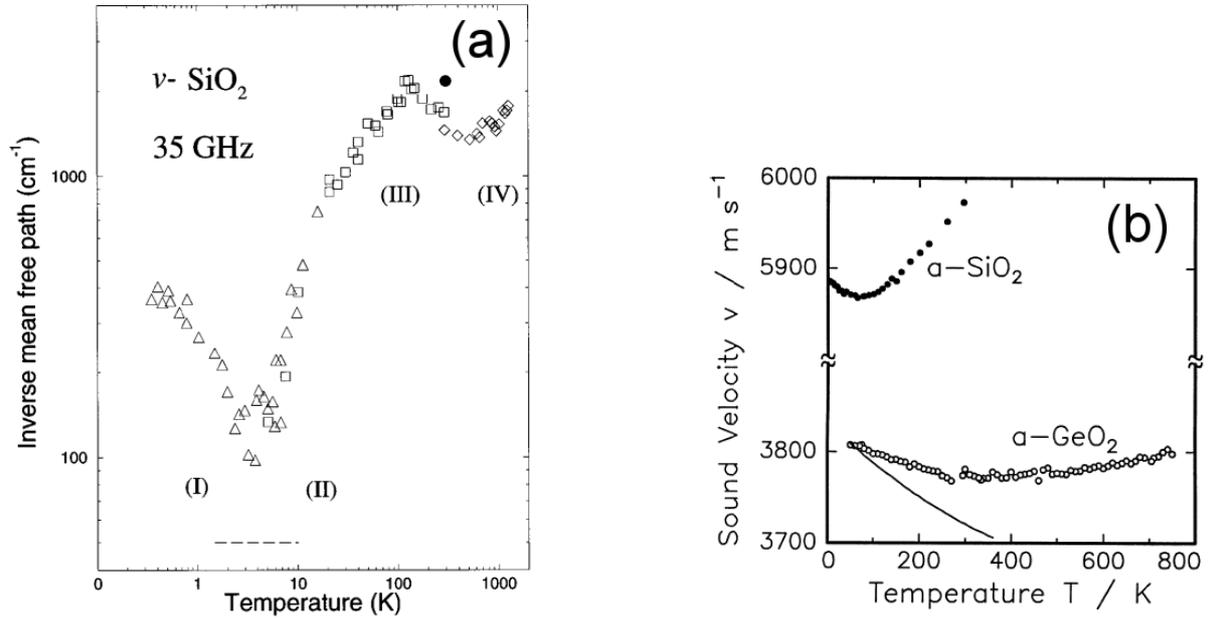


FIG. 1.8 – En (a), inverse du libre parcours moyen en fonction de la température $\ell^{-1}(T)$ dans $v\text{-SiO}_2$ entre 0,3 et 1300 K, pour une fréquence de 35 GHz [18]. On remarque bien la complexité de la dépendance en température de l'atténuation avec quatre régimes distincts (I, II, III et IV). En (b), mesures de vitesse hypersoniques dans $v\text{-SiO}_2$ et $v\text{-GeO}_2$ [19] montrant un comportement comparable à celui observé à plus basses fréquences (Fig.1.7(b)).

35 GHz. Nous pouvons clairement distinguer quatre zones de température (notées de I à IV) où domine successivement tel ou tel processus responsable de l'atténuation de l'onde acoustique.

En ce qui concerne les vitesses sont représentées sur la Fig.1.8(b) [19] des mesures de vitesses dans $v\text{-SiO}_2$ et $v\text{-GeO}_2$ à des fréquences hypersoniques. Nous pouvons constater que la dépendance en température est d'aspect comparable à celle à plus basse fréquence et que "l'anomalie tétraédrique" est toujours visible.

Nous avons présenté le comportement en température de l'atténuation des phonons dans une gamme de fréquences allant des KHz aux dizaines de GHz. Des fréquences plus élevées sont expérimentalement observables (nous y reviendrons plus tard) dans le domaine des THz, fréquences des phonons dominants à la température du plateau de $\kappa(T)$. Nous allons maintenant présenter les résultats concernant la propagation des vibrations acoustiques dans ce domaine de fréquence.

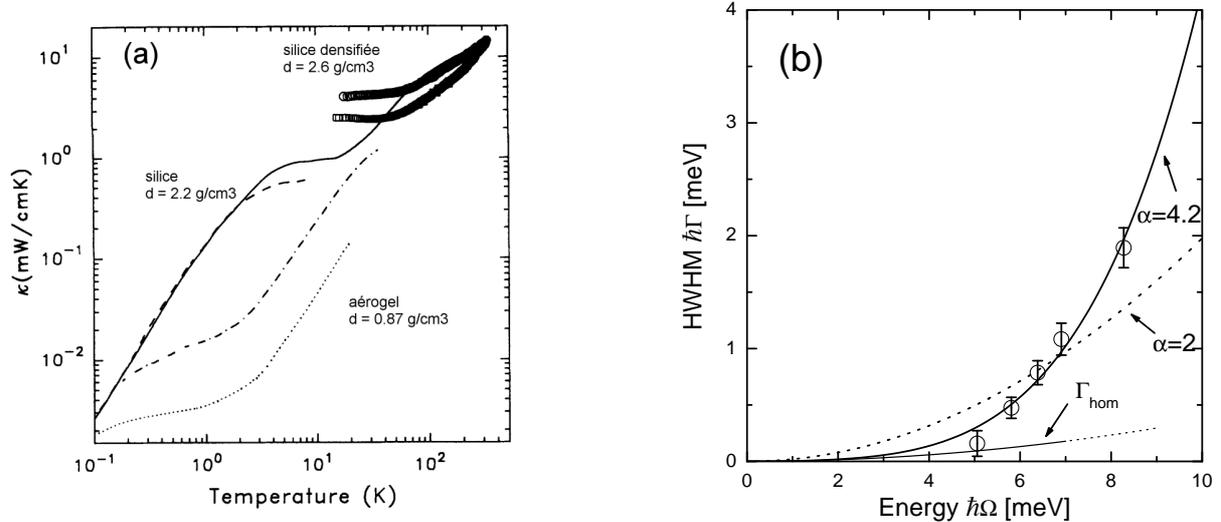


FIG. 1.9 – En (a), évolution du plateau de $\kappa(T)$ avec la densité de SiO_2 [23]. En (b), demi-largeur (HWHM) du pic Brillouin en fonction de la fréquence du phonon dans $d\text{-SiO}_2$ observé par diffusion des rayons-x [24]. La ligne continue est un ajustement des points expérimentaux avec ($\Gamma \propto \Omega^{4.2}$). La ligne $\Gamma_{\text{hom}} \propto \Omega^2$ est l'extrapolation depuis les mesures de diffusion Brillouin (GHz).

Présence d'un Crossover au THz

Dans la littérature on peut trouver différents avis en ce qui concerne le comportement des modes acoustiques de hautes fréquences dans les verres [20, 21]. Certains pensent que les phonons acoustiques continuent de se propager avec une longueur d'onde de l'ordre des distances inter-atomiques [21]. Nous pensons au contraire que les ondes planes ne sont pas une approximation raisonnable pour décrire les modes propres pour des vecteurs d'onde au delà d'un seuil q_{co} de l'ordre du nm^{-1} [20]. De plus, sans l'existence de ce seuil il devient difficile d'expliquer la présence du plateau dans $\kappa(T)$. En 1999 Rat *et al.* utilisant la diffusion inélastique des rayons-x sur un échantillon de silice densifiée mettent en évidence le changement de nature des vibrations acoustiques de fin de branche [22].

La polémique trouve en vérité ses origines dans les possibilités expérimentales limitées dans cette gamme de vecteur d'onde et de fréquence. En fait, les différentes opinions ne pouvaient pas vraiment s'appuyer sur des jeux de mesures couvrant à la fois Ω_{co} et les fréquences immédiatement inférieures. En effet, pour résoudre le problème portant sur la nature des vibrations de fin de branche acoustique, il est nécessaire d'observer précisément Ω_{co} et le q_{co} correspondant ainsi que l'évolution du profil du pic de diffusion inélastique pour les fréquences inférieures à Ω_{co} .

Il est encore actuellement impossible de mesurer les phonons acoustiques en dessous de $Q < 1 \text{ nm}^{-1}$. Cela ne pouvait donc être fait sur la silice. Pour $v\text{-SiO}_2$, le plateau à 10

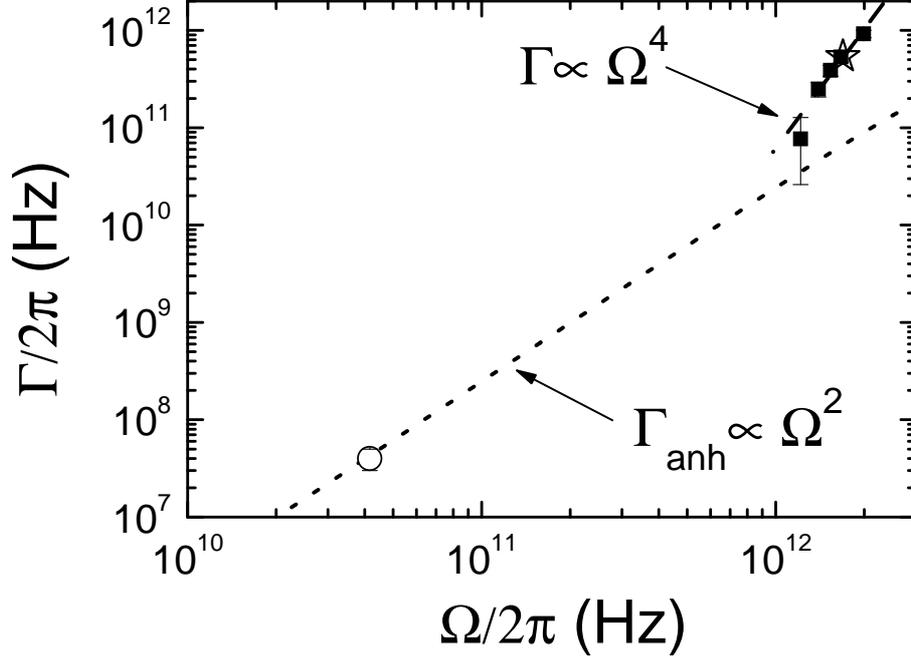


FIG. 1.10 – *Dépendance en fréquence de la largeur du phonon $\Gamma/2\pi$ dans $d\text{-SiO}_2$ à 573 K. Le cercle creux est obtenu par une mesure de diffusion Brillouin de la lumière. Les carrés noirs représentent les mesures de diffusion inélastique des rayons-x. La ligne pointillée en Ω^2 représente la contribution anharmonique à l'atténuation. L'étoile à haute fréquence représente Ω_{co} .*

K suggère que $\hbar\Omega_{co} \approx 4$ meV (ou $\Omega_{co}/2\pi \approx 1$ THz), et $q_{co} \approx 1$ nm⁻¹ pour les phonons longitudinaux acoustiques de vitesse 5900 m/s. Ces valeurs de Ω_{co} et q_{co} sont trop faibles pour être observées, c'est pourquoi les mesures ont été faites sur la silice densifiée $d\text{-SiO}_2$. En effet, la Fig.1.9(a) [23] montre des mesures de $\kappa(T)$ dans un aérogel de silice (densité $d = 0,87$ g/cm³), dans $v\text{-SiO}_2$ ($d = 2,2$ g/cm³) et la silice densifiée $d\text{-SiO}_2$ ($d = 2,6$ g/cm³). On remarque que le plateau de $\kappa(T)$ dans $d\text{-SiO}_2$ se situe aux environs de 20 K contre 10 K pour $v\text{-SiO}_2$. On attend alors: $\Omega_{co}/2\pi \approx 2$ THz et $q_{co} \approx 2$ nm⁻¹. La zone de fréquence importante en dessous et au niveau du crossover devient alors accessible pour ce verre.

Rufflé et al. [24] effectuent alors des mesures détaillées de diffusion de rayons-x sur $d\text{-SiO}_2$ en dessous de Ω_{co} . La Fig.1.9(b) présente la demi-largeur (HWHM) du pic de diffusion inélastique de rayons-x en fonction de l'énergie du phonon. Elle fait bien ressortir la dépendance en fréquence de HWHM qui augmente très rapidement avec la fréquence. Celle-ci est en puissance supérieure à quatre. De plus, on voit bien la largeur s'écarter de l'extrapolation en Ω^2 faite à partir des mesures de diffusion Brillouin de la lumière, fréquences pour lesquelles l'anharmonicité domine l'atténuation. Pour une meilleure compréhension, une représentation sur une plus large gamme de fréquence de la dépendance

en fréquence de l'atténuation $\Gamma(\Omega)$ permet de mieux séparer les différents régimes d'atténuation. La Fig.1.10 compile une mesure de diffusion Brillouin de la lumière (cercle), ainsi que les mesures de diffusion inélastique des rayons-x. Cette figure représente la largeur $\Gamma/2\pi$ en fonction de la fréquence $\Omega/2\pi$ du phonon dans $d\text{-SiO}_2$ à 573 K. On voit bien que l'extrapolation en pointillés jusqu'au dessus du THz de l'effet des processus anharmoniques ($\Gamma_{anh} \propto \Omega^2$), principalement responsables de l'atténuation des hypersons, ne peut rendre compte de l'élargissement des phonons de fin de branche qui subissent une diffusion forte ($\Gamma \propto \Omega^4$).

Les ondes planes acoustiques, qui se propagent aux faibles valeurs de Q , subissent donc de la diffusion forte au dessus d'un seuil. Nous avons également pu constater que l'atténuation des vibrations acoustiques dans les verres se comporte bien différemment de l'atténuation dans le cristal. Différentes approches théoriques tentent de décrire la dynamique des verres et de rendre compte de leurs propriétés thermiques. Nous allons maintenant aborder la présentation de ces modèles.

1.2 Aspects théoriques

L'atténuation de l'onde acoustique peut donc dépendre de plusieurs phénomènes (anharmonicités, relaxations ...) ayant une contribution plus ou moins forte selon la température ou la fréquence considérée. Suivant la règle de Matthiessen [1], nous prendrons comme valeur de l'atténuation totale la somme des atténuations dues à chacun des processus indépendants : $Q^{-1} = \sum_i Q_i^{-1}$.

Dans la Fig.1.11 [25] par exemple, Q^{-1} pour une fréquence de 35 GHz dans la silice est décomposé suivant la somme de 3 processus : $Q^{-1} = Q_{TLS}^{-1} + Q_{rel}^{-1} + Q_{anh}^{-1}$. Les lignes discontinues représentent l'estimation de ces divers processus à prendre en compte, et l'on peut clairement distinguer que suivant la zone de température où l'on observe l'atténuation, le poids relatif de chaque processus varie. Le modèle des systèmes à deux niveaux (Two Level Systems - TLS) décrit correctement les propriétés thermiques des verres en dessous de 1 K et le modèle des relaxations thermiquement activées (Thermally Activated Relaxation - TAR) permet, lui, de décrire l'atténuation du son aux basses fréquences et aux températures intermédiaires. Ces deux modèles sont compris dans le Soft Potential Model (SPM). La prise en compte des processus anharmoniques (non compris dans le SPM) est également nécessaire pour rendre compte de la totalité de l'absorption du son aux fréquences hypersoniques dans $v\text{-SiO}_2$.

Résumons dans un premiers temps le modèle des TLS.

1.2.1 *Systèmes quantiques à deux niveaux - TLS*

En dessous de 1 K, le comportement des propriétés thermiques (dépendance en T^1 de la chaleur spécifique et en T^2 de la conductibilité thermique), ainsi que l'atténuation

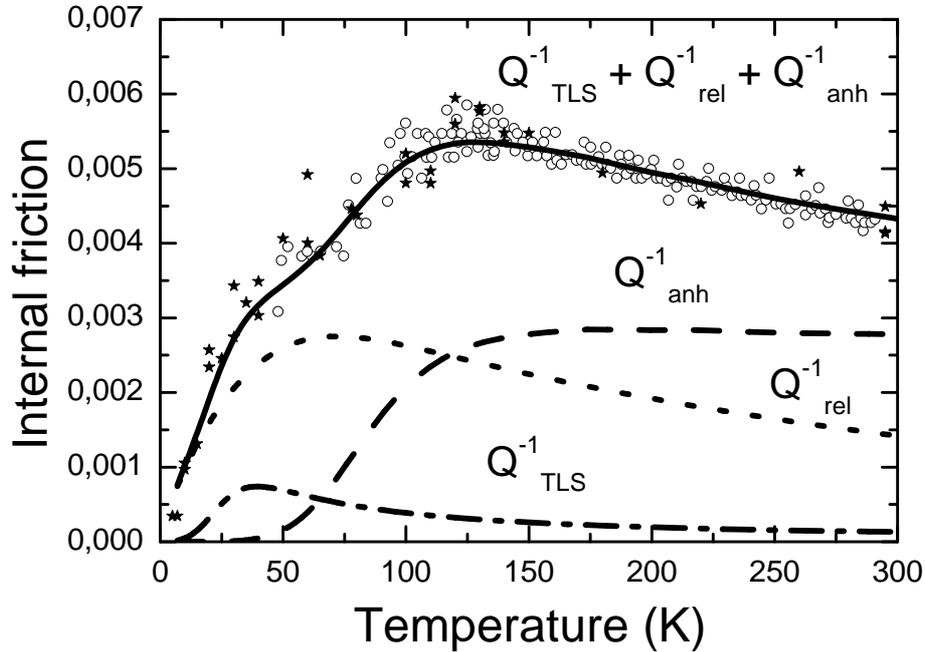


FIG. 1.11 – Mesures de Q^{-1} dans $v\text{-SiO}_2$ à 35 GHz [27, 28]. Les lignes discontinues représentent l'estimation de chaque processus intervenant dans Q^{-1} . Q_{TLS}^{-1} la part provenant de l'interaction du phonon avec les TLS, Q_{rel}^{-1} la part provenant de l'interaction du phonon avec les relaxations activées thermiquement, Q_{anh}^{-1} la part provenant des processus anharmoniques [25].

des ondes sonores sont bien expliqués par le modèle des TLS introduit historiquement en 1972 par Phillips [29] ainsi que Anderson, Halperin et Varma [30]. Dans un verre, les distributions en angles et en longueurs de liaison autorisent des réorganisations atomiques. Un certain nombre d'atomes ou groupes d'atomes peuvent prendre 2 positions d'équilibre à peu près équivalentes. Ceci peut être représenté par une particule dans un double puits de potentiel asymétrique séparés par une barrière d'énergie V , comme représenté Fig.1.12. A très basse température, lorsque le passage de la barrière n'est pas possible par activation thermique, certains atomes peuvent passer d'un puits à l'autre par effet tunnel. On appelle Δ l'asymétrie, et Δ_0 l'énergie de couplage. L'énergie totale du système est donnée par $E = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2}$. Les systèmes qui contribuent à la chaleur spécifique à très basse température sont ceux pour lesquels Δ_0 est de l'ordre de $k_B T$, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température. A cause de la structure désordonnée, on observe une très large distribution de Δ , Δ_0 et V . Il en découle que la densité $n(E)$ est une constante et le nombre de systèmes dont l'énergie E est inférieure à $k_B T$ est proportionnel à T . Une densité de TLS quasi constante entraîne un excès de $C_p \propto T$ tandis que la diffusion des phonons par les TLS donne un bon accord avec la conductivité thermique, le régime basse

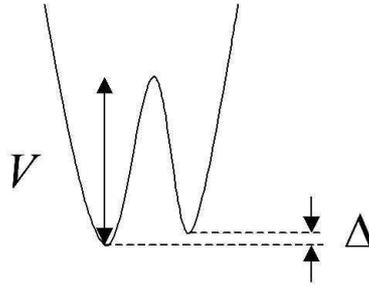


FIG. 1.12 – Double puits de potentiel asymétrique caractérisé par une hauteur de barrière V et une asymétrie Δ .

température de l'absorption ultrasonique et les expériences de dispersion.

Mais, au dessus de 1 K les propriétés des verres s'écartent des prédictions du modèle des TLS. En effet, le plateau de la conductivité thermique ne s'explique pas avec une densité constante de TLS [31, 32], ni l'excès supplémentaire de C_p par rapport à Debye. De plus, Les modes en excès correspondants semblent essentiellement être harmoniques (diffusion inélastique, IR absorption), ce dont les TLS ne peuvent rendre compte.

A plus haute température jusqu'à au moins 100 K, le modèle du double puits rend compte de l'atténuation observée mais l'interaction dominante n'est plus de type quantique mais de type classique. On parle de relaxation structurale. Ces atomes ou groupes d'atomes passent d'une configuration à une autre en passant la barrière d'énergie par activation thermique. Ceci est décrit par le modèle des relaxations thermiquement activées.

1.2.2 Les relaxations activées thermiquement - TAR

Le modèle étendu des TLS vers les hautes barrières décrit l'augmentation soudaine de l'absorption ($> 4K$) par le début d'un processus de relaxation classique.

Les études ultrasoniques ont permis de déterminer les ordres de grandeur des énergies d'activation moyennes E_a des processus relaxationnels qui interviennent le plus fréquemment dans les verres. Si l'on admet une relaxation de type Arrhénius entre temps de relaxation moyen et énergie d'activation, on peut calculer pour une fréquence fixée la température pour laquelle le processus est dominant ($\omega\tau \approx 1$). Les calculs montrent que pour les hypersons, seuls des mécanismes de relaxation mettant en jeu des distorsions de réseau peuvent être efficaces pour des températures inférieures à T_g . A ces températures, le fluage visqueux est complètement découplé des propriétés viscoélastiques de tous les verres aux fréquences hypersoniques.

Les entités structurales modélisées par les doubles puits, ces "défauts" dont l'origine microscopique n'est pas vraiment connue, peuvent relaxer lorsque l'énergie d'activation (la température) est suffisante. C'est à dire que la barrière V entre les deux puits (Fig.1.12) est franchie. Le désordre implique que l'environnement proche de chaque "défaut" soit

différent et les énergies V et Δ ont donc une distribution $P(\Delta, V)$ très large. Avec une bonne approximation, cela conduit à un frottement interne donné par :

$$Q_{rel}^{-1} = \frac{\gamma^2}{\rho v^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} P(\Delta, V) \frac{1}{k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} d\Delta dV. \quad (1.6)$$

où γ est le potentiel de déformation (approximé par une constante).

De même, suivant une transformée de Kramers-Kronig, on peut écrire la variation relative de vitesse associée :

$$(\delta v/v)_{rel} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\rho v^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} P(\Delta, V) \frac{1}{k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2} d\Delta dV. \quad (1.7)$$

τ représente le temps caractéristique de passage d'un puits de potentiel à l'autre. Pour un processus thermiquement activé, il est décrit par une loi d'Arrhenius [27]:

$$\tau = \tau_0 e^{V/k_B T} \operatorname{sech}\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \quad (1.8)$$

avec τ_0 le temps de relaxation le plus court correspondant à la vibration du défaut à l'intérieur d'un puits de potentiel et V la barrière de potentiel.

Ce qui est réellement déterminant dans l'utilisation de ces expressions, c'est le choix fait pour la distribution des barrières et leur asymétrie $P(\Delta, V)$. Nous reviendrons sur nos choix en ce domaine le moment voulu.

Ce modèle des TAR ainsi que le modèle des TLS sont compris dans un modèle plus général que nous allons maintenant aborder, le modèle des potentiels mous (SPM).

1.2.3 *Le modèle des potentiels mous - SPM*

Une possibilité pour expliquer les propriétés thermiques des verres entre 1 et 10 K consiste à étendre le modèle des TLS de manière à expliquer entièrement les anomalies thermiques. Certains ont essayé de résoudre le problème fondamental à plusieurs corps des interactions entre TLS, alors que d'autres utilisent une description phénoménologique avec un potentiel unique. Les premiers pas dans ce sens sont effectués par Karpov et Parshin [33, 34] ainsi que Yu et Freeman [35].

L'approche du modèle phénoménologique des potentiels mous consiste à supposer que la dynamique basse fréquence des verres est caractérisée par la présence d'excitations fortement localisées qui coexistent et interagissent avec les phonons de Debye (délocalisés). Les phonons de type Debye restent bien définis tandis que des états vibrationnels en excès de nature différente coexistent avec eux, d'où l'excès dans C_v et $g(\omega)$ (Fig.1.1(a) et Fig.1.2(a)).

Le SPM décrit le modèle des TLS, les modes mous en excès et le comportement relaxant à basse température par un potentiel anharmonique mou avec des paramètres variants localement (équation 1.9).

L'existence de modes localisés implique donc de prendre en compte une distribution de potentiels mous anharmoniques locaux. Pour décrire l'ensemble des situations, un potentiel avec des termes en x^3 et x^4 , en plus du terme usuel en x^2 , est utilisé. Le potentiel pour un mode s'écrit alors :

$$V(x) = \varepsilon[\eta(\frac{x}{a})^2 + \xi(\frac{x}{a})^3 + (\frac{x}{a})^4] \quad (1.9)$$

avec ε de l'ordre de l'énergie de liaison entre atomes, x le déplacement de l'atome dont l'amplitude est la plus importante du mode et a de l'ordre des distances interatomiques. η et ξ sont des quantités qui fluctuent à cause du désordre structural. Selon leur valeur, le modèle décrit aussi bien le régime quantique et classique des TLS, que les oscillateurs quasi-harmoniques du pic Boson. Il faut noter que dans le domaine d'énergie des TLS le modèle n'apporte rien de nouveau. L'idée importante est que le même mécanisme (potentiel) conduit à la présence des modes quasi-harmoniques en excès (HO) qui interagissent avec les phonons comme le font les TLS, de manière résonnante ou non (relaxation). La Fig.1.13 présente l'allure des niveaux d'énergie dans le potentiel mou suivant les valeurs de η et de ξ . On voit bien que le SPM entraîne l'existence de deux sortes d'objets, des modes quasi-harmoniques (e)(f) ainsi que des doubles puits de potentiel (a)(b)(c)(d).

L'origine microscopique de ces modes n'est pas bien connue. Pour la silice, ces différents modes pourraient être, en fin de compte, différents régimes d'un même mouvement atomique. Buchenau et *al.* proposent il y a une vingtaine d'années de chercher l'origine de ces modes dans la rotation des tétraèdres constituant la silice [4, 8, 37]. Ils montrent aussi l'existence d'un très fort couplage entre les tétraèdres. Les autres modes peuvent aussi être décrits en terme de rotations couplées de tétraèdres, que ce soit les TLS [38] ou les modes du pic boson [9].

Ces modes propres aux milieux non-cristallins doivent leur présence aux degrés de liberté induits par le désordre structural (large distribution des angles et liaisons). Ainsi, une rotation entre tétraèdres est accompagnée d'une déformation de ces derniers [39]. Si la description de ces modes dans la silice semble progresser, l'origine microscopique des modes mous dans les verres composés d'entités structurales différentes reste à élucider.

Le SPM consacré à la description de propriétés physiques propres aux verres ne décrit pas d'éventuels processus anharmoniques entre phonons. L'existence de tels processus dans les verres est soupçonnée depuis des années [40, 41]. Abordons maintenant les modèles décrivant la physique de ces processus anharmoniques.

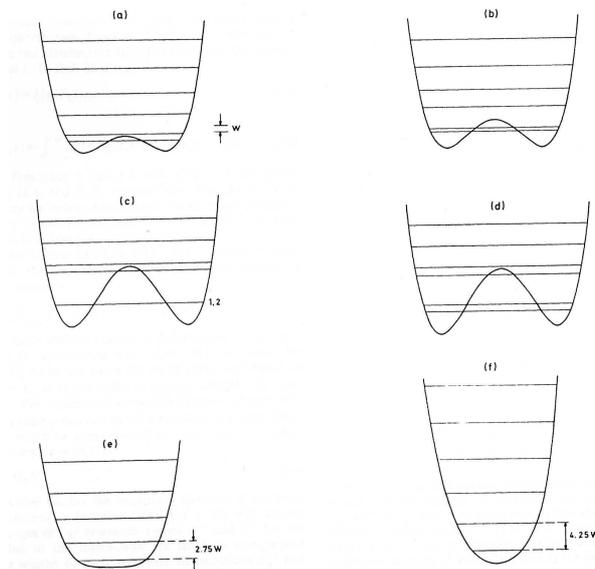


FIG. 1.13 – Les niveaux d'énergie dans le potentiel mou pour différentes valeurs de η et ξ , tiré de [36]. On voit bien que le potentiel peut soit prendre la forme d'un double puits et décrire les TLS, soit prendre une forme décrivant un oscillateur quasi-harmonique et décrire les modes du pic boson.

1.2.4 Processus anharmoniques

La plupart des processus propres aux verres sont décrits par le modèle des potentiels mous. Les processus thermiquement activés que sont les relaxations dues au couplage de l'onde acoustique avec des réarrangements structuraux locaux, ou les différents couplages de nature quantique avec les TLS (résonances et relaxations), ne comprennent cependant pas toutes les origines possibles de l'atténuation de l'onde acoustique. Effectivement, on peut supposer que les processus responsables de l'atténuation des phonons dans le cristal doivent exister également dans les verres. En 1981, Vacher et al. [40] font une tentative pour expliquer la différence entre les mesures d'atténuation des ultrasons et des hypersons pour les hautes températures. Ils introduisent des processus anharmoniques avec les phonons thermiques responsables de l'atténuation du son dans le cristal (ℓ_{anh}^{-1}) pour expliquer cette différence, ce qui s'avère insuffisant. Pour obtenir une description complète de la physique des verres, il faut également tenir compte des processus anharmoniques où interviennent des modes spécifiques aux verres [25, 26].

La théorie développée par Akhieser [42] décrit les processus anharmoniques présents dans le cristal pour les hautes températures ($\omega\tau \ll 1$), c'est à dire lorsque le libre parcours moyen du phonon est petit devant la longueur d'onde sonore. Cette dernière est traitée macroscopiquement. La contrainte associée à l'onde perturbe le système des

phonons thermiques qui tend à revenir à l'équilibre par suite des collisions entre phonons thermiques. C'est un processus relaxationnel. Le temps caractéristique de retour à l'équilibre τ_{th} est le temps de vie des phonons thermiques, de l'ordre de 10^{-12} s. Bömmel et Dransfeld [43] ont ensuite complété cette théorie pour inclure le cas où $\omega\tau > 1$. Le frottement interne pour un processus anharmonique est alors donné par [25]:

$$Q_{anh}^{-1} = A \frac{\omega\tau_{th}}{1 + \omega^2\tau_{th}^2} \quad (1.10)$$

et la variation de vitesse relative:

$$\frac{\delta v}{v} = -\frac{A}{2} \frac{1}{1 + \omega^2\tau_{th}^2} \quad (1.11)$$

avec $A = \frac{C_v\gamma^2Tv}{2\rho v_D^3}$, où γ^2 est l'écart quadratique moyen des paramètres de Grüneisen des modes de vibration, T la température, C_v la chaleur spécifique, ρ la masse volumique, v_D la vitesse de Debye et v la vitesse du son mesurée. Les interactions que cette théorie prend en compte sont les processus Umklapp responsables de l'atténuation des ondes sonores dans le cristal. Tant que $\omega\tau_{th} \ll 1$ on utilisera $Q_{anh}^{-1} = A\omega\tau_{th}$ et les variation des vitesses deviennent $\frac{\delta v}{v}_{anh} = -\frac{A}{2}$. C'est à dire que pour des températures suffisamment hautes la variation des vitesses est proportionnelle à T et $Q_{anh}^{-1} \propto \omega$ ($\Gamma \propto \Omega^2$).

Nous venons de présenter le modèle SPM ainsi que le modèle décrivant les processus anharmoniques. Ces différents processus physiques peuvent décrire l'atténuation du son depuis les très basses températures jusqu'à T_g dans une gamme de fréquences allant des basses fréquences aux centaines de GHz. Un point commun à tous ces différents processus est qu'ils prédisent un comportement de l'atténuation en Ω^α avec α compris entre 0 et 2 suivant le régime de température et fréquence concerné. En aucun cas ils ne peuvent expliquer les observations expérimentales dans le domaine du THz. Quelle est alors l'origine physique des processus responsables de l'atténuation dans cette gamme de fréquence qui mène à Ω_{co} ?

1.2.5 Processus à l'origine du crossover ?

On voit bien sur la Fig.1.4 qu'en fin de branche acoustique, dans la gamme de fréquence du THz il doit y avoir un changement de nature des vibrations acoustiques. La fréquence à laquelle intervient ce changement est appelée Ω_{co} (*co* pour crossover). Quel processus physique est à l'origine de cette diffusion forte?

Zeller et *al.* en 1971 [3] ainsi que, comme on l'a vu, Graebner et *al.* en 1986 [11] ont supposé que la diffusion Rayleigh par le désordre pouvait être suffisante pour provoquer le crossover. En effet, la diffusion Rayleigh entraîne un élargissement inhomogène avec $\Gamma = A\Omega^4$. Ainsi, Graebner et *al.* ajustent les mesures de κ en utilisant $\ell(\omega) = (\ell_0^{-1} + \ell_{res}^{-1} + \ell_{rel}^{-1} + \ell_R^{-1})^{-1}$, avec ℓ_0^{-1} une atténuation indépendante de la température introduite par Kittel [10], ℓ_{res}^{-1} la part de l'atténuation provenant de la résonance de l'onde acoustique

avec les TLS, ℓ_{rel}^{-1} , la part de l'atténuation provenant de la relaxation des TLS et ℓ_R^{-1} provenant d'une diffusion suivant la loi de Rayleigh $\ell \propto \Omega^4$. Avec une dépendance en puissance 4, la limite $\Gamma = \Omega$ est rapidement atteinte. La limite correspond bien avec Ω_{co} . Mais la diffusion Rayleigh, semble être en réalité trop faible d'un ou deux ordres de grandeur dans les verres pour expliquer le plateau dans la conductivité thermique [11, 44].

Par contre, nous avons vu qu'aux mêmes fréquences, les excitations optiques forment le pic boson. En 1992, Buchenau et *al.* [45] attribuent une origine dynamique au crossover et ajuste le comportement de κ dans v -SiO₂ pour $T < 40$ K en utilisant $\ell_{res,vib}^{-1}$ la part de l'atténuation provenant du couplage résonnant entre les modes en excès dus au désordre et l'onde acoustique pour les fréquences subissant le crossover.

$$\ell_{res,vib}^{-1} = \frac{\pi}{6\sqrt{2}} \frac{C\omega}{v} \left(\frac{\hbar\omega}{W}\right)^3 \propto \omega^4 \quad (1.12)$$

avec v la vitesse, W une énergie caractéristique reliée à la température T_{min} du minimum de $C_p(T)/T^3$ ($W \approx 2kT_{min}$), C une constante de couplage. Le même modèle permet également de reproduire le plateau de $\kappa(T)$ dans d'autres verres [46].

Selon cette approche, les modes acoustiques s'hybrident avec les modes mous optiques du pic boson. Ceci provoque le crossover, auquel cas nous nous attendons à trouver approximativement $\Omega_{co} \equiv \Omega_{BP}$ (ou un autre lien de couplage). La Fig.1.14 [47] met en relation la fréquence Ω_B du pic boson et la fréquence $\Omega_d \simeq \Omega_{co}$ du crossover de Ioffe-Regel (défini pour $\Gamma \equiv \Omega_{co}/\pi$ [12]), calculé d'après le modèle SPM pour une série de verres. Ω_B est tiré de mesures expérimentales alors que Ω_{co} est obtenu en utilisant l'expression issue de la relation 1.12: $\hbar\omega_{co} = 0,75WC^{-1/3}$. La ligne discontinue représente un ajustement qui montre le rapport de proportionnalité ($\omega_B = 1,53\omega_{co}$) entre la fréquence du pic boson et la fréquence du crossover de Ioffe-Regel.

La récente mise en relation entre les mesures d'atténuation de phonons dans la gamme de fréquence du crossover et les modes du pic boson de la silice densifiée [24], vont également dans le sens d'un couplage résonnant entre l'onde acoustique et les modes du pic boson.

1.2.6 Discussion sur la définition de phonon

A ce stade de la discussion où ont été introduits l'existence de modes supplémentaires ainsi que le problème de la propagation des vibrations acoustiques de fin de branche, il semble important de se pencher quelques instants sur le vocabulaire employé dans la présentation de notre étude. Effectivement, un "phonon" est défini comme étant l'énergie d'un mode propre de vibration de la matrice cristalline, cette énergie est répartie sur tout le cristal et reste localisée dans l'espace réciproque [49]. Ces ondes planes, par suite de la périodicité du milieu, sont bien définies.

Dans les verres, l'absence de périodicité entraîne que les modes normaux ne sont plus des ondes planes. Bien sur il est encore possible de décomposer le mouvement des

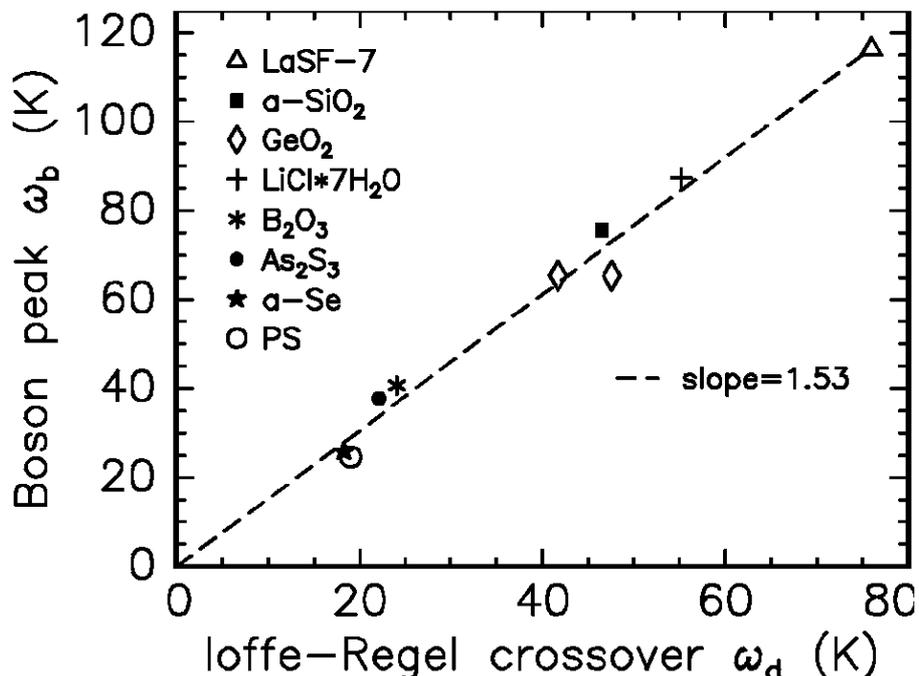


FIG. 1.14 – Position du pic boson ω_B en fonction de la fréquence du crossover de Ioffe-Regel ω_d pour des verres de différente nature [47]. La ligne discontinue représente un ajustement par une droite de pente 1,53.

atomes en ondes planes, elles-même composées de plusieurs modes normaux. Dans la limite des grandes longueurs d'ondes, où la matière vitreuse est vue par l'onde acoustique comme un continuum, on peut considérer cette dernière comme une onde quasi-plane légèrement amortie dans l'espace ou le temps, et propagative [50]. Mais dès lors que l'on s'écarte de cette limite, qui elle-même déjà du point de vue théorique est un abus de langage, l'emploi du terme de "phonon" perd tout son sens. La matrice vitreuse offre un éventail de vibrations qui lui sont propres. Il en découle qu'une description rigoureuse de la structure dynamique des verres devrait passer nécessairement par l'utilisation d'un vocabulaire rattaché aux types de vibrations qui sont les objets vrais des verres. De ce fait, Fabian et Allen [51] proposent une nomenclature propre à la description des types de vibrations existant dans les verres. Un mode propre de la matrice vitreuse est alors appelé "vibron", celui-ci peut-être localisé ou non. Un vibron localisé porte alors le nom de "locon" et un vibron délocalisé "extendon". Un extendon que l'on peut caractériser par une longueur d'onde, un vecteur d'onde et une vitesse est baptisé "propagon" sinon celui-ci est un "diffuson".

Dans la mesure où il est encore possible de parler de phonons dans le cadre d'expériences de diffusion de la lumière, nous utiliserons le termes de "phonon" pour désigner

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
<i>SiO₂</i>	Li₂O	<i>Al₂O₃</i>
GeO₂	<i>Na₂O</i>	<i>PbO</i>
B₂O₃	<i>K₂O</i>	<i>ZnO</i>
<i>P₂O₅</i>	<i>CaO</i>	<i>CdO</i>
<i>As₂O₃</i>	<i>BaO</i>	<i>TiO₂</i>
<i>As₂O₅</i>		
<i>V₂O₅</i>		

TAB. 1.1 – *Classification des oxydes d’après Zachariasen [52]. En gras sont représentés les composés présents dans les verres étudiés au cours de ce travail.*

une vibration acoustique propagative de notre exposé tout en émettant des réserves de plus en plus fortes lorsque le domaine d’étude se dirigera vers les hautes valeurs de q .

Maintenant que nous avons posé les problèmes auxquels nous souhaitons apporter une contribution, c’est à dire l’origine de l’atténuation des phonons acoustiques et celle du crossover dans les verres, il nous faut choisir des verres susceptibles d’apporter de nouveaux éléments de réponse.

1.3 Généralités sur les verres étudiés

Le choix d’échantillons nous permettant au mieux de répondre aux questions que nous nous posons est un choix difficile comportant une part d’intuition. Certains se sont imposés d’eux mêmes, alors que les autres choix reposent plus sur des espoirs après lecture de leurs propriétés déjà étudiées. Avant de présenter les lauréats, nous proposons de faire un rapide rappel de la nomenclature ainsi que de la classification de Zachariasen se rapportant aux constituants des verres d’oxydes.

1.3.1 Rappels sur la classification de Zachariasen des verres

De nombreuses tentatives ont été faites pour expliquer la formation ou la non formation des verres. En 1932 Zachariasen [52] par un raisonnement empirique a établi un ensemble de règles qui ont eu un retentissement considérable sur la recherche verrière. D’après lui, la différence entre verre et cristal se trouve au niveau de l’agencement des unités constitutives. Agencement qui doit obéir aux règles suivantes:

- aucun O ne doit être lié à plus de deux cations A.
- le nombre d’O entourant A doit être petit (3 ou 4).
- les polyèdres constitutifs ne doivent avoir que des sommets en commun.
- au minimum trois sommets de chaque polyèdre doivent être mis en commun.

L'usage consacre le terme d'*oxyde formateur de réseau* pour un oxyde qui fait partie du réseau vitreux et d'*oxyde modificateur de réseau* pour un oxyde qui n'en fait pas directement partie. Certains oxydes peuvent fonctionner suivant les compositions dans lesquelles ils entrent soit comme formateurs, soit comme modificateurs, ils portent alors le nom d'*oxydes intermédiaires*. Le tableau 1.1 donne la classification des principaux oxydes [53]. Suivant cette classification, bien que celle-ci souffre de nombreuses exceptions, et soucieux d'étudier des verres de composition simple autres que $v\text{-SiO}_2$ et dont l'étude de la structure est déjà bien avancée, notre choix s'est porté sur les verres d'oxyde de Bore ($v\text{-B}_2\text{O}_3$) et d'oxyde de Germanium ($v\text{-GeO}_2$). L'étude de ces deux formateurs de réseau d'arrangement différent, unités constitutives triangulaires pour $v\text{-B}_2\text{O}_3$ et tétraédriques pour $v\text{-GeO}_2$, devrait nous permettre de tirer des conclusions quand au lien propriétés/structure/composition. Un troisième composé, excellent pour l'étude du comportement des phonons de fin de branche acoustique a pris, par la suite, une place importante dans notre travail : $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, un borate enrichi d'un modificateur de réseau (Li_2O).

Tout au long de notre étude nous nous devons de connaître au mieux la structure de l'échantillon sur lequel s'effectuent les mesures. La connaissance de la composition stoechiométrique ne suffit pas, il est nécessaire de connaître également l'histoire thermique des échantillons. Autrement dit de connaître la *température fictive* T_f de ces derniers.

Il a été montré par le passé, sur des verres de composition complexe (composés majoritairement de SiO_2 , B_2O_3 et BaO), l'importance de l'histoire thermique de l'échantillon sur la vitesse et l'atténuation d'ondes hypersoniques à des températures sub-Tg. En effet, Vacher et *al.* [54] ont mesuré dans ces verres stabilisés à différentes températures couvrant l'intervalle de transition vitreuse une variation de l'atténuation de près de 50%.

1.3.2 *Notion de température fictive*

Lors de la solidification d'un liquide sous forme de verre, les propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, dilatation,... présentent une variation importante dans une zone étroite de température correspondant à des viscosités voisines de 10^{12}Pa.s . La viscosité croît fortement sans toutefois présenter de discontinuité quand la température décroît. L'étude des propriétés au voisinage de la température de transition vitreuse et en particulier l'étude cinétique des propriétés physiques en fonction de la température dans cette zone conduit à admettre une description relaxationnelle de cette transition: à une température donnée le liquide évolue vers la configuration moléculaire la plus stable à cette température; d'autre part la vitesse de réarrangement structural diminue rapidement avec la température. Quand elle est de l'ordre de grandeur des vitesses de variation des contraintes extérieures imposées, (par exemple vitesse de refroidissement) le liquide commence à se "figer" et on observe à T_g un changement de pente de la courbe représentant les propriétés physiques en fonction de la température. On peut admettre que le milieu est hors équilibre et possède une configuration qui est celle de l'équilibre pour une température supérieure à la température à laquelle il se trouve. Quand la vitesse de

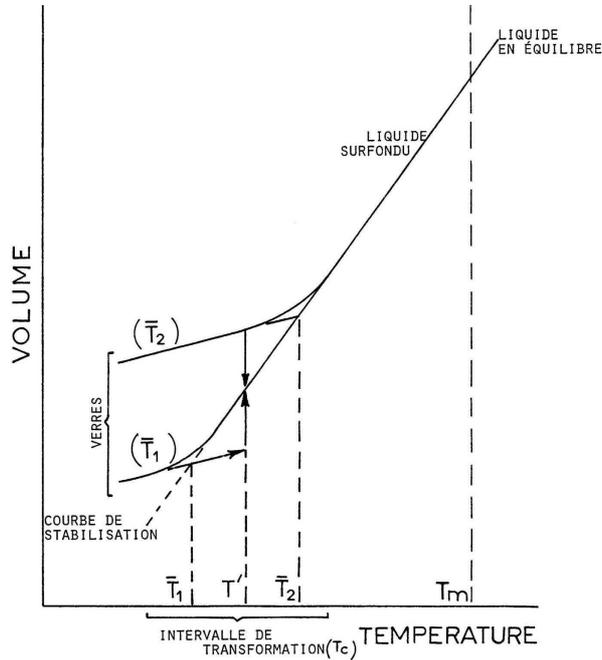


FIG. 1.15 – *Phénomène de stabilisation. La propriété du verre observée (ici le volume) vient se placer durant le recuit à T_{stab} sur l'extrapolation à la température de stabilisation de la droite du liquide surfondu en pointillés.*

refroidissement croît, T_g se déplace vers les hautes températures. La plage de température balayée par T_g correspond à l'intervalle de transformation du verre. Dans la Fig.1.15 qui représente la variation du volume en fonction de la température le verre de $T_g = T_2$ est trempé à une vitesse v_2 supérieure à la vitesse de trempé v_1 qui aboutit au verre de $T_g = T_1$.

Cette description permet de comprendre pourquoi les propriétés physiques du verre dépendent de la vitesse de refroidissement et de façon plus générale du passé thermique du verre. Si le verre est recuit à une température donnée T_{stab} dans l'intervalle de transformation, sa configuration microscopique évolue, au cours du temps, vers la configuration d'équilibre à la température de recuit. Ce processus est appelé "stabilisation" et T_{stab} , pour un temps assez long, est appelé température fictive T_f . Alors, T_f peut être pris comme paramètre représentatif de la structure du verre.

Stabilisons deux échantillons d'un même verre dans l'intervalle de transformation vitreuse aux températures respectives T_1 et T_2 , puis portons-les brusquement à une température intermédiaire T_{stab} . On constate alors (Fig.1.15) que le verre stabilisé à T_2 se contracte alors que celui stabilisé à T_1 se dilate jusqu'à une limite commune correspondant à T_{stab} qui peut être atteinte soit par des valeurs supérieures soit par des valeurs inférieures. Le point représentatif vient se placer sur la portion de la courbe obtenue en

extrapolant la droite du liquide surfondu.

La transition vitreuse a été surtout étudiée du point de vue cinétique par l'intermédiaire d'une propriété physique, la chaleur spécifique ou l'indice de réfraction par exemple. La description relaxationnelle de la transition vitreuse conduit à admettre une dépendance du point de transition avec la durée de la mesure liée à un processus physique d'étude déterminé.

1.4 Des questions, des idées:

1.4.1 Une première problématique

Nous avons vu que les différents processus responsables de l'atténuation de l'onde acoustique ont chacun un poids dépendant de la zone de fréquence ou de température dans laquelle s'effectue l'observation. Cette atténuation ayant plusieurs origines, $\ell(\omega, T)$ résulte de la somme des composantes introduites par chaque processus à prendre en compte:

$$\ell(\omega, T) = (\ell_0^{-1} + \ell_{res}^{-1} + \ell_{rel}^{-1} + \ell_{rel, struc}^{-1} + \ell_{anh}^{-1} + \ell_R^{-1} + \ell_{cross}^{-1})^{-1} \quad (1.13)$$

avec ℓ_0^{-1} , ℓ_{res}^{-1} , ℓ_{rel}^{-1} , ℓ_{anh}^{-1} et ℓ_R^{-1} présentés précédemment, et $\ell_{rel, struc}^{-1}$, ℓ_{cross}^{-1} , respectivement le reflet des interactions avec des relaxations structurales et le reflet du processus, quel qu'il soit, responsable du crossover.

Une évaluation de la valeur de ℓ se simplifie dès lors que l'on sait quels sont les processus dominants dans une gamme de température ou une gamme de fréquence donnée. Dans le cas général, la situation est beaucoup plus complexe et il est difficile d'estimer le poids de chaque processus à une fréquence et une température donnée. Les principales origines de l'atténuation ont récemment été identifiées dans *v*-SiO₂ et *d*-SiO₂ [25, 26]. Une démarche constructive consiste maintenant à étudier d'autres composés de composition simple et de structure connue. Une description parfaite d'une série de verres modèles de structures diverses utilisée comme référence permettra dans le futur de pouvoir estimer la contribution relative de chaque processus participant à l'atténuation du son dans d'autres composés plus complexes. Pour avancer en ce sens nous avons voulu étudier la dépendance en température et en fréquence de l'atténuation des hypersons dans les verres d'oxydes simples que sont *v*-B₂O₃, *v*-GeO₂ et *v*-Li₂O-2B₂O₃.

Une bonne connaissance de la composition et de la structure des verres demande de connaître également l'histoire thermique de l'échantillon (lien avec la structure) et la quantité d'eau présente dans les échantillons de verres hygroscopiques que sont *v*-B₂O₃ et *v*-GeO₂. Ouvrons ici une parenthèse: nous ne possédons aucune information sur les changements structuraux qu'entraîne la présence d'eau dans nos échantillons. Bien que celle-ci semble le plus souvent se présenter sous forme d'ions OH⁻, la littérature utilise sans autre précision les termes "eau" ou "ions hydroxydes" pour désigner l'eau qui a été absorbée par le verre. Par la suite nous parlerons d'ions hydroxydes lorsque nous aurons

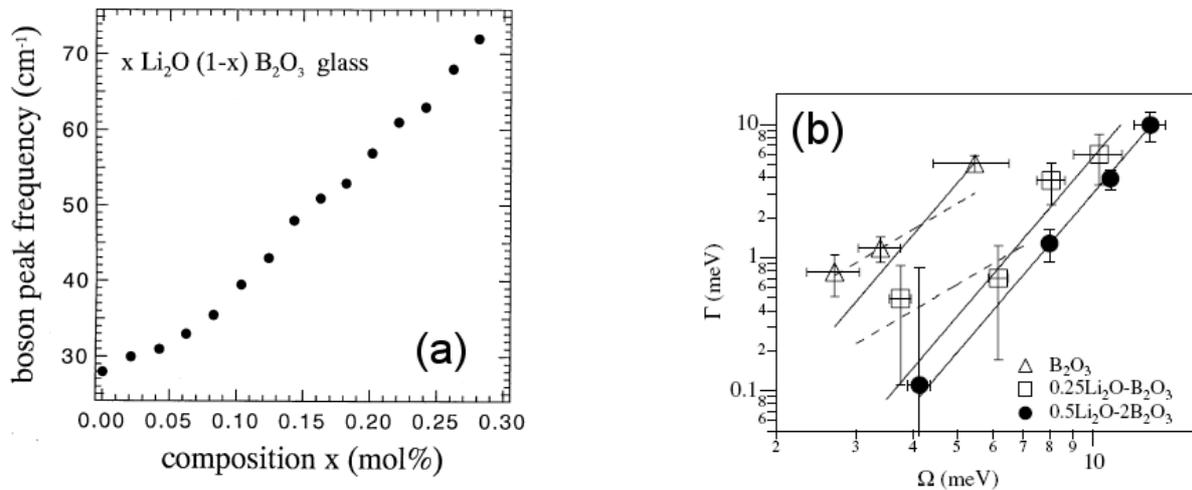


FIG. 1.16 – En (a), position du pic boson en fonction de la teneur en Li_2O des verres de borate [56]. En (b), Γ en fonction de Ω issue des mesures de diffusion inélastique des rayons-x [55]. Les lignes continues représentent $\Gamma \propto \Omega^4$ et les lignes pointillées $\Gamma \propto \Omega^2$.

affaire à la signature directe d'un mode du groupement O-H et utiliserons le terme "eau" dans les autres cas. En amont de l'étude de l'atténuation des phonons dans ces verres nous nous sommes donc intéressés à l'effet que peut avoir la stabilisation d'un verre sur l'atténuation des phonons, et à la teneur en eau de nos échantillons de $v\text{-GeO}_2$ et $v\text{-B}_2\text{O}_3$, ainsi que leur incidence éventuelle sur les résultats.

1.4.2 Une deuxième problématique

La deuxième problématique à laquelle nous nous sommes attaqués concerne l'origine du crossover. La démarche qui nous paraît la plus féconde consiste à tout d'abord vérifier la présence du crossover, dans un autre verre d'oxydes que $d\text{-SiO}_2$, avec l'instrumentation actuelle plus performante.

Des mesures de diffusion de rayons-x ont été effectuées sur $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, candidat idéal pour les mesures de diffusion inélastique des rayons-x. L'ajout de Li_2O dans la matrice de B_2O_3 modifie cette dernière. La coordinance d'une partie des atomes de Bore est modifiée, et l'unité structurale élémentaire qu'est le tétraèdre BO_4 devient plus abondante [57]. Cette modification a entre autres pour conséquence d'augmenter la vitesse du son, celle-ci passe de ≈ 3300 m/s dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ pure à ≈ 6700 m/s dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ [58]. La fréquence du pic boson (obtenu par diffusion Raman) change également et se déplace vers les hautes fréquences. La Fig.1.16(a) issue de [56] montre l'évolution de la position du pic boson en fonction de la teneur en Li_2O du verre de borate, une extrapolation à $x = 0.33$ (le verre de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$) donne $\Omega_{BP} \simeq 80 \text{ cm}^{-1} \simeq 2.4 \text{ THz}$.

Sa vitesse du son élevée et un pic boson à haute fréquence font de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ un candidat idéal pour l'observation du crossover. Composé d'atome légers, ce qui limite l'absorption des rayons-x et permet d'avoir un échantillon épais, c'est également un très bon candidat pour la technique instrumentale de diffusion inélastique des rayons-x.

En 2001, Matic et *al.* ont effectué des mesures de diffusion inélastique des rayons-x [55] sur $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ à 700 K et pour 4 valeurs de Q ($Q = 1, 2, 3$ et 4 nm^{-1}). La Fig.1.16(b) présente $\Gamma(\Omega)$ issue de ces mesures. Les triangles représentent des mesures dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$, les carrés des mesures dans un verre contenant moitié moins de Li_2O que notre composé et les cercles noirs les mesures sur $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$. La ligne continue qui passe à travers les cercles noirs est un ajustement par $\Gamma \propto \Omega^4$. Ce résultat montre qu'il est possible d'observer le crossover dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$.

Une analyse conjointe des mesures de diffusion Brillouin de la lumière, de diffusion inélastique des rayons-x, ainsi que des mesures prises dans la littérature [59] est alors envisageable. Une telle analyse réussie nous permettrait de pouvoir observer dans une représentation $\Gamma(\Omega)$ le rôle des différents processus responsables de l'atténuation du son depuis les basses fréquences jusqu'au régime de diffusion forte dans un composé autre que la silice.

Chapitre 2

Techniques instrumentales

L'investigation du comportement des vibrations des branches acoustiques est limité par l'instrumentation. En effet, chaque type d'expérience donne accès à une partie de la courbe de dispersion des modes (ω, \vec{q}) étudiés et, malheureusement, le parc instrumental contemporain ne permet pas de couvrir en intégralité la branche de dispersion. La portion entre $\simeq 50$ GHz et les fréquences de l'ordre du THz (4 meV) est pour l'instant difficilement accessible, voire inaccessible.

2.1 Généralités

Comme nous venons de le souligner, l'étude de la dépendance en fréquence de la propagation des phonons acoustiques fait appel à différentes techniques instrumentales. L'observation de l'atténuation des phonons de fréquence de l'ordre du KHz ou du MHz fait appel respectivement aux techniques de "vibrating reed" [60] et "pulse-echo" (5 à 150 MHz) [61]. Ces techniques, utilisées dans les années 60 [62] ou plus récemment [63], ont notamment en commun l'existence d'une ou plusieurs interfaces entre l'échantillon étudié et l'émetteur/récepteur de signal. Cette contrainte expérimentale a pour conséquence de rendre difficile la comparaison quantitative absolue de deux jeux de mesures différents, le résultat de la mesure dépendant non seulement de la qualité de l'échantillon mais aussi de la nature et de la qualité des interfaces.

La partie de la branche de dispersion où interviennent les hypersons est étudiée en utilisant des techniques optiques. La méthode de la réflexion de Bragg [64] permet l'observation de 200 MHz à 1,5 GHz. Les fréquences plus élevées sont observables par la technique de diffusion Brillouin de la lumière et la gamme en fréquence mesurable est principalement limitée par les bandes d'absorption de l'échantillon. Cette limite prend tout son sens depuis que Masciovecchio et *al.* [65] utilisent la diffusion inélastique d'un rayonnement ultraviolet ($\lambda = 110$ nm) pour observer les phonons compris entre 0,078 et 0,105 nm⁻¹ (Fig.2.1). La gamme de q observable ainsi que les échantillons pour lesquels cette technique peut apporter des informations supplémentaires sur l'atténuation des pho-

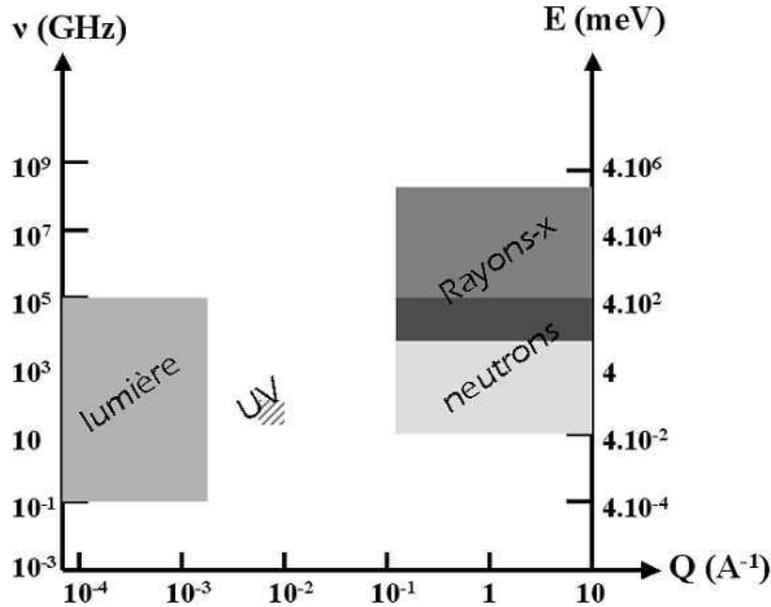


FIG. 2.1 – Zones de $\{\omega, Q\}$ accessibles par les méthodes de spectroscopie inélastiques utilisant différents rayonnements. On voit bien qu'il n'est pas possible expérimentalement d'observer continument la branche de dispersion dans une gamme allant de $Q = 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ à 10 \AA^{-1} .

nons sont directement liés à la valeur du seuil d'absorption du matériaux dans l'UV. En tout cas, même si l'on peut s'interroger sur la validité des résultats de mesures dans la zone où l'absorption de l'échantillon augmente de manière critique, il est indéniable que comme pour la diffusion Brillouin du rayonnement visible, la mesure de l'atténuation est directe et se fait sans utiliser d'interface durant le protocole expérimental.

En effet, il existe également une technique optique "picoseconde" permettant l'étude des fréquences comprises entre 50 et 450 GHz, mais celle-ci nécessite le dépôt d'un film métallique à la surface de l'échantillon ainsi que l'utilisation d'échantillons homogènes extrêmement minces (PMMA de 62 nm dans [66]) [67, 68]. Nous pouvons donc faire les même remarques que pour les techniques basse fréquence quand à la comparabilité des résultats.

Pour les fréquences plus hautes et les vecteurs d'ondes plus petits, la technique utilisée usuellement pour l'étude des phonons acoustiques dans les cristaux est la diffusion inélastique des neutrons. La gamme de longueur d'onde des neutrons est du même ordre que celle des distances atomiques et leur énergie est comparable à celle des vibrations du réseau. Les verres ne possédant pas de zone de Brillouin, des considérations cinématiques limitent l'utilisation des neutrons aux verres possédant des vitesses du son très basses, typiquement inférieures à $\simeq 3000 \text{ m/s}$.

La longueur d'onde des rayons-x est également proche des distances interatomiques

ce qui leur confère la capacité d'observer la structure de la matière à ces échelles. Cette technique, qui ne nécessite aucune interface, permet actuellement d'observer l'atténuation des phonons de vecteur d'onde q supérieur à environ 1 nm^{-1} .

La liste des techniques disponibles pour qui désire étudier la branche de dispersion acoustique dans les verres est donc limitée. Les instrumentations utilisant des technologies diverses et variées ne permettent pas de remonter continûment la branche de dispersion des petits q aux grands q . Nous pouvons aussi noter la difficulté que peut avoir l'expérimentateur pour comparer de manière précise et quantitative les résultats obtenus par des techniques instrumentales différentes. Celles utilisées durant notre étude de l'atténuation des phonons sont la diffusion Brillouin de la lumière ainsi que la diffusion inélastique des rayons-x. Elles nous permettent une mesure directe de l'atténuation du phonon et ne posent pas de problème majeur au niveau de la comparaison des résultats.

Les mesures ont été réalisées sur le Spectromètre Haute Résolution (SHR) du LCVN pour la partie relative à la diffusion Brillouin de la lumière, ainsi que sur le spectromètre de la ligne ID16, à l'ESRF (grenoble) pour la partie relative à la diffusion inélastique des rayons-x.

2.2 Diffusion Brillouin de la lumière

Une onde électromagnétique de fréquence ω se propage dans un milieu matériel, en interagissant avec les électrons des atomes du matériau. Elle crée des dipôles électriques induits oscillant à cette même fréquence. Chaque dipôle devient une source secondaire d'ondelettes lumineuses sphériques. Le champ en un point de l'espace, que ce soit dans le matériau ou en dehors, résulte des interférences de tous ces signaux lumineux. Pour évaluer la diffusion de la lumière par un volume important de matière il faut alors faire la somme intégrale des amplitudes complexes diffusées par les différents éléments dans une direction donnée. *Si la matière est parfaitement homogène* les différentes ondelettes et l'onde incidente n'interfèrent constructivement que dans la direction du faisceau incident pour constituer une nouvelle onde plane qui se propage dans la même direction que l'onde incidente, mais avec une vitesse de phase différente (indice de réfraction). Les interférences sont constructives dans d'autres directions, c'est à dire, la présence de lumière diffusée n'est possible, que si le milieu de propagation de la lumière contient des *inhomogénéités*.

Les premières approches théoriques de la diffusion de la lumière ont été faites par Einstein en 1910 [69] en associant la diffusion de la lumière à des fluctuations de la constante de permittivité diélectrique ϵ du matériau. En effet, ces inhomogénéités se reflètent également dans des modifications de ϵ . Le lecteur avide de détails trouvera un résumé de la théorie classique de la diffusion de la lumière pour un solide isotrope présenté en Annexe A. Deux types d'hétérogénéités peuvent exister et contribuer à la diffusion de la lumière:

- des variations permanentes et locales de structure: atomes interstitiels, défauts, dislocations du réseau, ou, pour un verre qui est un système hors-équilibre, des

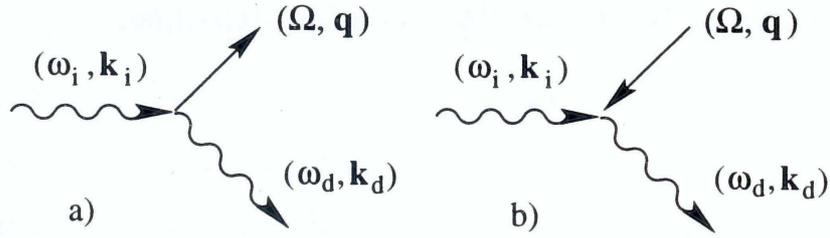


FIG. 2.2 – Cinématique de la diffusion: a) processus Stokes, b) processus Anti-Stokes.

variations gelées de densité causées par la relaxation et figées à une température T_f dans la région de transformation [53].

- des irrégularités fugitives dues à l'agitation thermique qui entraînent des fluctuations temporelles de la densité.

Le premier type d'inhomogénéités engendre des *fluctuations statiques* de ϵ , à l'origine de ce que l'on nomme *la diffusion élastique Rayleigh*. Le deuxième type engendre d'une part des *fluctuations temporelles non propagatives* de ϵ qui, causées par la diffusion de chaleur ou de concentration, sont à l'origine de *la diffusion Rayleigh quasi-élastique*; d'autre part des *fluctuations temporelles propagatives* de ϵ à l'origine de *la diffusion inélastique*. L'annexe B, reprenant les résultats de l'Annexe A détaille le calcul classique du spectre Brillouin à partir des fluctuations temporelles propagatives de ϵ .

Les excitations qui donnent naissance à la diffusion inélastique, correspondent à des modes vibrationnels dits "acoustiques" quand les atomes voisins vibrent en phase ou des vibrations dites "optiques" dans les cas où les atomes voisins ont des mouvements relatifs les uns par rapport aux autres. Dans le premier cas où les oscillations des dipôles induits ne sont pas indépendantes mais sont couplées entre elles par des ondes de vibrations mécaniques on parle d'*effet Brillouin*.

La diffusion Brillouin, que l'on peut donc résumer à l'interaction entre un phonon acoustique ("l'onde de vibration mécanique" citée plus haut) et un photon, fournit de précieux renseignements sur la *dynamique* du système diffusant. Nous présenterons ici uniquement les résultats utilisés dans notre étude et notre discussion.

Considérons qu'une onde incidente de fréquence ω_i et de vecteur d'onde k_i interagisse avec le milieu et qu'une onde de fréquence ω_d et de vecteur d'onde k_d soit émise. La Fig.2.2 présente deux scénarios de ce type. On appellera Q , le vecteur de diffusion. Le phonon est représenté par une onde plane et il est caractérisé par son vecteur d'onde q et sa fréquence propre Ω . Dans le cas d'une onde plane, on a évidemment $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$. Pour la diffusion au premier ordre où un seul phonon est mis en jeu, les relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement s'écrivent pour un processus Stokes :

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d) \quad (2.1)$$

$$\hbar\Omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_d \quad (2.2)$$

La Fig.2.2(a) représente le cas où $\omega_d < \omega_i$: on dit qu'il y a eu création d'un phonon et on parle de processus Stokes. La Fig.2.2(b) représente le cas où $\omega_d > \omega_i$: on dit qu'il y a eu annihilation d'un phonon et on parle de processus anti-Stokes.

Que ce soit la diffusion de la lumière ou des rayons-x, on peut négliger l'énergie des phonons devant l'énergie incidente et écrire que $k_i \approx k_d$. Le transfert d'impulsion Q est alors :

$$Q = 2k_i \sin(\theta/2) = \frac{4\pi}{\lambda_i} \sin(\theta/2) = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad (2.3)$$

avec θ l'angle de diffusion entre k_i et k_d , et λ_0 la longueur d'onde incidente hors échantillon. En diffusion Brillouin de la lumière, Q est donc de l'ordre de $\approx 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. C'est à dire que l'on étudie le début des branches de dispersion acoustique. Ce sont donc des phonons de basse fréquence, de l'ordre du GHz, qui sont observés dans la zone où la branche de dispersion est linéaire. La diffusion Brillouin de la lumière donne accès à deux types d'informations sur le phonon qui est modélisé par un oscillateur harmonique amorti Dho (pour "Damped harmonic oscillator"):

La fréquence du Dho ν_B (position du pic de diffusion Brillouin) donne accès au produit de l'indice de réfraction et de la vitesse (nv) des ondes acoustiques.

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

La largeur du pic Brillouin $\Delta\nu_B$ du spectre de diffusion de la lumière donne quand à elle accès à l'amortissement ou l'atténuation de ces ondes.

La propagation des ondes acoustiques se fait par la déformation élastique du solide. Dans le cas de faibles déformations on relie le tenseur de déformation ϵ_{kl} au tenseur des contraintes σ_{ij} par un tenseur de rang 4:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.5)$$

Dans un solide isotrope tel qu'un verre, le tenseur se réduit à deux valeurs de C_{ijkl} indépendantes: C_{11} et C_{44} (notation de Voigt) que l'on peut exprimer à partir de K et G , les modules de compressibilité et de cisaillement:

$$C_{11} = K + \frac{4G}{3} \quad (2.6)$$

$$C_{44} = G \quad (2.7)$$

$$C_{11} - C_{12} = 2C_{44} \quad (2.8)$$

Dans un solide isotrope, la vitesse du son est définie par une composante longitudinale LA (onde élastique polarisée dans la direction de propagation) et deux composantes transverses TA dégénérées (ondes élastiques polarisées perpendiculairement à la direction de propagation). Les vitesses de ces composantes peuvent s'écrire à partir des constantes élastiques et de la densité ρ du matériau:

$$v_{LA} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.9)$$

$$v_{TA} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.10)$$

2.3 Spectrométrie Brillouin

De façon générale, les spectrographes et spectromètres optiques sont des appareils permettant d'analyser la répartition spectrale de l'énergie d'une onde électromagnétique. Pour cela ils sont composés d'un élément sélectif permettant une décomposition du spectre du signal analysé suivi d'un capteur photosensible. L'étalon de Fabry-Pérot plan (FPP) utilisé en spectroscopie comme élément sélectif fut mis au point en 1899 [70] et la méthode utilisant un récepteur de flux comme capteur fut introduite par P. Jacquinot et C. Dufour en 1948 [71]. Les spectromètres Brillouin de la lumière utilisent également ces deux éléments. La possibilité de fournir une résolution en principe illimitée et, à résolution égale, une luminosité supérieure à celle des spectromètres à réseaux, constituent deux avantages primordiaux des spectromètres FPP. Le désavantage que peut procurer leur intervalle spectrale libre (ISL) réduit, défini comme l'écart en fréquence entre deux pics de transmission successifs, ne les empêche pas d'être les plus adaptés à la spectroscopie Brillouin. Le signal Brillouin étant très faible, une mesure de diffusion Brillouin demande également l'utilisation d'une source intense et c'est l'apparition du laser dans les années 60 qui permet réellement l'essor de la spectroscopie Brillouin. Les techniques de spectroscopie Brillouin se développèrent autour de spectromètres toujours plus performants : 2 FPP en tandem pour augmenter la faible valeur de l'ISL (spectromètre de type Sandercock [72, 73]) ; augmentation du contraste (multiples passages [74]), de la résolution (utilisation d'un Fabry-Pérot sphérique [75, 76, 77]), et de la stabilité des machines pour permettre des acquisitions de plus en plus longues et nombreuses [78, 76].

Le Spectromètre Brillouin Haute Résolution (SHR) que nous avons utilisé pour effectuer nos mesures de diffusion Brillouin de la lumière représente probablement ce qui se

fait de mieux en spectroscopie Brillouin à l'heure actuelle en terme de résolution et de stabilité. Le SHR a été conçu pour pouvoir mesurer la largeur d'une raie Brillouin avec une précision de quelques MHz. Avant de présenter le schéma de fonctionnement du SHR, ses spécificités développées pour atteindre le but cité plus haut et ses limites, rappelons d'abord quelques généralités sur les étalons de Fabry-Pérot.

2.3.1 *Rappels sur les interféromètres de Fabry-Pérot*

Rappelons quelques comportements et définitions qui nous aiderons à mieux comprendre les caractéristiques du SHR.

2.3.1.1 *L'interféromètre de Fabry-Pérot Plan (FPP)*

L'interféromètre Fabry-Pérot plan est constitué de deux lames de verres légèrement prismatiques dont les faces en regard, optiquement planes, parallèles et très réfléchissantes, définissent une lame d'air. Si cette dernière est éclairée par un faisceau parallèle de lumière monochromatique, sa fonction de transmission est définie par une fonction d'Airy :

$$I_t = \frac{I_{max}}{1 + M \sin^2(\varphi/2)} \quad \text{ou} \quad M = \frac{4R}{(1 - R)^2} \quad (2.11)$$

et

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} 2ne \cos(i) \quad (2.12)$$

avec R le pouvoir réflecteur des lames, n l'indice de la lame d'air d'épaisseur e et λ_0 la longueur d'onde dans le vide du faisceau monochromatique qui arrive sur l'interféromètre avec un angle d'incidence i .

La transmission du FPP est donc une fonction périodique comme le montre la Fig.2.3. On peut y voir l'intensité normalisée I_t/T_{max} en fonction de la phase φ . Dans la suite, $\Delta\varphi$ représente la période et $\delta\varphi$ la largeur à mi-hauteur de la fonction d'Airy. On peut alors définir la finesse F de l'interféromètre comme le rapport $\Delta\varphi/\delta\varphi$.

$$F = \frac{\Delta\varphi}{\delta\varphi} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R} \quad (2.13)$$

pour un FPP parfait (qualité de surface et taille des lames).

Pour λ_0 , n et i fixés on peut réaliser une analyse en fréquence en balayant le FPP en épaisseur. L'écart en fréquence entre deux pics de transmission successifs est appelé *intervalle spectral libre* (ISL) et est égal à

$$ISL = \Delta\nu = \frac{c}{2ne} \quad (2.14)$$

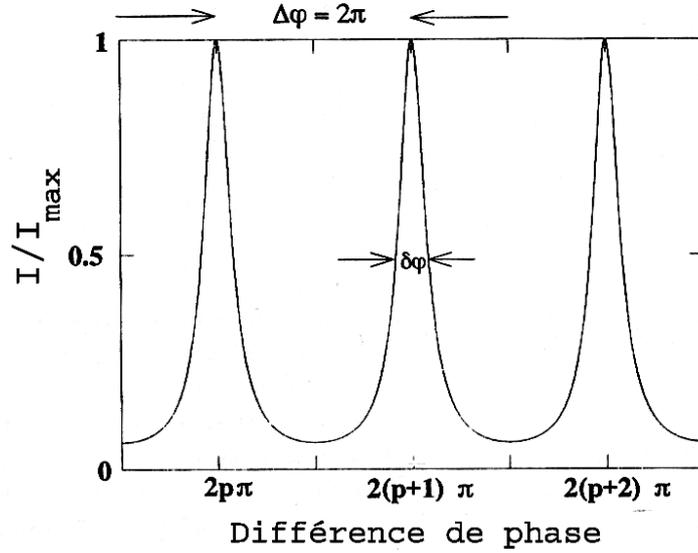


FIG. 2.3 – fonction de transmission de l'interféromètre Péroto-Fabry plan (FPP).

Le *contraste* C , défini comme le rapport de la transmission maximale à la transmission minimale, de l'interféromètre de Fabry-Pérot dépend également de la valeur de R :

$$C = \frac{T_{Max}}{T_{min}} = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 \quad (2.15)$$

Le contraste du FPP est faible (10^3 pour $R = 0,93$) alors que typiquement pour des mesures de diffusion Brillouin de la lumière le rapport de l'intensité du pic élastique sur l'intensité du pic Brillouin vaut $\frac{I_B}{I_B} \approx 10^{10}$. Pour cette raison, le FPP utilisé dans le SHR le sera en quatre passages car le contraste évolue en puissance du nombre de passages n aux travers de l'interféromètre [74]:

$$C = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^{2n} \quad (2.16)$$

2.3.1.2 L'interféromètre de Fabry-Pérot Sphérique (FPS)

Cet interféromètre possède les mêmes intervalle spectral libre, transparence, finesse, contraste et pouvoir de résolution théorique que le FPP d'épaisseur double. Par contre, l'étendue du faisceau utilisable est proportionnelle à la résolution au lieu de lui être inversement proportionnelle. Par conséquent, la luminosité du système devient supérieure à celle du FPP pour des pouvoirs de résolution élevés [79].

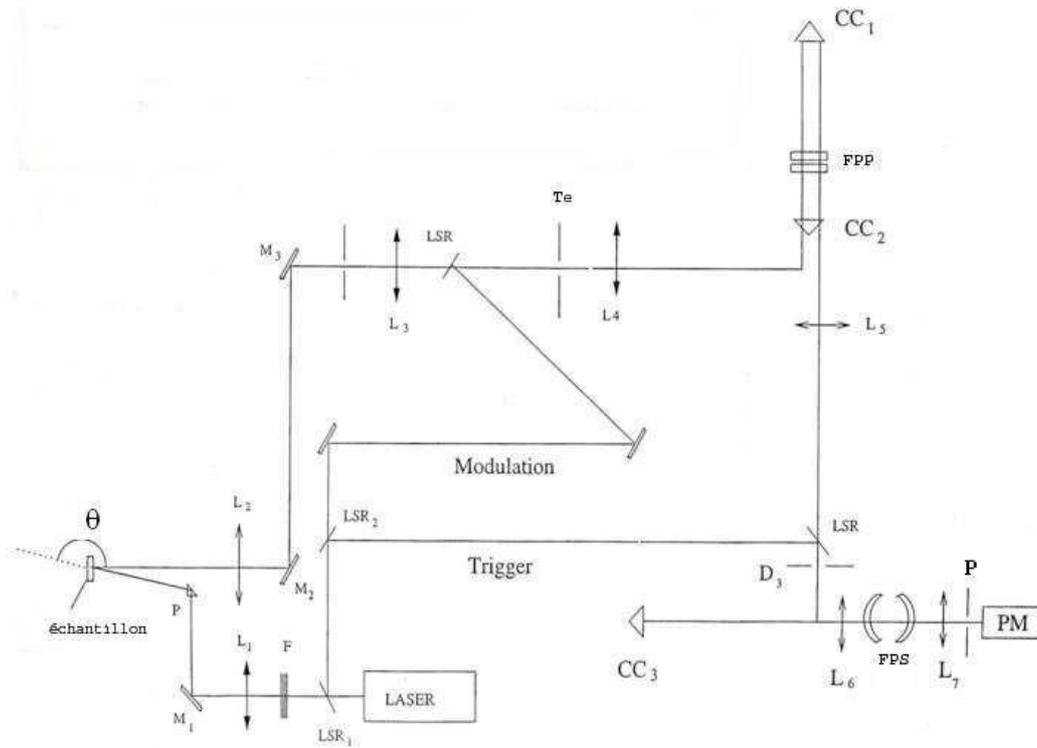


FIG. 2.4 – Schéma de fonctionnement du Spectromètre Brillouin Haute Résolution (Schéma de Rémy Vialla, LCVN)

2.3.2 Le Spectromètre Brillouin Haute Résolution (SHR)

Le principe de fonctionnement du SHR repose sur la mise en série d'un FPP comme monochromateur pour le haut contraste, et d'un FPS comme analyseur pour la résolution. Le schéma du spectromètre est représenté Fig.2.4. La source lumineuse est un laser Argon émettant un rayonnement de longueur d'onde 514,5 nm. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon (par L_1) qui diffuse dans toutes les directions. La lumière est ensuite collectée par un doublet afocal (L_2, L_3) pour converger finalement vers le trou d'entrée T_e du spectromètre.

Le signal passe tout d'abord quatre fois à travers le FPP de manière à augmenter le contraste. On a alors $C \simeq 4.10^{10}$ (pour $R = 0,91$). Le FPP sert de monochromateur, son ISL vaut en général $\simeq 100$ GHz et son épaisseur est ajustée pour une transmission maximale de la raie Brillouin. Pour éviter un dérèglement rapide de l'épaisseur et du parallélisme des lames, la table d'expérience est isolée de toute vibration mécanique et la salle thermostatée. Les mesures à $\theta = 90^\circ$ ainsi que les mesures à basse température demandent des acquisitions de plusieurs heures et nécessitent donc une optimisation continue du pa-

rallélisme des lames du FPP. La séquence d'acquisition comprend donc des périodes de réglage de l'épaisseur ou du parallélisme du FPP. Des cales piézo-électriques optimisent l'épaisseur et le parallélisme du FPP pour une transmission maximale du signal provenant d'une ligne de référence. Ce signal annexe est obtenu par modulation électro-optique du faisceau laser dans un cristal non-linéaire de $LiNbO_3$ au moyen d'un générateur hyperfréquence réglé préalablement sur la fréquence du signal Brillouin à étudier. Ainsi, Le FPP permet de sélectionner la bande de fréquences à étudier. Il laisse passer la raie Brillouin en filtrant la majorité du signal élastique.

Le signal filtré passe ensuite à travers le FPS qui joue le rôle d'analyseur et permet de mesurer avec précision la largeur et la position de la raie. Son ISL vaut $\approx 1,5$ GHz et sa finesse est de l'ordre de 70. La largeur à mi hauteur de la fonction de transmission est d'environ 20 MHz, ce qui permet d'obtenir une haute résolution de 10^8 . Chaque spectre peut être la somme de plusieurs centaines de balayages en fréquence (épaisseur) du FPS. Afin de recalibrer les accumulations les unes par rapport aux autres et pour pallier les problèmes de dérive du laser et du FPS, un signal de synchronisation provenant directement du faisceau laser (signal "trigger") est utilisé comme référence. Un spectre est donc obtenu en enchaînant des séquences d'acquisition du signal et des séquences de régulation de l'instrument.

Rappelons ici que la fréquence Brillouin ν_B est fonction de la géométrie de diffusion. Si l'on nomme θ l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé, alors :

$$\nu_B = \frac{2nv}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad (2.17)$$

Ainsi, varier θ permet de choisir la fréquence du phonon observé. Cette caractéristique de la diffusion sera utilisée pour étudier la dépendance en fréquence de l'atténuation des hypersons dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$. Notons que la fréquence varie tout en restant du même ordre de grandeur, 29,8 GHz pour $\theta = 90^\circ$ et 42,5 GHz pour $\theta = 180^\circ$ dans ce cas.

Le choix de la géométrie de diffusion a deux autres conséquences non négligeables. La Fig.2.5 illustre la situation pour un angle $\theta = 90^\circ$. On voit le milieu diffusant, défini par la focalisation du faisceau gaussien issu du laser dans l'échantillon. En fin de ligne optique le diaphragme d'entrée du spectromètre (qui n'est pas celui représenté sur la figure) définit le "milieu diffusant utile" (zone assombrie). C'est à dire la partie de la lumière issue du milieu diffusant, collectée, et rentrant dans le spectromètre. Le faisceau collecté par L_2 représente la lumière provenant du "milieu diffusant utile" qui va être analysée. Dans le cas particulier de la rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$), la lentille de focalisation sert également de lentille de collection. Le milieu diffusant et le cône de collection sont alors confondus. La configuration en rétrodiffusion est celle offrant le plus de signal collecté.

La deuxième conséquence de la dépendance en θ de ν_B est l'*élargissement par convergence*. La lentille L_2 collecte un cône de lumière de demi angle α issu de l'échantillon, et non un rayon. Ainsi, un spectre Brillouin mesuré à l'angle θ est en réalité composé

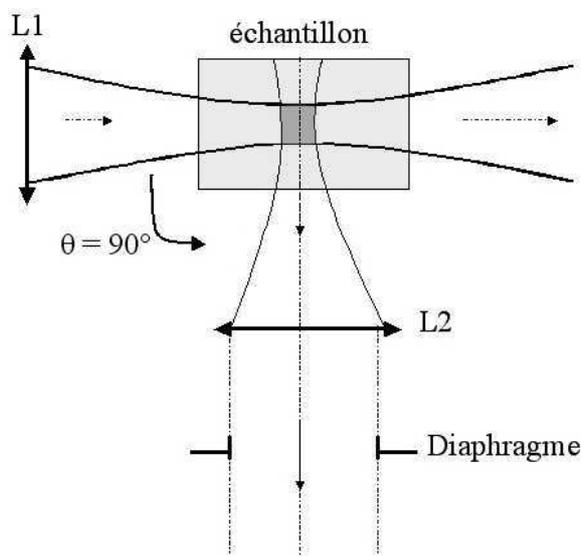


FIG. 2.5 – Collection du signal dans le cas de la géométrie $\theta = 90^\circ$. (L_1) focalise le faisceau laser dans l'échantillon représenté par le rectangle vide et (L_2) collecte la lumière diffusée provenant de l'échantillon.

de la lumière effectivement diffusée à l'angle θ , mais aussi de la lumière diffusée aux angles $\theta \pm \delta\theta$ comprise dans le cône de collection. Ceci a pour conséquence d'élargir le pic Brillouin mesuré. La dépendance en θ de $\nu_{\text{Brillouin}}$ est une fonction sinus et l'importance de l'élargissement par convergence dépend donc en première approximation de la valeur de θ suivant :

$$\frac{\delta\nu_B}{\nu_B} = \frac{1}{2} \cot g(\theta/2) \delta\theta \quad (2.18)$$

La Fig.2.6 présente l'évolution de l'élargissement par convergence en fonction de l'angle de la géométrie de diffusion pour deux ouvertures numériques de lentille de collection. On voit bien que l'élargissement par convergence sera le plus faible pour $\theta = 180^\circ$. Pour cette raison la configuration en rétrodiffusion avec une ouverture numérique pour L_2 de 0,04 est en général toujours utilisée comme configuration par défaut. Celle-ci a en plus l'avantage de collecter comme nous l'avons vu le plus de lumière diffusée. Les géométries à $\theta = 60^\circ$ ou 90° utiliseront une lentille de collection L_2 d'ouverture numérique moindre (0,005) pour limiter l'effet de l'élargissement par convergence. L'ouverture numérique est fixée par le diaphragme de la Fig.2.5 qui limite l'angle collecté dans lequel chaque élément de l'échantillon diffuse. Soulignons qu'une diminution de l'ouverture numérique de la lentille de collection diminue aussi la quantité de signal analysée.

La Fig.2.7 présente un spectre typique mesuré avec le SHR. Il s'agit ici d'un spectre obtenu sur un échantillon de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ à 573 K pour un angle de diffusion de $64,7^\circ$.

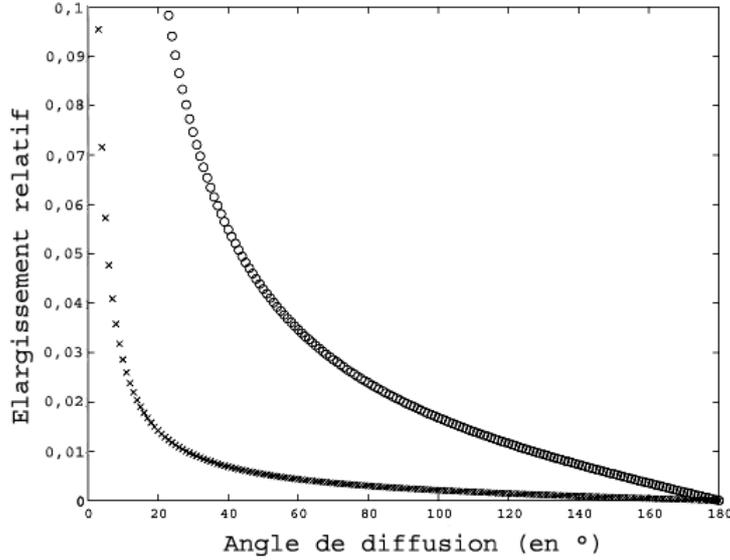


FIG. 2.6 – *Elargissement relatif par convergence en fonction de l'angle de diffusion θ . Les cercles représentent l'élargissement relatif pour une ouverture numérique de l'optique de collection de 0,04 (utilisée pour la rétrodiffusion où $\theta = 180^\circ$) et les croix une ouverture numérique de 0,005 (utilisée pour $\theta \leq 90^\circ$).*

On peut distinguer, en plus du spectre, la raie de modulation dont l'acquisition est faite périodiquement au cours de l'accumulation. Le pic intense résulte de la diffusion Brillouin et les deux pic latéraux de la diffusion élastique.

Les pics Rayleigh apparaissant sur le spectre correspondent au résidu de la lumière élastique passant dans le monochromateur (la transmission du FPP n'est jamais nulle) et permettent le bon fonctionnement de la procédure d'ajustement. Afin de déterminer les écarts Brillouin et les largeurs avec précision, un traitement informatique des spectres expérimentaux est indispensable.

Tout d'abord la fréquence connue de la raie de modulation ν_M permet de déterminer l'ordre p auquel travaille le FPS : $p = \text{partie entière de } (\nu_M / ISL_{FPS})$.

Dans un deuxième temps, les deux pics élastiques sont ajustés par la fonction de transfert du FPS qui est modélisée par une fonction d'Airy. Connaissant la valeur de l'ISL du FPS nous pouvons alors effectuer un étalonnage en fréquence de l'axe des abscisses.

L'étape suivante concerne l'ajustement complet du spectre Brillouin. La fonction théorique $I_{th}(\nu)$ est obtenue en convoluant (\otimes) un Dho avec une fonction T_{conv} modélisant l'élargissement par convergence, en multipliant ensuite par la fonction de transfert T_{FPP} du monochromateur centré sur la fréquence de modulation, et enfin en convoluant avec

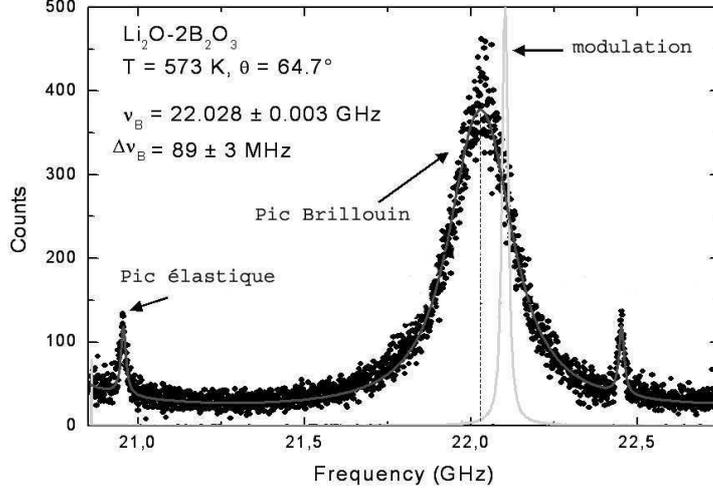


FIG. 2.7 – Spectre typique obtenu avec le SHR. On distingue deux pics élastiques séparés d'un ISL (l'axe des abscisse représente les fréquences), le pic Brillouin et la raie de modulation.

la fonction d'appareil du FPS (fonction d'Airy) périodique sur 5 ordres (pour prendre en compte le recouvrement d'ordres).

$$I_{th}(\nu) = [(Dho(\nu) \otimes T_{conv}(\nu)) \times T_{FPP}(\nu)] \otimes Airy(\nu) \quad (2.19)$$

Le résultat donne ν_B , $\Delta\nu_B$ et I_0 . L'étalonnage en fréquence est vérifié à posteriori en comparant la fréquence issue de l'ajustement de la raie de modulation, fréquence connue avec précision. En général, l'accord est de l'ordre du MHz.

Deux paramètres supplémentaires, sous la forme de constantes ajustables, permettent de modéliser la partie résiduelle de la composante élastique liée au contraste de l'appareil et le bruit du détecteur. Ce bruit, qui est mesurable, peut être fixé à la valeur mesurée ou bien laissé libre durant la procédure d'ajustement. Nous allons voir que dans certains cas, ce choix n'est pas sans conséquence sur le résultat.

2.3.2.1 Détermination du "bruit de fond"

La valeur du bruit de fond peut être mesurée par une acquisition durant laquelle le signal provenant de l'échantillon est bloqué par un masque. Typiquement, l'on obtient ≈ 6 coups/1000 scans (1s). Bien que cette valeur soit alors connue, nous allons voir que cette valeur mesurée ne peut être utilisée comme paramètre fixe durant l'ajustement de spectres larges et peu intenses.

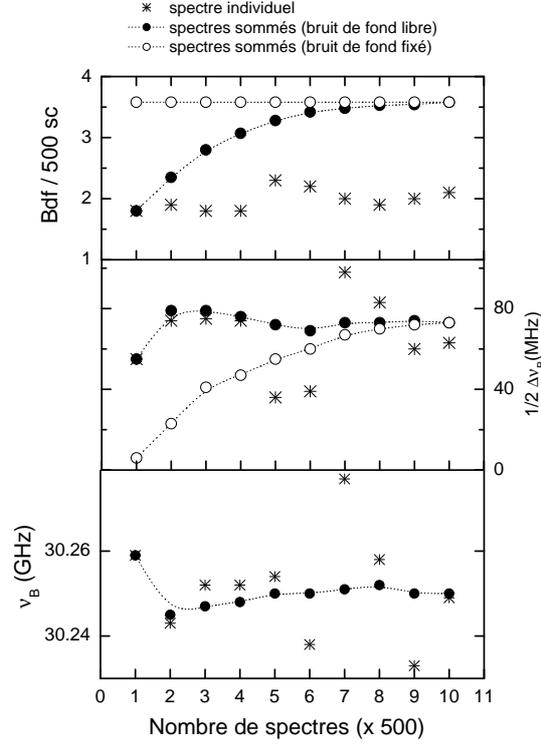


FIG. 2.8 – Evolution du bruit de fond (Bdf), de la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_B/2$ et de la fréquence Brillouin ν_B en fonction du nombre de spectres accumulés (en multiple de 500 scans). Les mesures ont été effectuées dans $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$ à 90° .

La Fig.2.8 présente l'évolution du bruit de fond (Bdf), de la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_B/2$ et de la fréquence Brillouin ν_B en fonction du nombre de spectres accumulés (en multiple de 500 scans). Les étoiles représentent les paramètres issus de l'ajustement individuel de chaque spectre. Les cercles pleins représentent les paramètres issus de l'ajustement de la somme des n premiers spectres, avec le bruit de fond libre, et les cercles vides avec le bruit de fond fixé.

Dans ce cas de figure où l'intensité Brillouin était très faible et le mode large, la valeur du bruit de fond mesurée ne pouvait être obtenue par l'ajustement d'un spectre de seulement 500 scans. Par contre, la sommation progressive des acquisitions successives permet de se rapprocher de cette valeur mesurée. Le bruit de fond obtenu par l'ajustement atteint la valeur correcte pour un spectre issu de la somme d'environ 5000 scans (environ 3h20).

Regardons maintenant le comportement du paramètre $\Delta\nu_B$. Les ajustements individuels donnent évidemment des valeurs très dispersées. La valeur obtenue lors de l'ajustement avec bruit de fond fixé tend asymptotiquement vers la bonne valeur (≈ 75 MHz) mais seulement au bout des dix spectres soit 5000 scans. Ce qu'il faut noter, c'est que cette

même valeur est obtenue par l'ajustement avec bruit de fond libre d'environ seulement 2500 scans sommés (environ 2h).

L'étude de l'influence que peut avoir le fait de fixer le bruit de fond ou non, présentée ci-dessus a été effectuée sur un échantillon de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, avec la configuration géométrique de diffusion à 90° . Le nombre de scans à sommer pour pouvoir obtenir à partir des ajustements des valeurs de paramètres ayant un sens physique dépend évidemment de l'intensité du signal, et donc de la température, de l'échantillon étudié ou de la géométrie de diffusion. Mais, si le nombre de scans peut changer, l'idée de fond reste la même: les spectres seront ajustés avec le paramètre "bruit de fond" libre et lorsque les paramètres obtenus de l'ajustement seront insensibles à l'ajout de scans dans les spectres, leur valeurs seront alors prises comme valeurs mesurées ayant un sens physique.

La diffusion Brillouin de la lumière permet donc d'observer de façon cohérente, c'est à dire avec conservation simultanée de l'énergie et de la quantité de mouvement, les modes acoustiques. Cependant la spectroscopie Brillouin dans le domaine visible ne permet pas d'atteindre la fin des branches de dispersion. Il est alors nécessaire d'utiliser la diffusion inélastique des neutrons ou des rayons-x.

2.4 Diffusion inélastique des rayons-x

Dans les cristaux, l'observation des ondes acoustiques de hautes fréquences se fait par diffusion inélastique des neutrons. Pour ce type de diffusion où les neutrons interagissent avec les noyaux de l'échantillon, il existe une limitation cinématique qui interdit l'étude des hautes énergies aux petits vecteurs d'ondes \mathbf{Q} . Dans le cas des cristaux le problème est contourné en travaillant autour d'un pic de Bragg. Dans ce cas $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}$ où $\boldsymbol{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque. Pour les verres qui ne possèdent ni pic de Bragg ni zone de Brillouin, l'observation des phonons aux petits vecteurs d'onde n'est pas possible avec la diffusion des neutrons. L'alternative à la diffusion inélastique des neutrons est celle des rayons-x. Effectivement, dans le cas de la diffusion des rayons-x, l'onde incidente interagit avec le nuage électronique de l'échantillon et son énergie étant très forte devant celle des phonons, le transfert d'impulsion Q s'exprime comme dans le cas de la diffusion Brillouin de la lumière :

$$Q = 2k_i \sin\theta/2 \quad (2.20)$$

Ainsi, le rapport entre transfert d'impulsion et vecteur d'onde du photon incident k_i ne dépend que de l'angle de diffusion. Il n'y a donc pas de limitation en énergie pour un Q donné. On peut donc en théorie étudier les branches acoustiques des verres dans la gamme du THz. Les limites de l'étude viennent alors de la résolution et du contraste de l'appareil. Comme en diffusion Brillouin de la lumière, le signal est très faible et proche de la raie élastique (raie Brillouin entre 4 et 10 meV pour une pleine largeur de raie élastique

d'environ 1,5 meV à mi-hauteur). Nous avons effectué les mesures de diffusion inélastique de rayons-x sur la ligne ID16 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), la résolution et le contraste de l'instrument bien qu'en constante amélioration ne permettent à l'heure actuelle l'étude du crossover que dans un nombre restreint de verres.

2.4.1 Diffusion des rayons-x

Dans une expérience de diffusion inélastique des rayons-x on mesure la double section efficace différentielle $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$. C'est la probabilité qu'un photon incident soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ autour de la direction \mathbf{Q} avec une énergie comprise entre $\hbar\omega$ et $\hbar\omega + \hbar d\omega$. Dans le cas de cette diffusion, nous prenons uniquement en compte la diffusion Thomson et négligeons l'effet Compton. Ainsi la diffusion est considérée comme purement cohérente et $\sigma \simeq \sigma_{coh}$. La section efficace de diffusion cohérente (σ_{coh}) qui est le reflet de l'interaction des rayons-x avec le nuage électronique est définie à partir du facteur de diffusion atomique $f(\mathbf{Q})$ et du rayon classique de l'électron r_0 . $f(\mathbf{Q})$ représente le rapport entre l'amplitude diffusée par un atome et l'amplitude diffusée par un électron et r_0 vaut $2.82 \cdot 10^{-13}$ cm.

$$\sigma_{coh} = 4\pi (r_0 f(\mathbf{Q}) e_i e_d)^2 \quad (2.21)$$

avec e_i et e_d les polarisations des photons incidents et diffusés.

σ caractérise l'intensité de la diffusion. C'est le nombre de processus de diffusion se produisant par unité de temps et par unité de flux incident. La section efficace est généralement exprimée en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Le facteur de structure dynamique normalisé par atome $S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)$ qui est défini comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des positions atomiques vaut alors :

$$S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_i}{k_d} \frac{1}{N b_{coh}^2} \frac{d^2\sigma_{coh}}{d\Omega d\omega} \quad (2.22)$$

avec N le nombre d'atome diffusants. Pour les verres, le développement de $S(Q, \omega)$ pour les ondes acoustiques dans le cas de la diffusion à un phonon est décrit par U. Buchenau [80]. Seules les ondes acoustiques longitudinales pour lesquelles le déplacement est parallèle au vecteur d'onde q donne une contribution Brillouin à la diffusion que l'on peut écrire:

$$S^B(Q, \omega) = \frac{k_B T Q^2}{2M\omega^2} \delta(\omega \pm v_{LA}Q) \quad (2.23)$$

avec M la masse atomique moyenne, $\Omega = v_{LA}Q$ la pulsation du phonon LA. Dans le cas d'une onde plane, le vecteur d'onde \mathbf{q} du phonon est égal au vecteur de diffusion \mathbf{Q} . Le signe + indique la création d'un phonon, le signe - l'annihilation.

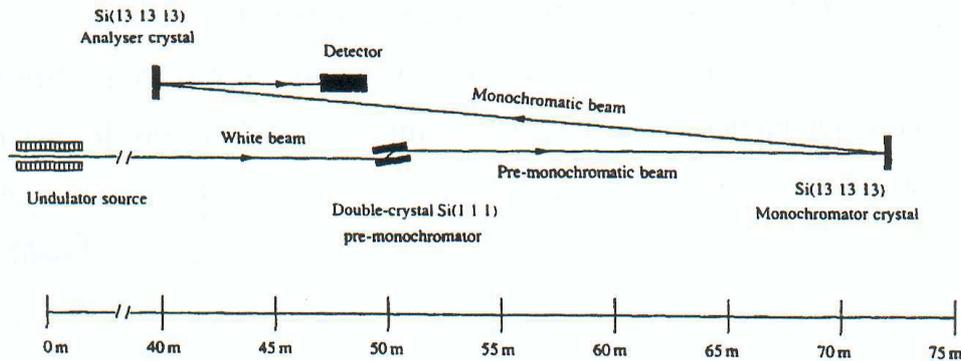


FIG. 2.9 – Schéma de fonctionnement du Spectromètre Brillouin de la ligne ID16 (ESRF, Grenoble)

2.4.2 La ligne ID16 de l'ESRF

Le principe de l'instrument représenté Fig.2.9 reprend celui du premier de ce type conçu à la fin des années 1980 par B. Dorner [81]: des cristaux absolument parfaits de silicium utilisés en rétrodiffusion sur un ordre élevé de réflexion de Bragg servent de monochromateur et analyseur. L'analyse en fréquence est réalisée en variant le paramètre de maille du monochromateur par variation de sa température. Un faisceau de rayons-x de largeur spectrale $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-2}$ sortant de l'ondulateur est dans un premier temps filtré par le prémonochromateur constitué d'un double système de cristaux de silicium refroidis à l'hélium liquide.

Le faisceau issu du prémonochromateur avec une largeur spectrale $\frac{\Delta E}{E} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ atteint le monochromateur haute résolution en silicium. Celui-ci est utilisé en rétrodiffusion avec un angle de Bragg proche de 90° ($\theta_B = 89,98^\circ$). Cette configuration est choisie afin de minimiser l'élargissement d'origine géométrique puisque $(\Delta E/E)_{go} = \cotg(\theta_B)\Delta\theta$. Le faisceau issu du monochromateur est ensuite focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un miroir toroïdal en incidence rasante. La section du faisceau au niveau de l'échantillon est d'environ 150 (vertical) \times 350 (horizontal) μm^2 .

Le faisceau diffusé par l'échantillon est analysé par un cristal de silicium utilisé lui aussi en rétrodiffusion avec la même réflexion de Bragg que le monochromateur. L'ordre de réflexion est choisi de manière à améliorer la résolution. Dans un cristal, $(\Delta E/E)_h$ est proportionnel au carré de la distance d_h séparant les plans de diffraction $(\Delta E/E)_h \propto d_h^2$ [82]. On choisira donc de travailler à un ordre élevé afin de diminuer la distance interréticulaire. Cependant, plus l'ordre est élevé, plus l'absorption du cristal est importante d'où une perte de flux. La résolution en énergie désirée sur l'analyseur est identique à celle

du monochromateur. La pleine largeur de la fonction d'appareil utilisée pour nos mesure est de $\sim 1,5$ meV. Les acceptances angulaires du monochromateur et de l'analyseur sont différentes. Il est en effet nécessaire d'augmenter au maximum l'étendue acceptée par l'analyseur pour obtenir la meilleur luminosité possible compatible avec la résolution en Q désirée ($\Delta Q = \pm 0.18 \text{ nm}^{-1}$). Pour cela un analyseur sphérique focalisant a été construit sur le même concept que celui utilisé dans les travaux de Dorner [81]. Il est constitué d'un très grand nombre de petits cristaux de silicium parfaits indépendants, collés sur un substrat focalisant de forme sphérique (son rayon de courbure est de 7 m). Une fente est placée devant l'analyseur afin de contrôler l'angle solide accepté par celui-ci et donc de faire varier la résolution en Q .

L'instrument comporte un ensemble de cinq analyseurs indépendants montés sur le même bras et séparés par un angle constant correspondant à un écart en Q d'environ 3 nm^{-1} . Le bras peut tourner autour d'un axe vertical passant par l'échantillon. Cette rotation permet de choisir l'angle de diffusion et donc le transfert de quantité de mouvement Q .

L'analyse en fréquence est réalisée en faisant varier le paramètre de maille du silicium et pour cela on effectue un balayage en température. En effet, la variation du paramètre de maille induit une variation des distances entre les plans diffractants et donc une variation de l'énergie sélectionnée par le cristal: $\Delta d_h/d_h = \alpha \Delta T$, où ΔT est la variation de température et α est le coefficient linéaire de dilatation thermique du silicium égal à $2.56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 290 K. C'est la température du monochromateur qui varie tandis que celle des analyseurs est fixée à $290,000 \text{ K} \pm 0.2 \text{ mK}$. La variation de la température du monochromateur est effectuée avec une précision de 0,2 mK autour de 290 K.

Chapitre 3

Etude de $v\text{-B}_2\text{O}_3$

$v\text{-B}_2\text{O}_3$ est le premier verre que nous avons entrepris d'étudier. Sa structure faite, comme nous allons le voir, de la superposition en feuillets d'unités structurales planes, bien différente de la structure de la silice en fait un verre modèle des plus intéressants. La dépendance en température de la vitesse des phonons acoustiques aux MHz [16] et GHz [83] est d'ailleurs différente de celle des verres constitués de tétraèdres (cf Fig.1.7(b)), tout comme l'atténuation (cf Fig.1.6(b)). Nous pensons, par conséquent, que l'étude du verre de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ peut fournir d'importantes informations sur les processus physiques à l'origine de l'atténuation du son dans les verres.

La présence d'eau dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$, qui est fortement hygroscopique, est inévitable. C'est pourquoi nous devons estimer la teneur en eau de nos échantillons et son effet sur les grandeurs que nous mesurons. Cette étude est présentée à la suite d'une partie traitant de la structure de $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Nous avons ensuite regardé l'effet de l'histoire thermique sur la propagation des phonons acoustiques. Nous montrons dans une dernière partie que les effets dus à un recuit où à la présence d'eau sont difficilement dissociables et qu'ils nécessitent une étude complète qui sort du cadre de ce travail.

3.1 La structure

$v\text{-B}_2\text{O}_3$ est un composé avec un fort potentiel technologique : mélangé à de la silice et à une faible dose d'alcalins, il donne une famille de verres appelée borosilicate et utilisée pour son faible coefficient de dilatation ($\sim 30\text{-}60 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) et sa forte résistance aux attaques chimiques (récipients pour la cuisson, lampe de voiture...). $v\text{-B}_2\text{O}_3$ pur est un verre de composition simple et se structure en feuillets, ce qui est radicalement différent de l'arrangement de $v\text{-SiO}_2$. De plus, La T_g basse température (environ 520 K) du $v\text{-B}_2\text{O}_3$ procure plus de facilité pour les traitements thermiques et la fabrication des échantillons.

L'ordre à courte distance est bien établi. La diffraction des rayons-x montre que les atomes de bore sont connectés chacun à trois atomes d'oxygène pour former une structure plane sous forme de triangles liés par leurs sommets [84]. Les corrélations entre proches

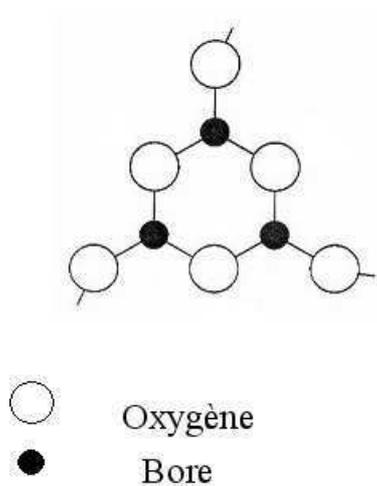


FIG. 3.1 – Anneau boroxol dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$.

voisins O-O et B-B sont bien connues grâce à la diffraction de neutrons haute résolution [85]. La diffusion inélastique de neutrons a permis de mettre en évidence les modes de rotation et vibration des unités triangulaires BO_3 [86]. Par une simulation de la structure, Swenson et Börjesson [87] proposent un angle moyen O-B-O de 120° avec une distribution large d'environ 20° . Les distances B-B sont plus longues en moyenne que les distances O-O [84, 85, 87]. Les angles B-O-B sont d'environ 130° avec une distribution large de 20° . Des mesures de diffraction et d'autres investigations ont montré un ordre à moyenne échelle : la présence d'anneaux boroxols plans qui sont composés de trois triangles BO_3 formant un triangle équilatéral et constituant ainsi un groupe hexagonal B_3O_3 (voir Fig.3.1).

L'existence des anneaux boroxols est proposée dès 1953 [88] et fut généralisée et étendue aux verres de borates binaires par Krogh-Moe [89, 90]. Des mesures de résonance magnétique nucléaire supportent ce modèle [91]. Les anneaux boroxols sont mis en évidence par des mesures de diffusion Raman [88, 89, 90, 92], diffusion de neutrons [93, 94], et résonance quadrupole nucléaire [96]. La concentration en anneaux fut durant longtemps sujet à controverse, mais la communauté scientifique semble actuellement s'accorder sur une valeur proche de 80% [84, 93, 94].

Connaître la structure de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ ne suffit pas pour relier des changements de propriété physique à des changements structuraux. En effet $v\text{-B}_2\text{O}_3$ est connu pour son aspect extrêmement hygroscopique. Il est donc nécessaire de connaître la teneur en eau des échantillons étudiés et de maîtriser également l'environnement de l'échantillon pendant les mesures.

Table 1
Basic characterization data of the different B_2O_3 glasses

Sample	Thermal treatment	[OH ⁻] (mol%)	ρ (kg/m ³)	T_g (K)	T_i (K)
W-1	as quenched	3.4	1818	555	558
W-2	490 K, 100 h	5.8	1866	537	497
D-1a	as quenched	0.27	1804	570	561
D-1b	as quenched	-	1804	572	569
D-2	585 K, 48 h	-	1806	565	552
D-3	530 K, 50 h	0.27	1826	570	550
D-4	525 K, 92 h	0.32	1823	569	534
D-5	480 K, 170 h	0.40	1834	568	530

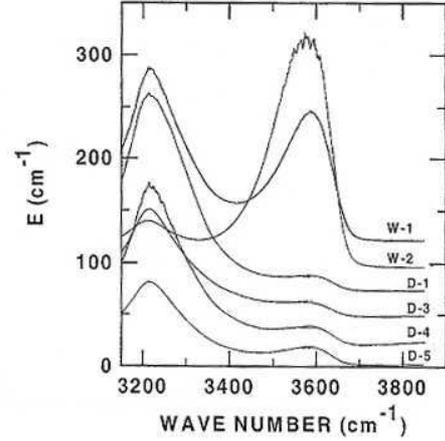


FIG. 3.2 – *A gauche : teneur en ions OH⁻ des échantillons de $v\text{-}B_2O_3$ utilisés par Ramos et al. [48]. A droite : bandes d'absorption des OH⁻ mesurées par spectroscopie IR sur ces mêmes échantillons. Les spectres sont décalés vers le haut de 25 cm⁻¹ les uns par rapport aux autres.*

3.2 Conditions expérimentales

Regardons tout d'abord quelles sont les informations que nous possédons sur la nature hygroscopique de $v\text{-}B_2O_3$ et le rôle que peut avoir l'eau sur les résultats de notre étude. Ensuite, nous précisons la procédure mise en place pour l'étude de l'influence de l'histoire thermique.

3.2.1 Présence d'eau dans $v\text{-}B_2O_3$

Comme nous venons de le dire, le verre de $v\text{-}B_2O_3$ est fortement hygroscopique. Sa teneur en eau dépend, semble-t-il, de la méthode de fabrication mais aussi de l'histoire thermique de l'échantillon.

Ramos et al. [48] ont stabilisé deux séries d'échantillons de $v\text{-}B_2O_3$ présentés Fig.3.2 : une série W1 et W2 (pour "wet") à haute teneur en ions hydroxydes OH⁻ (3.4 et 5.8 mol%) et une série D1 à D5 (pour "dry") à faible teneur en OH⁻ (0.27 à 0.40 mol%). La teneur en OH⁻ des échantillons est estimée à partir des mesures d'absorption IR de la Fig.3.2. La bande d'absorption à $\approx 3600\text{ cm}^{-1}$ est la signature des OH⁻ et la bande à $\approx 3200\text{ cm}^{-1}$ celle de l'eau de surface. L'intensité des bandes d'absorption des échantillons stabilisés sous atmosphère contrôlée sans eau laisse supposer que ce traitement augmente la quantité d'OH⁻ présente au sein de l'échantillon. En effet, les spectres d'absorption IR des deux échantillons W montrent qu'il est possible qu'une migration de l'eau présente

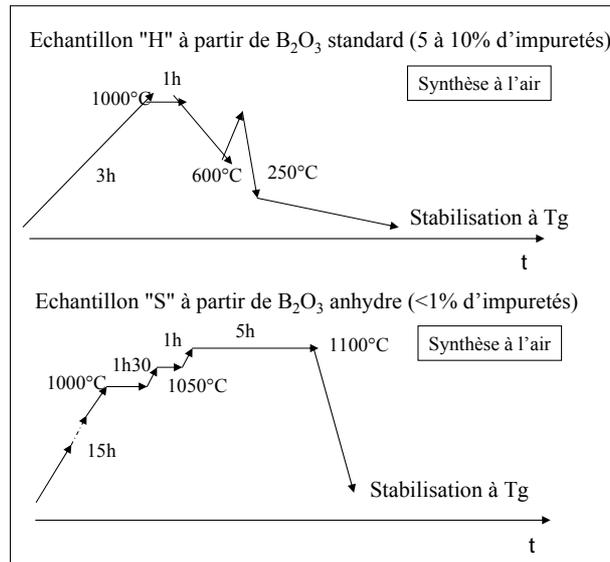


FIG. 3.3 – Procédure suivie pour la synthèse des deux échantillons de $v\text{-B}_2\text{O}_3$: l'échantillon H à forte teneur en eau et l'échantillon S à faible teneur en eau.

sur la surface de l'échantillon vers l'intérieur de l'échantillon ait lieu. On voit nettement que la bande à 3200 cm^{-1} de W_2 est moins intense que dans W_1 au profit de la bande à 3600 cm^{-1} . Ceci tend à montrer que la teneur en ions OH^- dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ évolue durant le traitement thermique.

L'étude rigoureuse de l'atténuation des phonons dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ demande donc de pouvoir comparer des mesures sur un échantillon à faible teneur en eau et des mesures sur un échantillon à forte teneur en eau. Cette démarche permet de pouvoir dissocier le rôle de l'eau dans l'atténuation des phonons du rôle du reste de la matrice vitreuse. Nous avons donc synthétisé deux échantillons de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ par deux procédés différents. Les échantillons ont été synthétisés par Saint Gobain Recherche (Aubervilliers).

3.2.2 Synthèse des échantillons et traitement thermique

La Fig.3.3 présente la procédure suivie lors de la synthèse des échantillons. La matière première, différente pour les deux types d'échantillon est fondue dans un creuset en platine puis le liquide est trempé dans l'air. La séquence en température dans le creuset est différente pour la synthèse de l'échantillon H , à forte teneur en OH^- , de celle pour la synthèse de l'échantillon S , à faible teneur en OH^- . H est synthétisé à partir d'oxyde de bore contenant entre 5 et 10 % d'impuretés et la séquence en température est résumée Fig.3.3. S est synthétisé à partir d'oxyde de bore anhydre, enrichi¹ en B_{11} (99,6%), et la séquence

1. L'échantillon était destiné également à des mesures de diffusion inélastique de neutrons

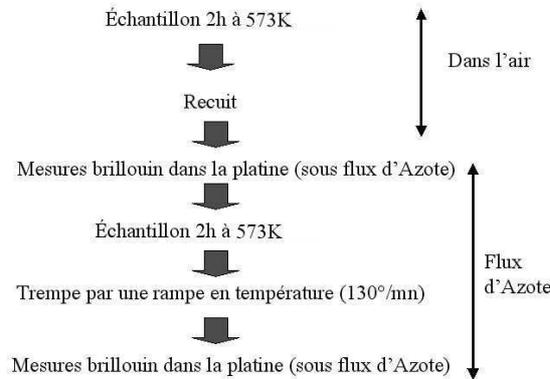


FIG. 3.4 – Procédure de mesure et de stabilisation suivie pour les deux échantillons.

en température est également résumée Fig.3.3. Après une stabilisation dans un four à une température proche de T_g afin d'éviter que les contraintes internes ne fragmentent les verres, les échantillons sont taillés puis polis à l'alcool. Comme on le verra à la fin de ce chapitre, l'échantillon H contient en fait environ 6 mol% d' OH^- alors que S seulement environ 0.5 mol%. Le volume des échantillons est choisi de manière à assurer une bonne homogénéité de la température pendant le traitement thermique. Typiquement, leur volume est d'environ $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$. Pour les mesures en température, les échantillons sont placés dans un four optique dont la cavité servant de réceptacle à l'échantillon est à peu de chose près de la taille des échantillons. L'élément chauffant, la sonde de température, et l'échantillon sont dans un environnement confiné. Ce confinement, ainsi qu'un système de refroidissement à eau, permet une régulation en température de l'échantillon de l'ordre de $\pm 0.1 \text{ K}$. Un balayage d'azote gazeux est assuré dans la chambre échantillon pendant les mesures.

La Fig.3.4 présente la séquence suivie pour le traitement thermique et les mesures Brillouin des échantillons de $\nu\text{-B}_2\text{O}_3$. Afin de bien connaître leur histoire thermique, les échantillons sont tout d'abord portés à 573 K pendant 2 heures. Ils sont ensuite stabilisés à 498 K pendant 90 heures (H) et 200 heures (S) avant une première série de mesures Brillouin. Ces résultats concernent donc des échantillons stabilisés que nous appellerons par la suite H_R et S_R (pour "Humide"/"Recuit" et "Sec"/"Recuit"). Après cette première série de mesures, les échantillons sont à nouveau portés 2 heures à 573 K pour annuler leur histoire thermique puis cette fois-ci trempé à $130^\circ/\text{mn}$. Une seconde série de mesures est alors prise sur ces échantillons que nous désignerons par H_T et S_T (pour "Humide"/"Trempe" et "Sec"/"Trempe"). Remarquons que les mesures se font sous atmosphère contrôlée (azote) et la stabilisation à l'air.

3.3 Mesures de diffusion Brillouin de la lumière

La Fig.3.5 donne des exemples de spectres de diffusion Brillouin de la lumière obtenus avec le SHR sur les échantillons stabilisés, H_R et S_R , à deux températures. On peut remarquer que pour une même température, la position et la largeur des pics Brillouin varient notablement d'un échantillon à l'autre. L'ajustement des spectres de diffusion Brillouin nous donne la fréquence Brillouin ν_B et la largeur du pic Brillouin $\Delta\nu_B$. Regardons maintenant l'effet d'un recuit sur la valeur de ν_B .

3.3.1 *Effet du recuit*

Nous avons effectué des mesures Brillouin pendant le temps de stabilisation à 498 K. Nous pouvons ainsi tracer l'évolution de ν_B en fonction du temps comme le montre la Fig.3.6 pour l'échantillon H . On remarque tout d'abord que la fréquence Brillouin augmente de façon notable au cours du temps, $\simeq 1$ GHz, pour atteindre une variation totale d'environ 5%. Le comportement asymptotique de l'évolution de la fréquence Brillouin nous indique que l'échantillon peut être considéré comme stabilisé au bout de ces 90 heures à 498 K.

Dans un deuxième temps nous nous sommes penchés sur l'évolution de ν_B en fonction de la température de stabilisation. Les mesures sont effectuées à 300 K après la stabilisation de l'échantillon. Celui-ci est différent des échantillons H et S du reste de l'étude mais contient néanmoins également une proportion importante d' OH^- . La Fig.3.7 montre le résultat d'une telle étude. Nous observons qu'une stabilisation en température de plus en plus basse entraîne des valeurs plus élevées de ν_B . Notons que cette évolution va dans le même sens que les résultats sur le Borosilicate de composition complexe étudié par Vacher et al. [54] qui ont également observé une diminution de la vitesse du son avec l'augmentation de la température de stabilisation.

3.3.2 *Etude en température*

Nous présentons sur la Fig.3.8, l'évolution de la fréquence Brillouin $\nu_B(T)$ en fonction de la température dans les quatre échantillons de $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Si l'on regarde les résultats des mesures après la trempe, on constate que les valeurs de $\nu_B(T)$ sont quasi-identiques à 300 K, environ 19.5 GHz, pour les deux échantillons (H_T et S_T). Quand au comportement en température, il est également très similaire. $\nu_B(T)$ semble décroître suivant une très faible pente jusqu'à 450 K. Ensuite, dans la zone de température proche de $T_g \approx 550$ K, $\nu(T)$ augmente puis décroît brutalement pour $T > T_g$. La présence, en plus ou moins grande quantité, d'ions OH^- ne semble donc pas avoir de conséquence sur la fréquence Brillouin dans un verre de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ trempé à partir d'une température supérieure à T_g .

Par contre, la stabilisation du verre à 498 K fait apparaître une différence importante entre les deux échantillons H_R et S_R . La fréquence Brillouin est d'environ 20.82 GHz pour

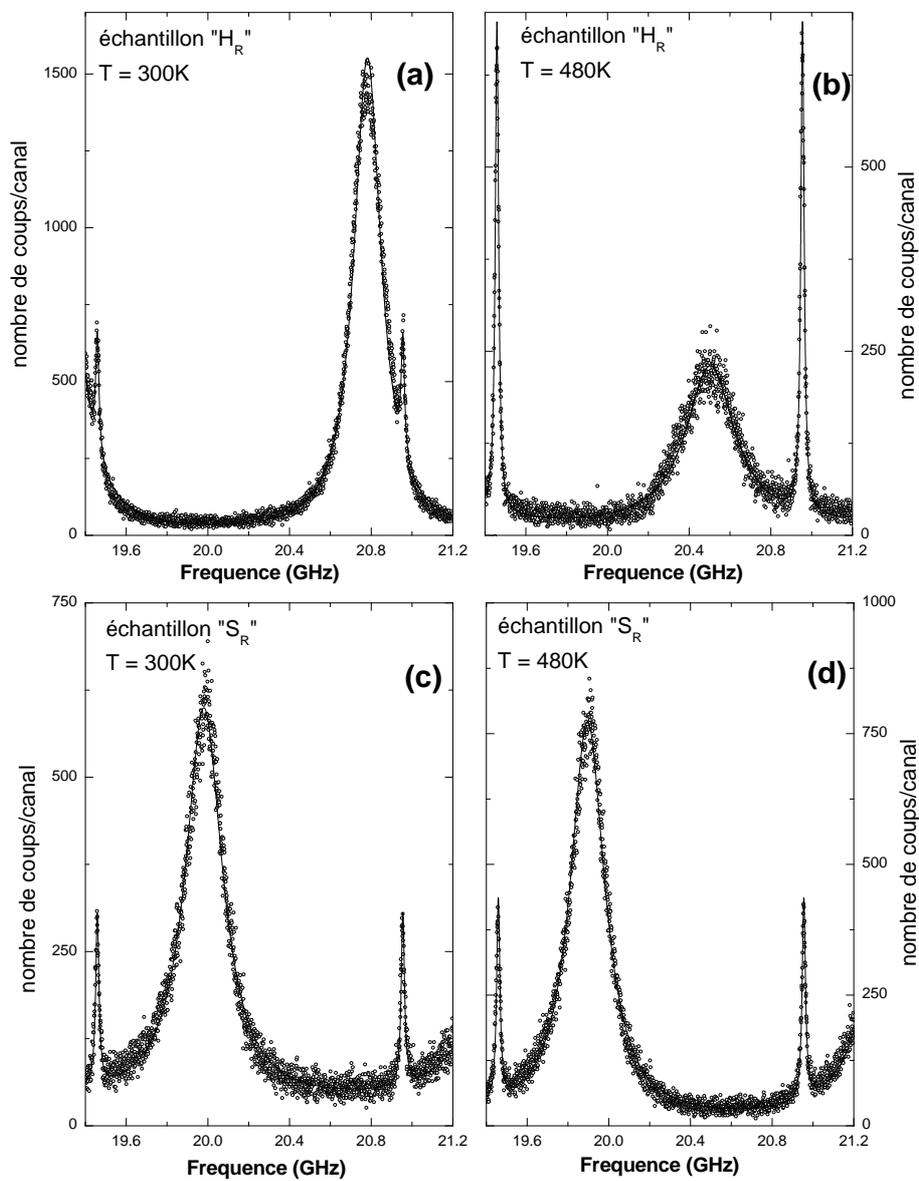


FIG. 3.5 – Spectres mesurés dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$ en rétrodiffusion sur deux échantillons stabilisés à 498 K et présentant une proportion d' OH^- différente.

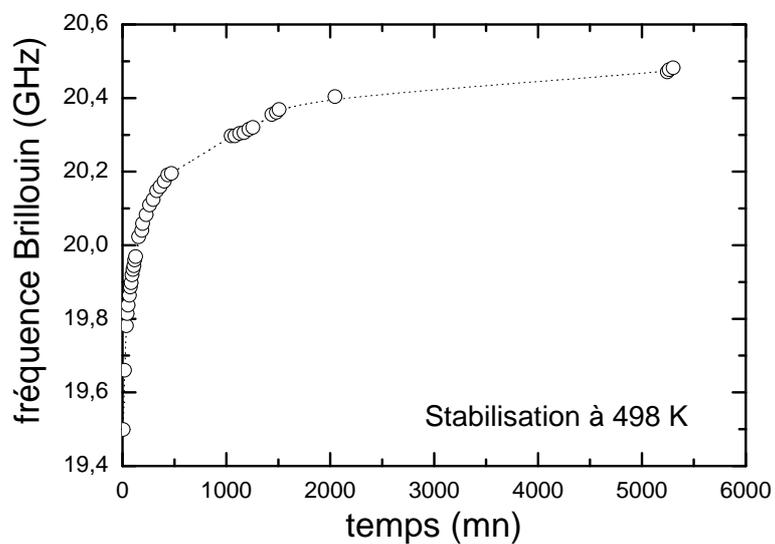


FIG. 3.6 – Stabilisation dans le temps de l'échantillon H. On voit bien le comportement asymptotique de la fréquence Brillouin. Les pointillés sont un guide pour les yeux.

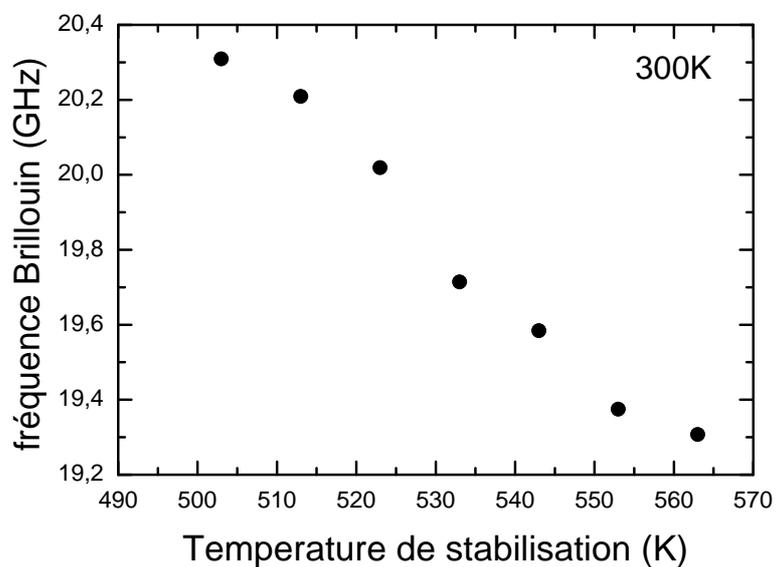


FIG. 3.7 – Evolution de la fréquence Brillouin à 300 K en fonction de la température de stabilisation dans un verre de $v\text{-B}_2\text{O}_3$.

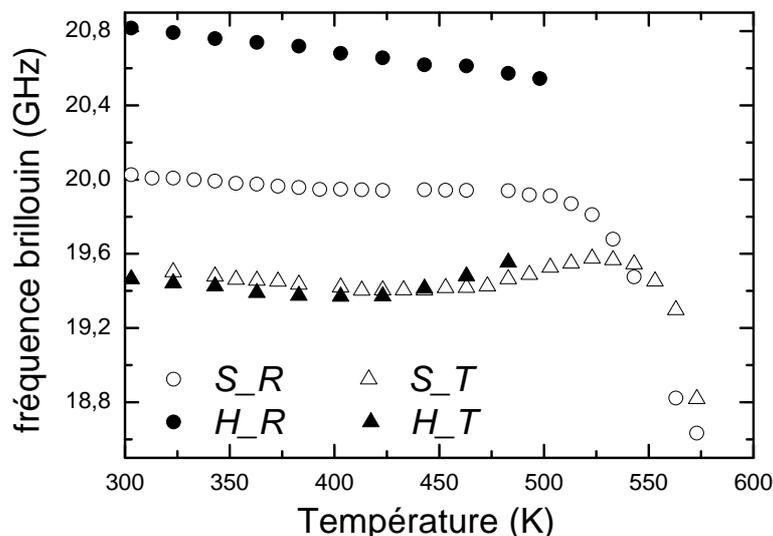


FIG. 3.8 – Dépendance en température de la fréquence Brillouin pour les quatre échantillons de $v\text{-B}_2\text{O}_3$.

H_R alors qu'elle n'est que de 20.03 GHz pour S_R . Notons que cet effet n'est pas dû au temps de stabilisation plus long de l'échantillon S_R car la Fig.3.6 montre que 90 heures suffisent pour stabiliser $v\text{-B}_2\text{O}_3$ à cette température. Il semble donc bien que les ions OH^- aient un effet structurant important mais uniquement lorsque le verre est stabilisé à une température inférieure à T_g .

En comparant le résultat de nos mesures à celles effectuées par Ramos et al. pour des recuits comparables, nous pouvons estimer que notre échantillon H_R , $\nu_B = 20.82$ GHz, contient un petit peu plus d' OH^- que le W2 de Ramos, $\nu_B = 20.58$ GHz [97] à savoir 5.8 mol% car la fréquence Brillouin augmente lorsque la concentration en OH^- augmente. De la même façon, en comparant notre échantillon S_R , $\nu_B = 20.03$ GHz, avec l'échantillon D5 de Ramos, $\nu_B = 19.79$ GHz, on est en mesure de penser que notre échantillon S_R ne contient pas moins de 0.40 mol% d' OH^- .

La conclusion de cette étude est qu'il semble assez difficile de pouvoir obtenir un échantillon de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ avec une très faible teneur en ions OH^- . La présence d' OH^- dans l'échantillon obtenu par des moyens conventionnels est inévitable et ceci semble affecter notablement les propriétés structurales et dynamiques du verre. Ce problème est loin d'être simple et ne semble pas élucidé. Nicholas, par exemple, voit apparaître après dé-compression d'un échantillon de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ sous pression un pic dans le spectre Raman qu'il attribue à l'eau alors que celle-ci était absente du spectre avant la compression [98]. La forme et la position du pic boson varient également avec la teneur en eau [99].

Rau et al. [60] se sont également trouvés confrontés à ce problème dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Ils ont effectué des mesures d'atténuation de phonons dans la gamme du KHz pour deux

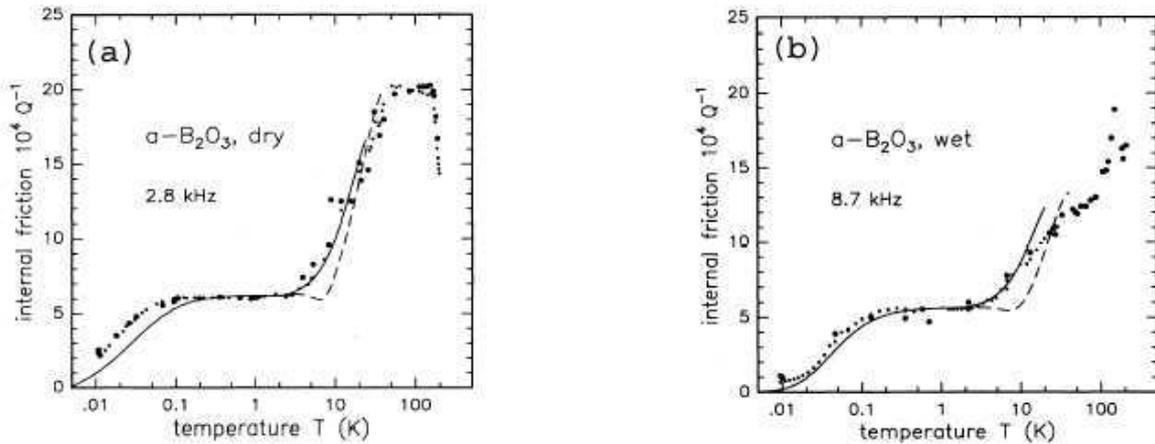


FIG. 3.9 – Q^{-1} en fonction de la température dans deux échantillon de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ [60] contenant 130 ppm et 1.6% d' OH^- .

échantillons de $v\text{-B}_2\text{O}_3$: un qualifié de "wet" avec 1,6% d' OH^- et un "dry" avec 130 ppm d' OH^- . Les résultats sont présentés dans la Fig.3.9. On voit tout de suite que les deux mesures sont très différentes. A moins de réussir à bien contrôler la quantité d'ions OH^- présente dans la matrice vitreuse de $v\text{-B}_2\text{O}_3$, il semble difficile de séparer proprement l'effet de la présence d' OH^- de celui de la stabilisation sur la propagation des phonons acoustiques.

3.4 Conclusion sur l'étude de $v\text{-B}_2\text{O}_3$

Durant l'étude de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ nous avons pu nous rendre compte de la difficulté que représentait la maîtrise de la teneur en eau d'échantillons hygroscopiques. Il semble en effet difficile d'obtenir des échantillons à très faible teneur en eau avec des moyens conventionnels.

Grâce à des mesures de diffusion Brillouin nous avons pu observer l'effet d'un recuit sur $\nu_B(T)$ dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Nous avons ainsi pu observer que la teneur en OH^- avait une influence notable sur les valeurs de ν_B mais uniquement pour les échantillons stabilisés à une température inférieure à T_g . Pour l'échantillon H , contenant environ 6 mol% d' OH^- , on observe une augmentation de près de 8% de ν_B .

Cette étude montre clairement que pour $v\text{-B}_2\text{O}_3$, les effets d'un recuit et de la présence d'eau sur la propagation des phonons sont difficilement dissociables. L'étude de l'atténuation des phonons dans les verres de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ passe donc nécessairement par l'étude d'une série d'échantillons où la teneur en eau est différente et contrôlée, ainsi que par l'étude parallèle des modifications de la structure engendrées par l'eau et par le recuit.

Cette approche si passionnante soit-elle demande un tel investissement en temps que notre objectif, l'étude de l'atténuation des phonons dans des verres de composition simple et dont la structure est connue, deviendrait l'étude exclusive de la propagation des phonons acoustiques dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$. Pour cette raison nous n'avons pas souhaité poursuivre plus avant cette étude.

Chapitre 4

Etude de $v\text{-GeO}_2$

4.1 Présentation de $v\text{-GeO}_2$

Le germanium Ge, juste en dessous de Si dans le tableau de Mendeleïv entre dans la composition de verres mixtes $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ (application technologique dans les fibres optiques, par exemple). Le dioxyde de germanium est souvent comparé à la matrice de la silice où les atomes de germanium se substituent aux Si. Il ne fait aucun doute que les deux verres sont très proches mais des différences notables existent.

Une première différence intéressante sur le plan pratique est la température de transition vitreuse. La T_g de $v\text{-GeO}_2$ est de 800 K contre 1500 K pour la silice. Ainsi, les traitements thermiques et la synthèse s'en trouvent facilités. La densité de $v\text{-GeO}_2$ vaut $\rho \approx 2.6 \text{ g.cm}^{-3}$ et celle de $v\text{-SiO}_2$, $\rho \approx 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$. L'atome Ge est plus lourd que Si, mais la différence vient également de la structure beaucoup plus compacte du germanate.

4.1.1 *Structure*

La matrice de $v\text{-GeO}_2$, comme celle de $v\text{-SiO}_2$, se compose de tétraèdres interconnectés par leurs sommets (cf Fig.4.1). Des expériences de diffraction de neutrons [100] nous indiquent que la distance moyenne Ge-O (1.74 Å) est supérieure à Si-O (1.62 Å) dans la silice. La distribution en angle entre tétraèdres (Ge-O-Ge) est moins large (environ 10°) que dans la silice (environ 60°) et l'angle moyen moins important (133° pour $v\text{-GeO}_2$ [100] contre 144° pour $v\text{-SiO}_2$). La matrice de tétraèdres est donc "plus désordonnée" dans $v\text{-SiO}_2$. Par contre les tétraèdres sont plus distordus dans $v\text{-GeO}_2$ [101] (angle O-Ge-O de 104 à 115°, pour un angle O-Si-O de 108 à 111°). Les deux verres possèdent les mêmes unités constitutives, mais le désordre structural semble donc différent dans $v\text{-SiO}_2$ et $v\text{-GeO}_2$.

Il résulte de ces considérations angulaires une différence en ce qui concerne l'ordre à moyenne distance. La matrice de $v\text{-GeO}_2$ semble dominée par des anneaux à 6 Ge et les anneaux à 3 Ge doivent être moins "plans" que dans la silice. La comparaison des spectres Raman de $v\text{-GeO}_2$ et $v\text{-SiO}_2$ est tout aussi riche. On retrouve les mêmes bandes que pour

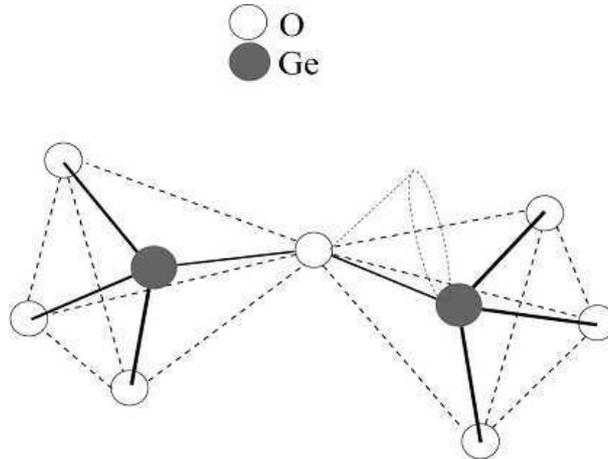


FIG. 4.1 – *Tetraèdres de $v\text{-GeO}_2$ connectés par les sommets.*

la silice avec des largeurs en rapport avec les distributions angulaires, et une bande propre à $v\text{-GeO}_2$ à 344 cm^{-1} , signature d'un mode impliquant principalement les atomes de Ge [102]. L'absence d'oxygène non-pontant est à souligner.

4.1.2 les ions hydroxyles OH^-

$v\text{-GeO}_2$ est un verre hygroscopique et les ions OH^- sont les principales impuretés des verres de $v\text{-GeO}_2$. Leur présence s'avère donc extrêmement importante dans la conception et le fonctionnement des fibres optiques dont le coeur est parfois dopé en $v\text{-GeO}_2$.

La littérature indique que suivant le procédé de formation des échantillons, la teneur en eau varie d'un échantillon à l'autre. L'observation des différentes données sur la présence d'eau dans $v\text{-GeO}_2$ montre que la position et la forme de la bande fondamentale d'absorption des OH^- varie d'une méthode de synthèse à une autre, ce qui n'est pas le cas dans $v\text{-SiO}_2$. Plotnichenko et al. suggèrent que les OH^- se positionnent différemment dans la matrice de $v\text{-GeO}_2$ en fonction du type de synthèse utilisée [103].

Toujours en nous appuyant sur la littérature, cette concentration en eau semble fixée durant la conception de l'échantillon et nous la considérons comme constante dans le temps par la suite. Suite aux difficultés rencontrées lors de l'étude de $v\text{-B}_2\text{O}_3$, nous avons souhaité contrôler le taux d' OH^- dans nos échantillons de $v\text{-GeO}_2$. Par précaution, les mesures d'absorption infra-rouge présentées Fig.4.2 ont été effectuées sur l'échantillon dans l'état utilisé pour les mesures de diffusion de la lumière. Des mesures d'absorption IR sur un échantillon trempé et un échantillon recuit de même origine ont montré une constance dans la teneur en eau.

L'absorption E est calculée à partir du spectre de transmission T suivant :

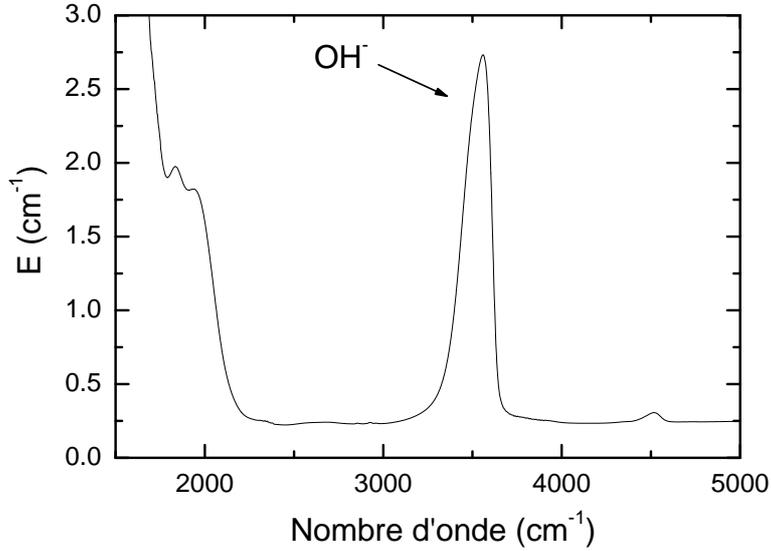


FIG. 4.2 – Spectre d'absorption infra-rouge de l'échantillon de $v\text{-GeO}_2$. La bande à 3600 cm^{-1} est attribuée au mode de la liaison OH^- .

$$E(\text{cm}^{-1}) = c\epsilon = \frac{1}{d} \cdot \log(1/T) \quad (4.1)$$

avec c la concentration, ϵ la section efficace du mode et d l'épaisseur de l'échantillon en cm.

Il nous reste à estimer la teneur en OH^- de notre échantillon utilisé pour les mesures de diffusion Brillouin de la lumière. Pour cela, nous avons à notre disposition des spectres de diffusion Raman et d'absorption IR que nous avons mesurés sur nos échantillons. On peut remarquer que la bande à 760 cm^{-1} attribuée au mode Ge-OH [104] n'apparaît pas sur le spectre Raman de la Fig.4.3, ni la bande à 2185 cm^{-1} sur le spectre d'absorption IR de la Fig.4.2 attribuée au mode Ge-H. La bande autour de 3600 cm^{-1} est attribuée aux OH^- simplement liés à un Ge. Un OH^- présentant une liaison hydrogène avec un oxygène non-pontant donne une bande d'absorption autour de 2860 cm^{-1} et avec un tétraèdre plus mobile une bande autour de 2220 cm^{-1} [105]. En tenant compte de l'attention apportée à la synthèse du verre, de l'aspect peu hygroscopique de $v\text{-GeO}_2$ et de l'intensité de la bande à 3600 cm^{-1} relevée dans le borate D1 de [95] (cf Fig.3.2), bande dont l'intensité E vaut $\simeq 14\text{ cm}^{-1}$, nous pouvons qualifier notre échantillon de " $v\text{-GeO}_2$ à faible teneur en eau".

En utilisant [106] établi pour la silice :

$$C_{\text{OH}}[\text{ppm}] = 42.69 \frac{\text{Log} \frac{T_1}{T_2}}{e[\text{cm}]} \quad (4.2)$$

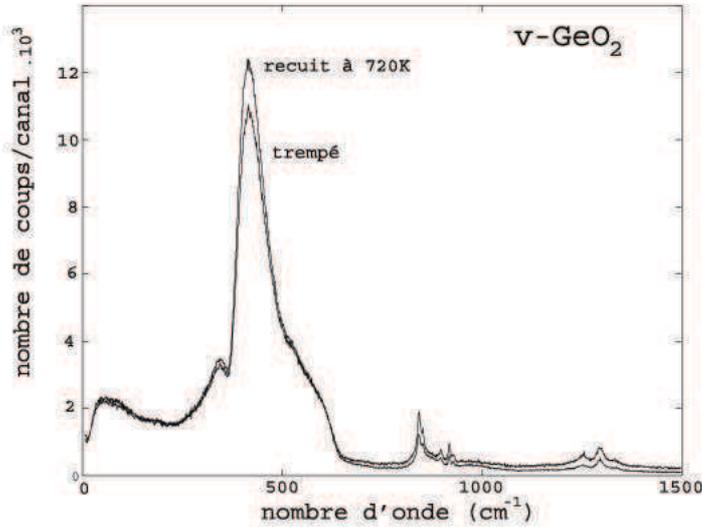


FIG. 4.3 – Influence de l’histoire thermique sur le spectre Raman de $v\text{-GeO}_2$.

avec e l’épaisseur de l’échantillon, T1 la transmission interne de l’échantillon à 3600 cm^{-1} et T2 l’estimation de la transmission interne de l’échantillon sans OH à 3600 cm^{-1} , on obtient pour cet échantillon une quantité d’OH $\simeq 100\text{ ppm}$.

Dans la suite, nous avons étudié le comportement des phonons acoustiques longitudinaux de fréquence hypersonique dans $v\text{-GeO}_2$ dans une gamme de température allant de 5 K à 900 K. Pour cela des mesures de diffusion Brillouin de la lumière ont été effectuées avec le SHR.

4.2 Conditions expérimentales

L’échantillon utilisé a été synthétisé par J.C. Lasjaunias du CRTBT Grenoble. Les dimensions de l’échantillon sont environ $10 \times 6 \times 5\text{ mm}^3$. Pour les mesures entre 5 K et 300 K l’échantillon est placé dans un cryostat. La température de l’échantillon est fixée par un flux d’ He gazeux chauffé provenant d’un réservoir d’ He liquide (4 K). La température de référence servant pour la régulation en température est alors prise par une diode silicium placée contre l’élément chauffant. La température relevée pour l’échantillon est donnée par une diode silicium placée près de l’échantillon. Le flux laser incident est fixé à 500 mW par défaut. Des mesures tests ont montré que jusqu’à 10 K, le décalage en fréquence du pic Brillouin, dû à l’élévation de température de l’échantillon sous flux laser, est inférieur à l’écart observé à cette température pour une variation de $\pm 1\text{ K}$. Cette variation est égale aux fluctuations en température que nous nous autorisons, mais par précaution, le flux est diminué à 250 mW pour les mesures effectuées à des températures

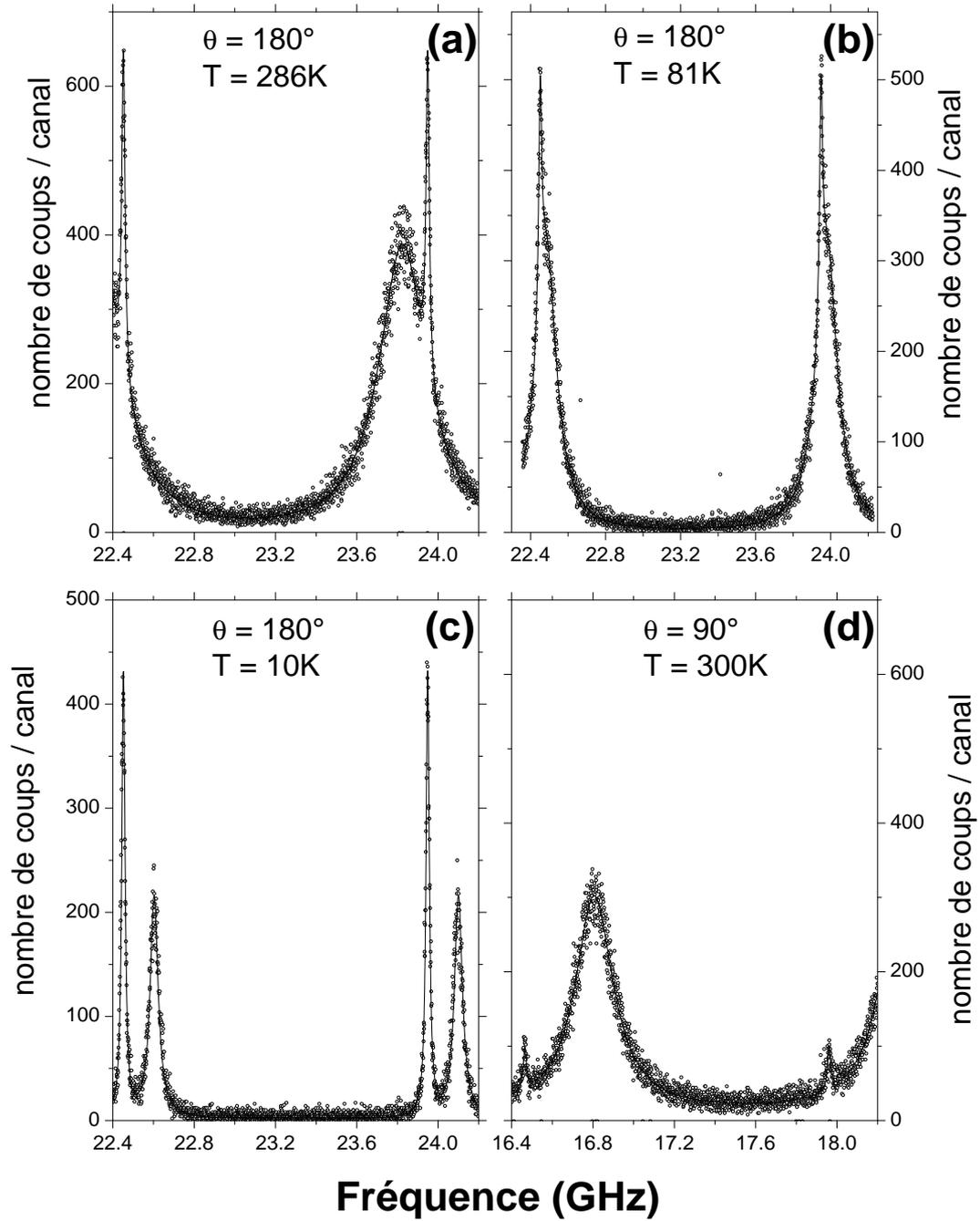


FIG. 4.4 – Exemples de spectres Brillouin mesurés dans $v\text{-GeO}_2$ en rétrodiffusion à différentes températures. Le spectre (d) est mesuré pour une géométrie de diffusion à $\theta = 90^\circ$.

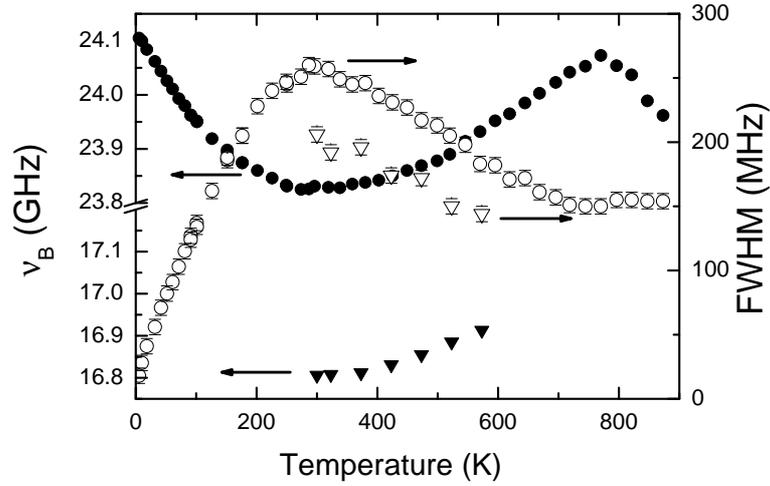


FIG. 4.5 – Dépendance en température des largeurs et fréquences Brillouin ν_B obtenues par l'ajustement des spectres de diffusion Brillouin dans $v\text{-GeO}_2$. Les symboles pleins représentent les fréquences Brillouin, les symboles vides les largeurs. Les cercles sont pour la rétrodiffusion et les triangles pour $\theta \approx 90^\circ$.

inférieures à 20 K. Pour les mesures entre 300 K et T_g , l'échantillon est placé dans l'air, dans un four optique. Que ce soit dans le four ou dans le cryostat, le signal provenant de l'échantillon passe nécessairement à travers plusieurs fenêtres qui en atténuent l'intensité. Notons que le changement d'environnement échantillon entraîne un faible décalage dans les valeurs absolues des fréquences des pics Brillouin. Le décalage en fréquence s'explique par la difficulté à reproduire à l'identique, d'un environnement échantillon à l'autre, la géométrie de diffusion dont dépend le vecteur de diffusion Q .

La Fig.4.4 donne des exemples de spectres de diffusion Brillouin de la lumière obtenus avec le SHR sur $v\text{-GeO}_2$. On peut remarquer que la largeur du pic Brillouin diminue énormément de 300 à 10 K mais qu'elle est toujours facilement mesurable. Notons que sur le spectre (b), le pic Brillouin coïncide avec le pic élastique. Néanmoins, l'ajustement donne des valeurs correctes pour ν_B et $\Delta\nu_B$. Le spectre (d) est mesuré avec la géométrie de diffusion à $\theta \approx 90^\circ$ et à 300 K. On soulignera que le spectre (a) résulte de l'accumulation de 100 scans alors que le spectre (d) de 1000 scans ($\simeq 1\text{h}30$). Pour faciliter la comparaison, (a) et (d) sont représentés avec la même échelle en ordonnée. L'utilisation d'une ouverture numérique inférieure pour limiter l'effet de l'élargissement par convergence explique en grande partie la différence d'intensité du pic Brillouin entre ces deux spectres.

Les paramètres libres de l'ajustement qui nous intéressent sont la pleine largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_B$ et la fréquence du phonon ν_B . La Fig.4.5 donne la dépendance de ces 2 paramètres avec la température. Pour mémoire, l'élargissement par convergence pris en compte en rétrodiffusion avec l'ouverture numérique de la lentille de collection de 0,04

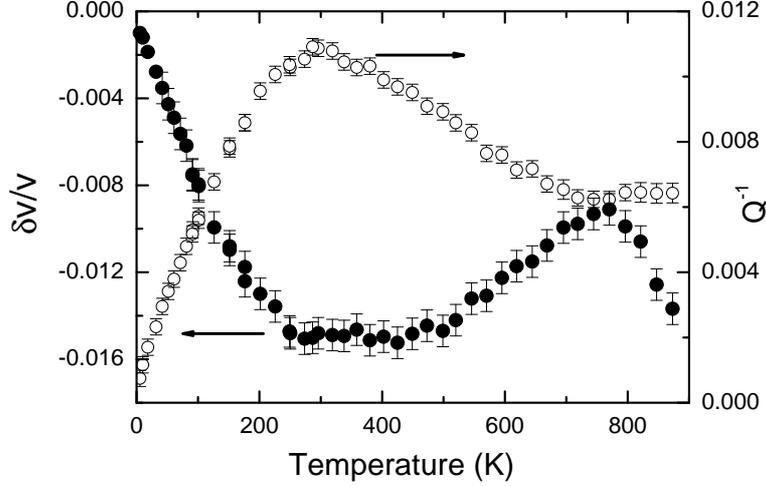


FIG. 4.6 – *Frottement interne Q^{-1} et vitesse relative $\delta v/v$ en fonction de la température dans $v\text{-GeO}_2$ pour une fréquence d'environ 24 GHz.*

et une fréquence de 24 GHz est d'environ 10 MHz (equation 2.18). Pour les mesures à $\theta \approx 90^\circ$, l'ouverture numérique est de 0,005. L'élargissement par convergence pris en compte vaut alors environ 80 MHz.

Avec les paramètres ν_B et $\Delta\nu_B$ nous pouvons calculer la variation relative de la vitesse $\delta v/v$, ainsi que le frottement interne Q^{-1} en fonction de la température. Rappelons que :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta\nu_B}{\nu_B} \quad \text{et} \quad \nu_B = \frac{vn}{\lambda_0} 2\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.3)$$

Alors que les mesures de diffusion Brillouin donnent une mesure directe de Q^{-1} , l'obtention des vitesses nécessite de connaître l'indice de réfraction de $v\text{-GeO}_2$ à la température à laquelle s'effectue la mesure. Par la suite nous prendrons comme valeur de n celle calculée à partir de l'indice de notre échantillon mesuré au moyen d'un réfractomètre, à 300 K pour la longueur d'onde 514 nm, à savoir $n = 1.610$. La variation linéaire en température de n prise en compte, extraite de la littérature, est de $1.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour les températures supérieures à 300K [107]. Cette dépendance linéaire est étendue aux températures inférieures à 300 K comme dans [19].

La dépendance en température de Q^{-1} , tracée sur la Fig.4.6, est largement dominée par un pic. En effet, en partant des basses températures, Q^{-1} augmente jusqu'à atteindre un maximum autour de 300 K puis diminue jusqu'à environ 700 K. De 700 à 900 K, autour de T_g , Q^{-1} semble quasi-constant. Le comportement de $\delta v/v$ semble quand à lui, typique des verres constitués d'unités élémentaires tétraédriques. $\delta v/v$ chute jusqu'à 300 K, remonte jusqu'à T_g , puis décroît à nouveau. Le pic observé sur Q^{-1} est bien plus important que celui observé à 35 GHz dans $v\text{-SiO}_2$. Il est le signe que l'atténuation

des phonons dans $v\text{-GeO}_2$ est principalement dominée par les relaxations thermiquement activées. De plus, en utilisant les mesures obtenues dans la géométrie à 90° pour les températures supérieures à la température ambiante, on montre que la largeur du pic Brillouin est proportionnelle à la fréquence ($\Gamma \propto \Omega$) dans ce régime et non pas $\Gamma \propto \Omega^2$. Ceci écarte probablement une contribution notable de l'anharmonicité dans $v\text{-GeO}_2$ aux fréquences Brillouin, contrairement au cas de la silice [25].

Le modèle utilisé par la suite pour décrire le comportement de Q^{-1} et $\delta v/v$ en fonction de la température, sera celui rendant compte de l'effet des relaxations thermiquement activées, le modèle TAR.

4.3 Discussion sur le modèle TAR : choix de $P(V)$, $f(\Delta)$ et τ

Dans la gamme de température étudiée, nous considérons donc que le phénomène physique dominant est la relaxation classique d'entités structurales (TAR). Nous avons ajusté nos données en utilisant le modèle TAR représentant la dépendance en température de Q^{-1} et $\delta v/v$ ainsi que des mesures de Q^{-1} à des fréquences beaucoup plus basses prises dans la littérature.

Rappelons que la contribution des relaxations structurales au frottement interne s'exprime de la manière suivante :

$$Q_{rel}^{-1} = \frac{\gamma^2}{\rho v^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} P(\Delta, V) \frac{1}{k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} d\Delta dV. \quad (4.4)$$

et la variation relative de vitesse correspondante $\delta v/v$:

$$(\delta v/v)_{rel} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\rho v^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} P(\Delta, V) \frac{1}{k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2} d\Delta dV. \quad (4.5)$$

avec

$$\tau = \tau_0 e^{V/k_B T} \operatorname{sech}\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \quad (4.6)$$

L'utilisation de ces expressions implique le choix d'une distribution de barrières V et d'asymétries Δ : $P(V, \Delta)$. Le désordre implique que les énergies V et Δ présentent une distribution $P(\Delta, V)$ très large. N'ayant aucun argument contraire et par commodité, nous supposons dans la suite que les deux distributions sont indépendantes :

$$P(\Delta, V) = f(\Delta)g(V) \quad (4.7)$$

Comme dans [25], nous choisissons une distribution gaussienne $g(V)$ de barrières V , caractérisée par V_0 :

$$g(V) = N_g \frac{1}{V_0} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{V^2}{V_0^2}\right) \quad (4.8)$$

avec

$$N_g^{-1} = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{2} x^2\right) dx \quad (4.9)$$

Nous choisissons également une distribution gaussienne $f(\Delta)$ de l'asymétrie du potentiel caractérisée par Δ_C qui va jouer le rôle de *cut-off*, comme utilisé par Bonnet [108] et Vacher [25]:

$$f(\Delta) = N_f f_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\Delta_C^2}\right) \quad (4.10)$$

avec

$$N_f^{-1} = \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{1}{2} \delta^2 x^2\right) dx = \sqrt{2\pi}/\delta \quad (4.11)$$

avec $\delta \equiv V_0/\Delta_C$ le rapport entre la hauteur de barrière moyenne et la valeur limite de l'asymétrie.

Alors, la densité totale de défauts est donnée par :

$$N \equiv \int_{-\infty}^\infty d\Delta \int_0^\infty dV P(\Delta, V) = f_0 V_0 \quad (4.12)$$

Nous utiliserons ensuite les expressions présentées pour τ et $P(\Delta, V)$, ainsi que la même approximation que dans [109] et [25]: $\text{sech}(\Delta/2k_B T)$ est remplacé par 1 pour $|\Delta| < 2k_B T$, par 0 sinon. Ceci permet d'éliminer les fonctions $\text{sech}(\Delta/2k_B T)$ et de redéfinir les bornes d'intégration en Δ par $\pm 2k_B T$. Cette approximation permet également de définir une constante sans dimension $C \equiv \gamma^2 f_0 N_g / \rho v^2$ permettant d'ajuster l'intensité de l'effet des relaxations. Q^{-1} et $\delta v/v$ s'écrivent alors :

$$Q_{rel}^{-1} = C \Phi\left(\frac{\sqrt{2}k_B T}{\Delta_C}\right) \frac{1}{T} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{V^2}{V_0^2}\right) \frac{\Omega \tau_0 \exp(V/k_B T)}{1 + \Omega^2 \tau_0^2 \exp(2V/k_B T)} dV. \quad (4.13)$$

$$(\delta v/v)_{rel} = -\frac{1}{2} C \Phi\left(\frac{\sqrt{2}k_B T}{\Delta_C}\right) \frac{1}{T} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{V^2}{V_0^2}\right) \frac{1}{1 + \Omega^2 \tau_0^2 \exp(2V/k_B T)} dV. \quad (4.14)$$

où $\Phi(z)$ est la fonction erreur: $\Phi(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-x^2) dx$. Les paramètres libres de l'ajustement sont: C , V_0 , τ_0 et δ . Il est parfois indispensable de rajouter C_1 et C_2 , paramètres permettant de modifier l'amplitude des mesures de Q^{-1} , et de prendre ainsi en compte d'éventuels écarts dus à l'instrumentation entre deux jeux de données d'origine différente.

Une façon d'estimer les valeurs de τ_0 et V_0 depuis l'expression (4.6) consiste à considérer l'absorption maximale qui intervient pour $\omega\tau \approx 1$. En considérant T_{max} la position en température du pic de relaxation à une fréquence donnée, il est possible de tracer le diagramme d'Arrhénius du pic d'absorption et d'en déduire τ_0 et V_0 . Dans les faits, il est difficile d'avoir une estimation précise des valeurs de τ_0 et V_0 par cette méthode dans v -GeO₂ : En 1964, Strakna et al. [62] à partir de mesures ultrasonores font une estimation de $\tau_0 \approx 10^{-12}$ s et $V_0/k_B \approx 1390$ K. En 1972, Böhm [110] grâce à des mesures de conductivité diélectrique estime $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s et $V_0/k_B \approx 2900$ K. En 1989, Sakai et al. [64] à partir de mesures ultrasonores et HBR ("High-Resolution Bragg Reflection") estime $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-13}$ s et $V_0/k_B \approx 1510$ K. En 1995, Rau et al. [60] estime à partir de mesures d'atténuation à 6.3 kHz $\tau_0 \approx 1.6 \cdot 10^{-13}$ s et $V_0/k_B \approx 2200$ K. En 1998, Hertling et al. [19] compilant ces différents résultats, auxquels ils ajoutent leur propre mesure de diffusion Brillouin de la lumière, estiment finalement que $\tau_0 \approx 1.2 \cdot 10^{-14}$ s et $V_0/k_B \approx 2400$ K.

4.4 Ajustement des mesures de diffusion Brillouin de la lumière

Le choix d'imposer une valeur de coupure Δ_C à l'asymétrie ne repose sur aucune information sur la nature ou l'environnement proche des défauts jouant un rôle dans les relaxations thermiquement activées. Jusqu'à maintenant les essais d'ajustement des pics de relaxation structurale supposaient une distribution $f(\Delta)$ constante jusqu'à $\Delta = V_0$. C'est ce qu'ont fait Hertling et al. sur des mesures de diffusion Brillouin de la lumière dans v -GeO₂ [19].

4.4.1 Mesures de Hertling et al., ajustement avec $f(\Delta)$ constant et $\Delta_C = V_0$

En 1998, Hertling et al. ajustent $Q^{-1}(T)$ avec un modèle TAR décrit par $g(V)$ gaussien caractérisé par V_0 et $f(\Delta)$ constant allant jusqu'à V_0 . Durant la procédure d'ajustement, τ_0 est fixé à la valeur obtenue par la méthode utilisant le diagramme d'Arrhénius, $\tau_0 = 1.2 \cdot 10^{-14}$ s. L'ajustement donne $V_0/k_B = 1950$ K.

La Fig.4.7(a) présente l'ajustement de Q^{-1} pour les fréquences Brillouin et l'extrapolation à plus basse fréquence du modèle. On comparera tout d'abord la qualité des données par rapport à nos mesures (Fig.4.6). Le pic dominant est bien visible, avec un maximum vers 300 K et une décroissance à haute température qui semble se poursuivre aux températures proches de T_g dans la courbe calculée, alors que les points expérimentaux sont en majorité au dessus de cette courbe pour $T > 600$ K. De même, il existe un écart entre l'ajustement et les données expérimentales aux basses températures. Quand à l'extrapolation aux plus basses fréquences, comme le font remarquer les auteurs eux-mêmes, elle donne un bon ordre de grandeur et un aspect correct du pic, mais ne passe pas par les

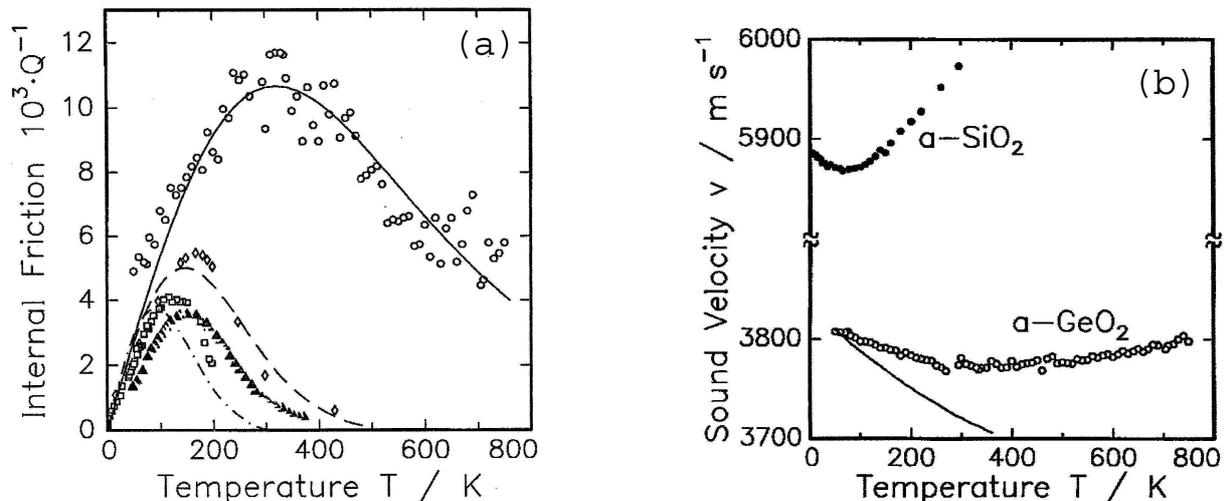


FIG. 4.7 – En (a), ajustement de Q^{-1} mesuré par diffusion Brillouin dans $v\text{-GeO}_2$ [19] (cercles) avec $f(\Delta)$ constant et $\Delta_C = V_0$, ainsi que l'extrapolation du modèle TAR avec les mêmes paramètres aux basses fréquences (6.3 KHz (carrés) [60], 21.2 (triangles) [62] et 20 MHz (losanges) [16]). En (b), vitesse du son en fonction de la température dans $v\text{-GeO}_2$ (cercles). La ligne continue représente le calcul à partir du modèle avec les paramètres obtenus lors de l'ajustement de Q^{-1} .

points expérimentaux. La Fig.4.7(b) montre la dépendance en température de la vitesse du son. La ligne continue est le calcul de la vitesse en utilisant les paramètres obtenus avec l'ajustement de Q^{-1} . Sa dépendance en température ne décrit absolument pas la courbe expérimentale. La vitesse calculée diminue rapidement dès les basses températures, alors que la valeur mesurée diminue beaucoup moins vite jusqu'à atteindre un minimum vers 300-400 K puis remonte avec les hautes températures.

Ce jeu de données et l'ajustement décrit plus haut ne permet pas de décrire correctement Q^{-1} et $\delta v/v$ et ne permet donc pas de distinguer les différents processus intervenant dans l'atténuation de l'onde, ni de quantifier leur poids respectif. C'est pourquoi nous avons voulu ajuster nos propres mesures, plus précises, avec le modèle des TAR. Deux tentatives sont présentées ci-dessous.

4.4.2 Première tentative avec $f(\Delta)$ gaussien et $\Delta_C = V_0$

Nous avons à notre tour voulu faire ressortir les différentes contributions responsables de l'atténuation des hypersons dans ces gammes de fréquence et de température. Notre première démarche en ce sens est celle utilisée par Vacher et al. [40]: un ajustement des mesures basse fréquence nous fournit les paramètres permettant de décrire le pic de relaxation aux fréquences hypersonores. En effet il est admis qu'à ces fréquences et ces

températures, les relaxations activées thermiquement sont les seuls processus responsables de l'atténuation de l'onde sonore. Une fois les paramètres permettant une bonne description du pic de relaxation obtenus nous utilisons ceux-ci pour tracer le pic de relaxation à 24 GHz.

La littérature fournit quelques mesures d'atténuation du son en fonction de la température, et cela à différentes fréquences pour $v\text{-GeO}_2$. Comme nous l'avons déjà remarqué, les techniques utilisées diffèrent et l'utilisation de résultats issus de sources diverses pour une analyse quantitative reste périlleuse et impose de prendre quelques précautions. Le jeu de mesures utilisé comprend des mesures de Q^{-1} à 6.3 [60] et 50 KHz [111], à 20.0 [16], 7.8 et 21.2 MHz [62] et bien entendu nos mesures à 24 GHz.

Inclure les mesures à 6.3 KHz dans la procédure d'ajustement entraîne une valeur du paramètre τ_0 autour de 10^{-21} s. Le pic mesuré y est visiblement trop large. Dans la même publication, les mesures effectuées sur un échantillon de $v\text{-B}_2\text{O}_3$ contenant beaucoup d'eau, où l'auteur relève un pic supplémentaire autour de 150 K, nous laissent penser que le même pic peut être présent dans ces mesures sur $v\text{-GeO}_2$. En effet l'échantillon de $v\text{-GeO}_2$ étudié dans cet article contient 1% d'eau. Ces données sont donc définitivement écartées.

Les paramètres libres de l'ajustement des jeux de mesure de Q^{-1} présenté dans la Fig.4.8 sont : l'intensité C , la coupure V_0 de $P(V)$, τ_0 ainsi que C_1 pour ajuster l'amplitude du pic à 50 KHz et C_2 pour les pics à 7.8 et 21.2 MHz (mesures obtenues avec le même appareil). Pour le premier ajustement présenté Δ_C est fixée comme souvent dans la littérature [19] à $\Delta_C = V_0$, c'est à dire $\delta = 1$.

L'ajustement donne $C_1 = 3.5 \pm 0.1$ et $C_2 = 0.612 \pm 0.002$. La publication d'où sont issues les données à 50 KHz dans $v\text{-GeO}_2$ comprend également une mesure dans la silice dans les mêmes conditions. En comparant l'amplitude du pic dans $v\text{-SiO}_2$ avec l'amplitude de Q^{-1} mesurée aux fréquences de 11.4 [27] et 180 KHz [15], on trouve également un facteur d'environ 3.5 (à comparer avec C_1). Les mesures de résonance de [111] semblent donc bien présenter une amplitude du pic environ 3.5 fois trop grande pour pouvoir être comparée sans correction à d'autres jeux de données. Quand à la valeur faible de C_2 , les pics à 7.8 et 21.2 MHz sont également connus pour être d'amplitude trop faible [25]. En nous appuyant sur ces considérations nous validons ces valeurs données par l'ajustement pour C_1 et C_2 .

Regardons maintenant la qualité de l'ajustement : les données expérimentales, corrigées de ces facteurs d'amplitude, ainsi que le résultat de l'ajustement pour 50 KHz et 20 MHz sont représentés sur la Fig.4.8. On constate que, au mieux, les lignes continues représentant l'ajustement passent "au travers des points expérimentaux". En effet, la position des maxima des pics, même si elle est proche, est à trop basse température. L'aspect des pics n'est pas non plus très bien reproduit par l'ajustement. Le modèle ne peut pas tenir compte de la forme du pied aux hautes températures. De plus, il est troublant de remarquer que le pic expérimental à 21.2 MHz est à plus basse température que celui à 20 MHz. Ceci nous rappelle qu'il est délicat de comparer de manière quantitative des jeux de données issus

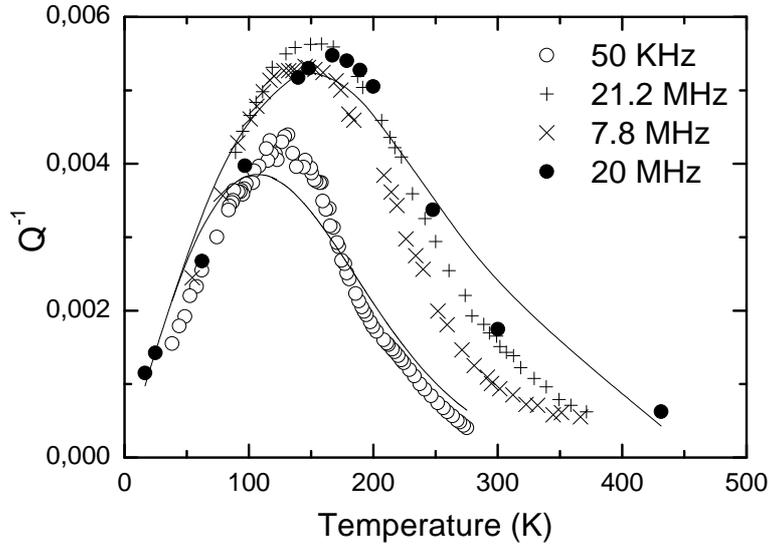


FIG. 4.8 – Dépendance en température et en fréquence de Q^{-1} [111, 62, 16] dans $v\text{-GeO}_2$. Les lignes représentent les ajustements pour 50 KHz et 20 MHz par le modèle TAR avec $\Delta_C = V_0$. Les données expérimentales sont corrigées des facteurs d'amplitude C_i .

d'expériences différentes. Les valeurs des autres paramètres trouvés sont $C = 0.057 \pm 0.004$, $V_0 = 2400 \pm 150$ K et $\tau_0 = 6.3 \cdot 10^{-16} \pm 4.7 \cdot 10^{-16}$ s, une valeur qui paraît irréaliste.

En utilisant ces valeurs de paramètres, nous avons ensuite tracé Q_{rel}^{-1} et $(\delta v/v)_{rel}$ à 24 GHz afin d'estimer la part due aux relaxations structurales. La Fig.4.9, qui représente Q_{exp}^{-1} en fonction de la température, montre que le calcul de Q_{rel}^{-1} à cette fréquence donne un pic centré autour de 250 K et qu'il existe alors un excès dans la valeur de Q_{exp}^{-1} par rapport au pic de relaxation calculé. La ligne discontinue représente cette différence. De fortes similitudes existent entre les structures de $v\text{-GeO}_2$ et de $v\text{-SiO}_2$. L'importance des processus anharmoniques dans l'atténuation des hypersons est depuis longtemps soupçonnée dans la silice [40] et vient récemment d'être démontrée [25]. Un excès par rapport à Q_{rel}^{-1} dans $v\text{-GeO}_2$ n'est donc a posteriori pas surprenant et pourrait être attribué à la présence de processus anharmoniques. Quand au tracé de $(\delta v/v)_{rel}$ (Fig.4.10), il montre une complète inadéquation avec les données expérimentales. En effet, $(\delta v/v)_{exp}$ présente un minimum bien marqué autour de 300 K. Le calcul issu de l'ajustement présente quand à lui une forte décroissance jusqu'à 600 K suivie d'un plateau. Remarquons que cet écart entre les vitesses mesurées et les vitesses calculées est similaire à celui trouvé par Hertling et al. (Fig.4.7 à droite).

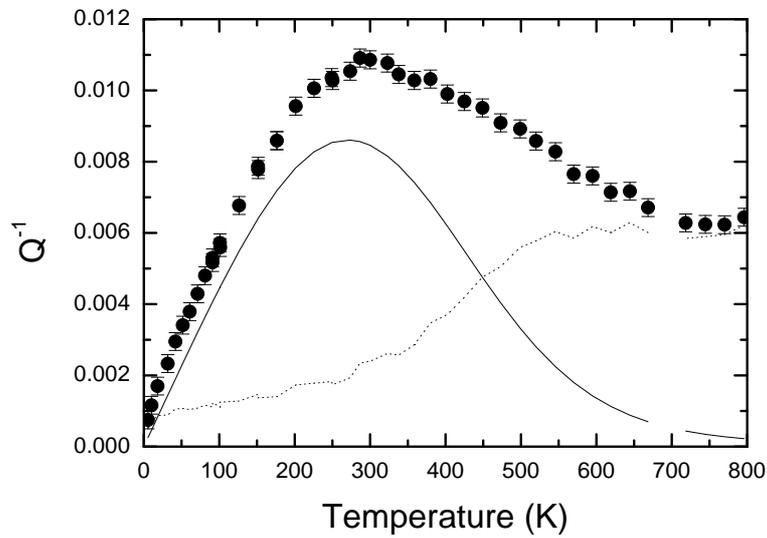


FIG. 4.9 – Mesures de Q^{-1} à 24 GHz. La ligne continue représente le calcul de Q^{-1} avec les paramètres de fit obtenus aux plus basses fréquences. La ligne pointillée représente la différence entre cette extrapolation et les données expérimentales.

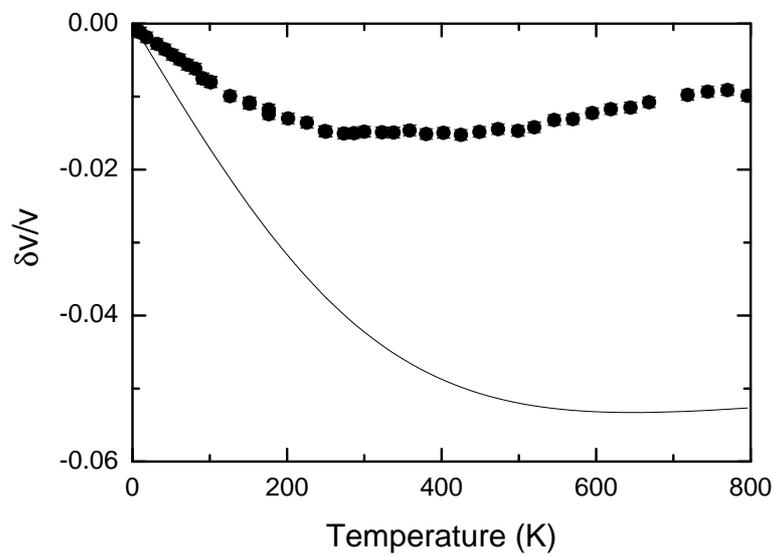


FIG. 4.10 – Mesures de $\delta v/v$ à 24 GHz. La ligne continue représente le calcul de $\delta v/v$ avec les paramètres de fit obtenus aux plus basses fréquences.

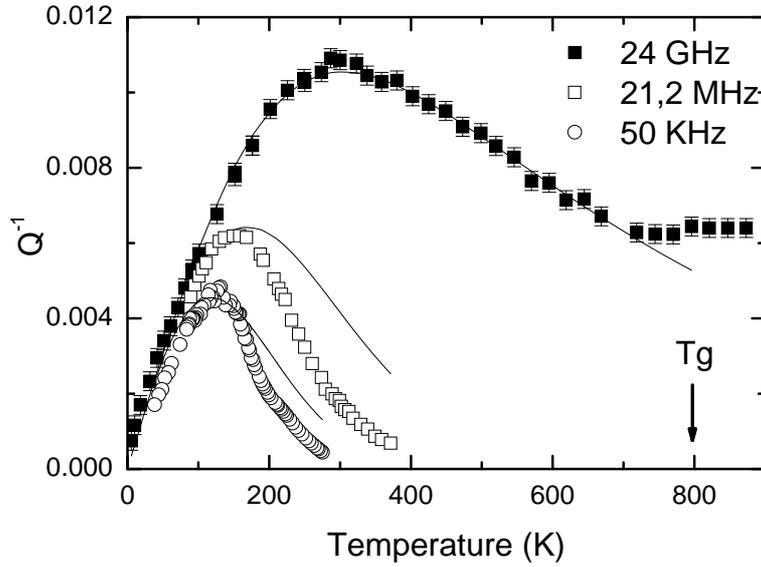


FIG. 4.11 – Q^{-1} Brillouin à 24 GHz et résultat de l'ajustement simultané de Q^{-1} et $\delta v/v$ par le modèle TAR incluant le cut-off δ dans la distribution d'asymétrie. Est également représentée l'extrapolation du modèle à plus basse fréquence.

4.4.3 Seconde tentative en laissant δ comme paramètre libre

Cette mauvaise description de la variation relative de vitesse, renforcée par la faible valeur obtenue pour τ_0 , de l'ordre de 10^{-16} s, nous a amené à explorer une seconde voie. En effet, la coïncidence du maximum d'atténuation et du minimum dans la variation de la vitesse nous suggère que les processus TAR sont dominants dans v -GeO₂. Nous avons donc dans un deuxième temps ajusté directement nos mesures de diffusion Brillouin de la lumière en considérant uniquement ce processus. L'ajustement est fait, cette fois-ci, simultanément sur Q^{-1} et $\delta v/v$.

Pour parvenir à une bonne description simultanée des deux grandeurs, il est nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire dans le modèle : une valeur de coupure Δ_C dans la distribution d'asymétrie $f(\Delta)$. Les paramètres libres de l'ajustement sont donc cette fois-ci C , V_0 , τ_0 et $\delta = V_0/\Delta_C$. La gamme de température utilisée dans la procédure d'ajustement est limitée aux températures inférieures à 600 K. En effet, un changement de comportement de Q^{-1} est visible autour de 700 K, probablement dû à la proximité de T_g . L'ajustement donne les paramètres suivants : $C = 0.0087 \pm 0.004$, $V_0/k_B = 2200 \pm 150$ K, $\delta = 6.3 \pm 0.5$ et $\tau_0 = 1.2 \pm 0.05 \cdot 10^{-13}$ s ce qui est une valeur beaucoup plus raisonnable.

Les Fig.4.11 et Fig.4.12 présentent le résultat de cet ajustement simultané pour Q^{-1} et $\delta v/v$ ainsi que l'extrapolation du modèle aux plus basses fréquences. Dans la Fig.4.11, Les valeurs C_i relatives à l'amplitude de l'atténuation à basse fréquence sont fixées de

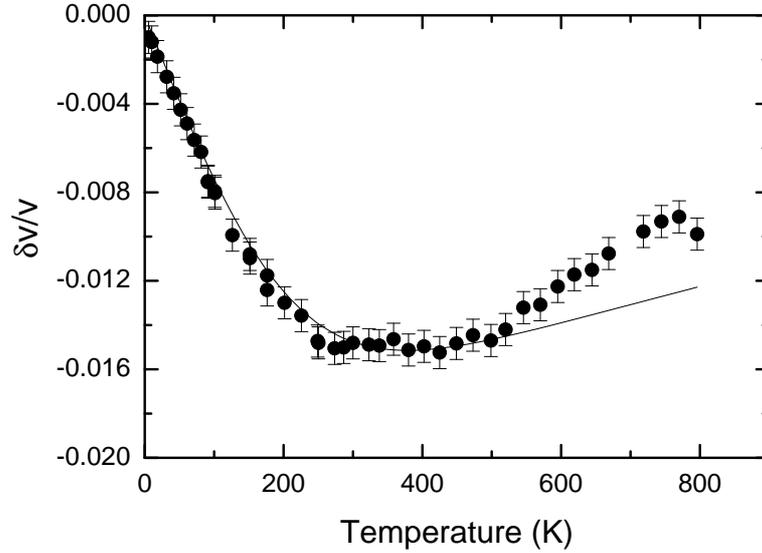


FIG. 4.12 – $\delta v/v$ Brillouin à 24 GHz et résultat de l'ajustement simultané de Q^{-1} et $\delta v/v$ par le modèle TAR incluant le cut-off δ dans la distribution d'asymétrie.

manière à reproduire aux mieux les données expérimentales. Ces valeurs sont alors légèrement supérieures aux valeurs obtenues au paragraphe précédent. L'ajustement des données Brillouin est de bonne qualité, Q_{rel}^{-1} décrit correctement Q_{exp}^{-1} jusqu'à 700 K. Par contre l'extrapolation à 50 KHz et 21 MHz montre des pics de Q^{-1} avec une largeur et une intensité trop importante. Les relaxations que nous décrivons par les paramètres de l'ajustement des mesures de diffusion Brillouin semblent surestimées. En effet, l'ajustement décrit correctement Q_{exp}^{-1} jusqu'à 700 K, et ce, sans tenir compte de la présence (même faible) de processus anharmoniques ou d'autres processus relaxationnels présents aux abords de T_g . Dans cette zone correspondant au passage solide-liquide, il doit forcément exister d'autres processus relaxationnels comme le couplage des ondes acoustiques avec des mouvements de réorganisation de la matrice vitreuse. La présence de telles relaxations est suspectée à la vue du plateau de Q^{-1} pour $T > 700$ K et à la décroissance de $\delta v/v$ au dessus de 800 K.

Aux plus basses températures ($T < 50$ K), la courbe expérimentale de Q^{-1} à 24 GHz présente un léger excès par rapport à la courbe calculée, $\approx 4.2 \cdot 10^{-4}$. Cet excès peut probablement s'expliquer en grande partie par la fin du plateau de la relaxation des états tunnels ; les TLS changent alors de régime et relaxent classiquement. La valeur du plateau vaut en effet $Q^{-1} \approx \frac{\pi}{2} C'$ avec C' une constante de couplage estimée dans $v\text{-GeO}_2$ à $C' = 2.5 \cdot 10^{-4}$ [60]. Le plateau vaut alors $Q_{rel-TLS}^{-1} \approx 3.8 \cdot 10^{-4}$.

Dans la Fig.4.12, on peut voir que l'ajustement décrit correctement la pente à basse température ainsi que le minimum de $\delta v/v$ jusqu'à environ 500 K. Entre 500 et 800 K l'ajustement ne décrit pas complètement la remontée de la vitesse. Là encore on peut

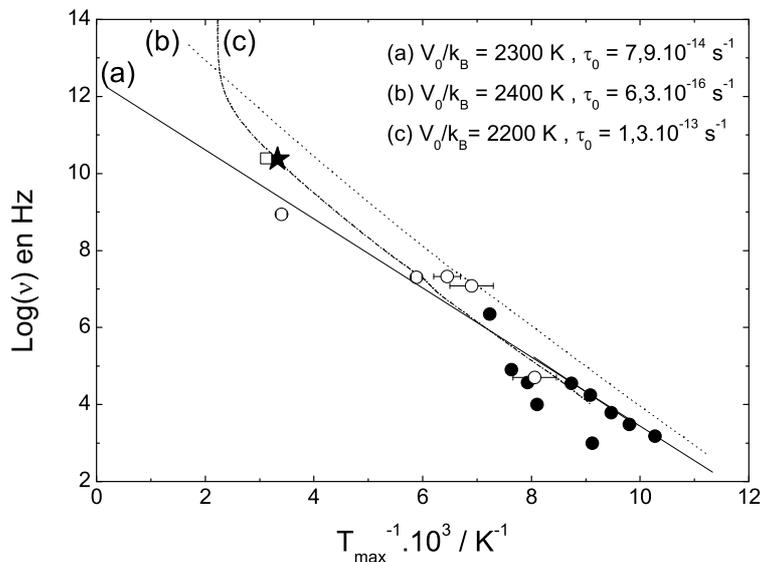


FIG. 4.13 – Diagramme d'Arrhénius de la position en température du maximum de Q^{-1} en fonction de la fréquence. Les cercles vides représentent les mesures mécaniques relevées dans la littérature [16, 62], les cercles pleins les mesures diélectriques [110, 111], le carré la mesure Brillouin de [19] et l'étoile notre mesure Brillouin. (a) est un ajustement linéaire de ces mêmes points, (b) le calcul pour les paramètres trouvés à la première tentative avec $\delta = 1$ et (c) le calcul pour les paramètres trouvés à la deuxième tentative avec $\delta = 6.3$.

en conclure qu'un ou plusieurs autres processus doivent être pris en compte pour une description plus complète et que probablement la contribution attribuée ici au TAR est surestimée.

4.4.4 Discussion sur le diagramme d'Arrhénius

La Fig.4.13 montre le diagramme d'Arrhénius du pic d'atténuation dans $v\text{-GeO}_2$. Il synthétise l'ensemble des données de la littérature relatives à l'atténuation des ondes acoustiques dans $v\text{-GeO}_2$. Les différentes courbes portées sur ce graphe sont obtenues de la manière suivante :

- (a) représente la méthode d'estimation de V_0 et τ_0 dite "habituelle" et utilisée par Hertling et al. pour définir τ_0 . C'est un ajustement linéaire de tous les points expérimentaux. On en déduit une énergie d'activation $V_0/k_B = 2300$ K et $\tau_0 = 7.9 \cdot 10^{-14}$ s,
- (b) représente le calcul du modèle TAR avec les paramètres trouvés lors de l'ajustement des données basses fréquences où $\delta = 1$ (notre première tentative),

- (c) représente le calcul du modèle TAR avec les paramètres trouvés lors de l’ajustement simultané de nos données Brillouin (vitesse et largeur) et $\delta = 6.3$ (notre deuxième tentative).

On voit bien que le tracé (b) sous-estime largement τ_0 d’au moins un ordre de grandeur et passe ainsi à côté des points expérimentaux. Cela rejoint évidemment le fait que les paramètres utilisés pour (b) donnent une position en température pour le maximum des pics qui se trouve toujours à trop basse température (cf. Fig.4.8). Si l’on regarde maintenant le résultat de notre deuxième analyse, représenté par la courbe (c), prenant en compte une limite à la distribution d’asymétrie, on remarque que les données basse fréquence sont bien décrites. Pour les fréquences inférieures à quelques dizaines de MHz (a) et (c) se superposent. L’extrapolation à basse fréquence du modèle TAR utilisé dans cette seconde analyse estime correctement les positions des pics d’atténuation.

Un premier résultat important de cette étude sur $v\text{-GeO}_2$ est donc qu’il semble possible, uniquement avec des données Brillouin de bonne qualité à une seule fréquence, d’obtenir par un ajustement simultané de Q^{-1} et de $\delta v/v$ une bonne estimation de τ_0 et V_0 .

En ce qui concerne les fréquences plus hautes, la coupure dans la distribution d’asymétrie entraîne une limite dans la position en température du maximum de l’atténuation. Celui-ci doit se fixer à une valeur $T_{max,sat}$ si l’on augmente la fréquence jusqu’au THz. Entre ces deux gammes de fréquence, on peut prévoir une dépendance moins forte de la position du pic avec la fréquence qu’avec un simple processus relaxationnel thermiquement activé. Ce comportement non trivial est particulièrement important si l’on cherche à identifier les différents processus responsables de l’atténuation des phonons acoustiques. En effet, le blocage du pic des TAR avec l’augmentation de la fréquence suppose une contribution relative de chaque mécanisme à l’atténuation du son à plus haute fréquence différente de celle éventuellement attendue sans ce phénomène de saturation.

La partie suivante présente des résultats de mesure de diffusion Brillouin de la lumière sur deux échantillons de $v\text{-GeO}_2$ d’histoire thermique différente. Cela représente peut-être un moyen intéressant de faire varier les contributions relatives de certains processus.

4.5 Effet du recuit

Nous avons vérifié l’effet et l’importance que pouvait avoir la stabilisation d’un verre à différentes températures. La Fig.4.14 présente la mesure de la vitesse de l’onde sonore en fonction de la température dans deux échantillons de $v\text{-GeO}_2$. Le premier est trempé dans l’air depuis un four à une température supérieure à $T_g \simeq 800$ K (échantillon T), alors que le deuxième est recuit durant 5 jours à 720 K (échantillon R), une température voisine de la limite basse de l’intervalle de transformation.

La relaxation de la structure entraîne une augmentation de la vitesse de l’onde hypersonore dans l’échantillon R d’environ 1,5% à 300 K. La différence entre les mesures de vitesse dans les deux échantillons disparaît aux alentours de T_g . Notons qu’autour de T_g ,

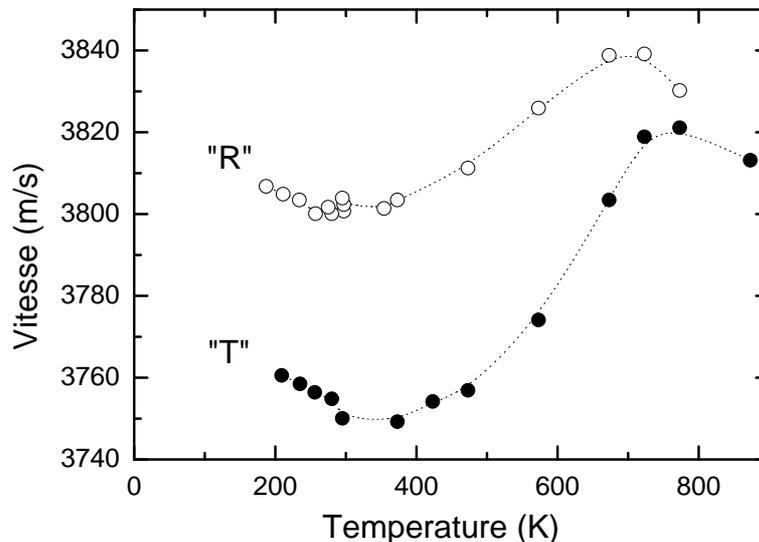


FIG. 4.14 – Influence de l'histoire thermique sur la vitesse des phonons LA dans $v\text{-GeO}_2$.

les mesures de vitesse, mais aussi de Q^{-1} , dépendent de la durée et de la fréquence des acquisitions puisque le verre relaxe.

La Fig.4.15 montre les variations de Q^{-1} en fonction de la température pour ces deux mêmes échantillons. Les changements structuraux s'opérant durant la stabilisation entraînent un changement dans l'atténuation de l'onde sonore qui se traduit par une nette diminution du pic de Q^{-1} , environ 25% à 300 K. De même que pour les mesures de vitesse, l'atténuation redevient identique autour de T_g . Ce qui est remarquable, c'est que l'on voit également cette différence disparaître vers environ 200 K. La principale différence se situe donc dans l'amplitude de l'atténuation. Le relâchement des contraintes internes durant le recuit peu jouer, évidemment, sur les relaxation thermiquement activées, mais aussi sur les processus anharmoniques présents dans cette zone de température. Comme pour la densification de la silice, l'étude en fonction de l'histoire thermique peut être un moyen intéressant de faire varier les contributions relatives de certains processus intervenant dans l'atténuation du son.

4.6 Conclusion sur l'étude de $v\text{-GeO}_2$

Dans cette partie de l'étude des processus responsables de l'atténuation des phonons acoustiques dans les verres, nous avons mesuré la dépendance en température de l'atténuation et de la vitesse du son dans $v\text{-GeO}_2$. Dans ce verre, l'atténuation semble dominée par les processus relaxationnels thermiquement activés. En négligeant la contribution des processus anharmoniques, nous avons démontré la nécessité de prendre en compte une

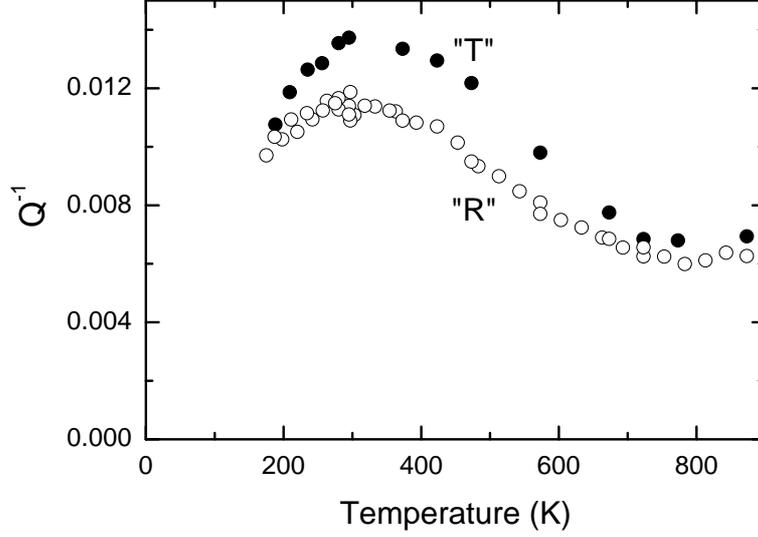


FIG. 4.15 – Influence de l'histoire thermique sur le frottement interne dans $v\text{-GeO}_2$.

distribution non constante de l'asymétrie du potentiel avec une coupure Δ_C . Ceci permet, pour la première fois, de rendre compte à la fois du comportement de Q^{-1} et de $\delta v/v$ dans $v\text{-GeO}_2$. De plus, l'ajustement simultané de ces deux grandeurs mesurées par diffusion Brillouin permet d'obtenir les valeurs des paramètres V_0 et τ_0 . Dans $v\text{-GeO}_2$, nous trouvons $V_0/k_B = 2200$ K, $\Delta_C/k_B = 350$ K et $\tau_0 = 1.2 \cdot 10^{-13}$ s. Enfin, la coupure Δ_C entraîne un blocage autour de 400 K du maximum d'atténuation pour les fréquences les plus hautes. Ceci implique une dépendance non triviale de l'atténuation avec la fréquence dans cette gamme de température.

Il faut tout de même noter que ce modèle utilisé comme seul mécanisme surestime probablement les relaxations structurales thermiquement activées. La présence d'autres processus avec une faible contribution dans l'atténuation et la vitesse, comme des processus anharmoniques ou des relaxations structurales à l'approche de T_g , devraient être pris en compte. De la même manière, la remontée à haute température de la vitesse peut être imputée à la structure tétraédrique de $v\text{-GeO}_2$ comme dans le cas de la silice [25].

Dans une dernière partie, nous avons regardé l'effet de l'histoire thermique sur la vitesse de l'onde acoustique et son atténuation. Nous avons observé une augmentation de la vitesse avec la stabilisation en température d'environ 1.5% à 300 K et une nette diminution du maximum d'atténuation, environ 25% à 300 K. L'histoire thermique a donc un effet important sur les processus responsables de l'atténuation du son dans $v\text{-GeO}_2$. Ce paramètre pourrait alors éventuellement contribuer à l'identification des différents processus supplémentaires, autres que les processus thermiquement activés, responsables de l'atténuation sonore dans $v\text{-GeO}_2$.

Chapitre 5

Etude de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$

Le choix d'étudier le verre de composition $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ a pour premier objectif d'approfondir l'étude des vibrations acoustiques de hautes fréquences. Les mesures effectuées en diffusion inélastique des rayons-x dans la silice densifiée $d\text{-SiO}_2$ [24] montrent que les ondes planes acoustiques cessent d'exister au delà d'une fréquence de "crossover". Toutefois, d'autres interprétations des mesures de diffusion inélastique des rayons-x se trouvent dans la littérature [113, 21].

L'objectif principal de l'étude de l'atténuation du son dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ est donc l'observation du crossover. Pour cela nous avons effectué des mesures de diffusion inélastique des rayons-x. Dans un deuxième temps, l'analyse plus poussée des données nous permettra d'avancer quelques hypothèses sur la nature des processus physiques à l'origine du comportement des ondes acoustiques, observé dans ce domaine de fréquence. Notre étude ne se limite pas à la fin de la branche de dispersion. Nous désirons avant tout cerner l'ensemble des processus qui peuvent intervenir dans la propagation du son dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$. Pour cela nous avons également effectué des mesures de dépendance en température et en fréquence de l'atténuation par diffusion Brillouin de la lumière.

5.1 Présentation de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$

Les mesures de diffusion inélastique des rayons-x effectuées en 2001 par Matic et al. [55] nous confortent dans l'idée que le crossover a lieu pour une valeur du vecteur de diffusion suffisamment élevée de l'ordre de 2 nm^{-1} . De plus, la vitesse du son de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ (6700 m/s à 300 K) nous indique que le signal inélastique sera raisonnablement éloigné du pic élastique intense, ce qui améliore le contraste. Tout ceci nous laisse penser que $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ est un excellent système pour observer le crossover avec la résolution et le contraste actuel de la ligne ID16 de l'ESRF.

Il est en outre très intéressant de se pencher sur la composition $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ dont les propriétés physico-chimiques sont largement étudiées. En effet, c'est un verre avec un très fort potentiel au niveau des applications industrielles, notamment comme conducteur

ionique dans les batteries.

L'expérience montre que lors d'addition d'oxydes de métaux alcalins dans du B_2O_3 jusqu'à $\sim 35\text{mol}\%$, l'oxygène de l'oxyde alcalin est incorporé sous forme BO_4^- aux dépens des Bores de coordinences 3 (BO_3), sans formation significative d'oxygènes non-pontants (NBO's) [114, 115]. La structure du verre change, incluant de nouvelles entités structurales dans lesquelles les ions métalliques ne participent pas. Une plus grande concentration en alcalins entraîne la disparition des unités BO_4^- et la création de NBO's. Des mesures de RMN [116], Raman [58] et infrarouge [117] confirment bien le modèle proposé par Krogh-Moe [89] dans lequel la matrice vitreuse de $xM_2O-B_2O_3$ est constituée des mêmes unités structurales que celles existant dans la phase cristalline, à savoir les anneaux boroxols, les tetraborates et les diborates. Des mesures de diffraction des rayons-x [118] et d'EXAFS [119] ont montré que les ions Li^+ sont principalement situés aux abords des groupes BO_4^- dont ils équilibrent la charge négative. L'environnement des sites où viennent se placer les ions lithium ainsi que les processus de diffusion sont actuellement d'actifs sujets d'étude [120, 121].

L'échantillon étudié a été synthétisé par A. Matic (Chalmers University of Technology - Göteborg, Suède). Le verre a été obtenu par trempe, taillé, puis stabilisé à 600 K et finalement poli. La T_g de $v-Li_2O-2B_2O_3$ est de 800 K.

5.2 Mesures de diffusion inélastique des rayons-x

5.2.1 Conditions expérimentales

Pour observer l'atténuation des vibrations acoustiques longitudinales aux fréquences proches du THz, nous avons réalisé des mesures de diffusion inélastique des rayons-x sur la ligne ID16 de l'ESRF (Grenoble). Les mesures ont été effectuées à deux températures (300 et 573 K) pour des vecteurs de diffusion Q compris entre 1.1 et 29.4 nm^{-1} . Nous avons cherché à travailler à une température élevée pour augmenter l'intensité du signal inélastique. La température doit être choisie de manière à ne pas entraîner une diffusion trop importante des ions Li^+ dans la matrice. Les temps caractéristiques de diffusion à ces températures, tirés de [120], sont complètement négligeables pour les fréquences du THz: $\tau_{0Li}(300K) \simeq 2 \cdot 10^{-2}$ s et $\tau_{0Li}(573K) \simeq 2 \cdot 10^{-7}$ s.

Sur la ligne ID16 de l'ESRF, nous avons utilisé la réflexion de Bragg d'ordre 11, Si(11 11 11). L'énergie des photons-x est alors de 21.748 keV. Durant toute la durée de l'expérience l'échantillon est placé dans un four fonctionnant sous vide. Les fenêtres du four sont faites de Mylar, matériau transparent pour les rayons-x dans le domaine qui nous intéresse. Avec les rayons-x, la contribution de la diffusion est très faible devant l'absorption, ce qui limite considérablement le nombre de processus de diffusion multiple. Nous les négligeons pour cette raison et n'apportons aucune correction dans ce sens.

La durée moyenne d'acquisition d'un spectre est de 3 à 6 heures. Afin d'estimer le bruit de fond moyen de chacun des cinq détecteurs, nous avons mesuré le four à vide

(sans échantillon) dans les mêmes conditions que les spectres. Le résultat de la mesure qui comprend le bruit électronique et le bruit provenant de l'environnement est d'environ 1 coup/mn pour chaque détecteur. Ce bruit de fond mesuré est soustrait des spectres et des fonctions d'appareil.

Les fonctions de résolution ont été mesurées avant l'expérience sur un échantillon de PMMA de 5 mm d'épaisseur à 20 K, au maximum du $S(Q)$ pour augmenter l'intensité. La résolution est peu différente selon les analyseurs et la largeur totale à mi-hauteur est au mieux de 1.5 meV (FWHM). Les performances de l'appareil nous permettent de mesurer uniquement les vecteurs de diffusion supérieurs à 1 nm^{-1} .

La Fig.5.1(a) présente en trait fin le spectre obtenu à la plus petite valeur de Q accessible par l'instrument. On y voit un pic central important, et de part et d'autre, un signal inélastique symétrique, le phonon acoustique longitudinal. Soulignons ici les difficultés expérimentales qu'entraînent la faible intensité du signal inélastique, ainsi que sa proximité avec la raie élastique. Les spectres sont ajustés par un pic central et un Dho, convolués par la réponse instrumentale. La contribution inélastique, dépendante du vecteur d'onde, est calculée en tenant compte de la largeur des fentes du spectromètre à l'entrée du cristal analyseur. Ceci correspond à un élargissement $\Delta Q \simeq \pm 0.18 \text{ nm}^{-1}$. Les Fig.5.1(b-e) présentent les résultats de ces ajustements à 573 K pour des valeurs croissantes de Q . Pour une présentation plus claire de la partie inélastique, le pic central *obtenu par l'ajustement* est soustrait des spectres ainsi que le faible bruit de fond (1 coup/canal). Cette soustraction n'affecte en rien les barres d'erreur originales. Les ajustements donnent donc pour chaque spectre les paramètres suivants : l'intensité du pic élastique I_E , l'intensité du Dho I_{Dho} , sa fréquence $\Omega/2\pi$ et sa largeur $\Gamma/2\pi$.

En regardant l'accord entre les points expérimentaux et l'ajustement, on constate que celui-ci décrit très bien les pics de diffusion inélastique pour les vecteurs d'onde inférieurs à 1.7 nm^{-1} . L'ajustement des pics pour $Q = 2.4 \text{ nm}^{-1}$ est déjà moins bon. En effet, le maximum ne semble pas être à la bonne position et les pics expérimentaux tendent à devenir asymétriques. De plus, l'ajustement surestime l'intensité diffusée aux basses fréquences. Cette tendance générale devient évidente sur le spectre (e) mesuré à $\langle Q \rangle = 4.25 \text{ nm}^{-1}$. Ce spectre est obtenu par la somme des quatre spectres accumulés entre 4.1 et 4.4 nm^{-1} soit environ 24 heures de mesure. Dans ce domaine de valeur de Q , les spectres dépendent peu de Q et une telle procédure permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Néanmoins, l'ajustement tient tout de même compte de ce faible élargissement. Il apparaît très clairement que la forme spectrale adoptée, un seul Dho, est incapable de reproduire les spectres expérimentaux à ces valeurs de Q . Pour mieux comprendre la complexité du signal expérimental mesuré ici, la Fig.5.1(e) présente en trait fin la contribution attendue du pic boson à ce vecteur d'onde. Cette forme spectrale est déduite de l'ajustement du signal élastique mesuré à plus grand Q par une log-normale comme le montre la Fig.5.1(f) pour $Q = 29.4 \text{ nm}^{-1}$. Cette fonction, bien que dépourvue de signification théorique, est connue pour modéliser correctement la forme du pic boson dans de nombreux verres. Les mesures à $Q = 23.4, 26.4$ et 29.4 nm^{-1} montrent que la forme spectrale est indépendante

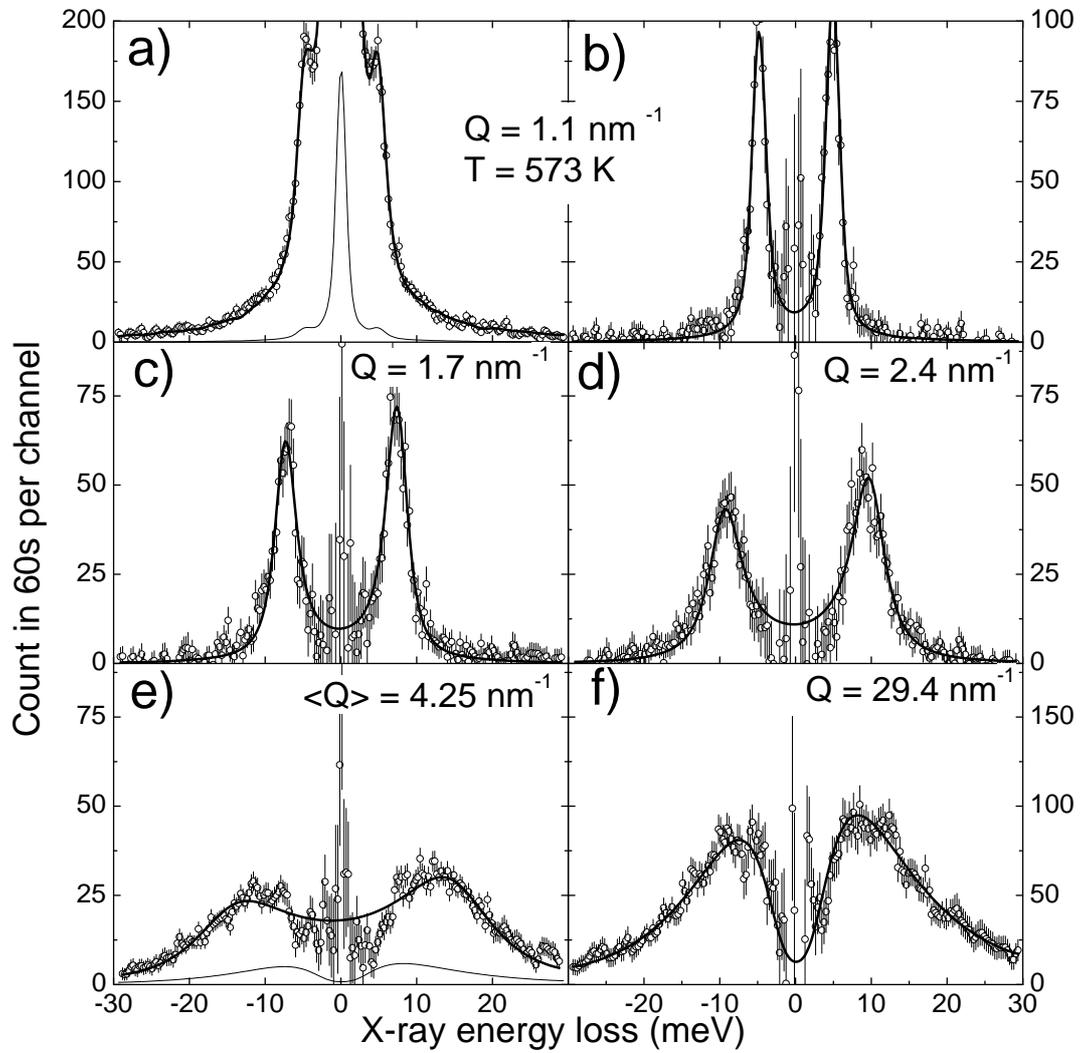


FIG. 5.1 – En (a), spectre mesuré dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ à la plus petite valeur de Q accessible sur ID16. de (b) à (e), le pic élastique obtenu par ajustement a été soustrait des résultats expérimentaux pour améliorer la visibilité de la partie inélastique. Le trait plein représente le résultat de l'ajustement par un Dho. En (f), le signal inélastique est ajusté par une log-normale décrivant le pic boson. la ligne en trait fin dans (e) représente cette même forme spectrale avec une intensité corrigée du facteur de forme et proportionnelle à Q^2 .

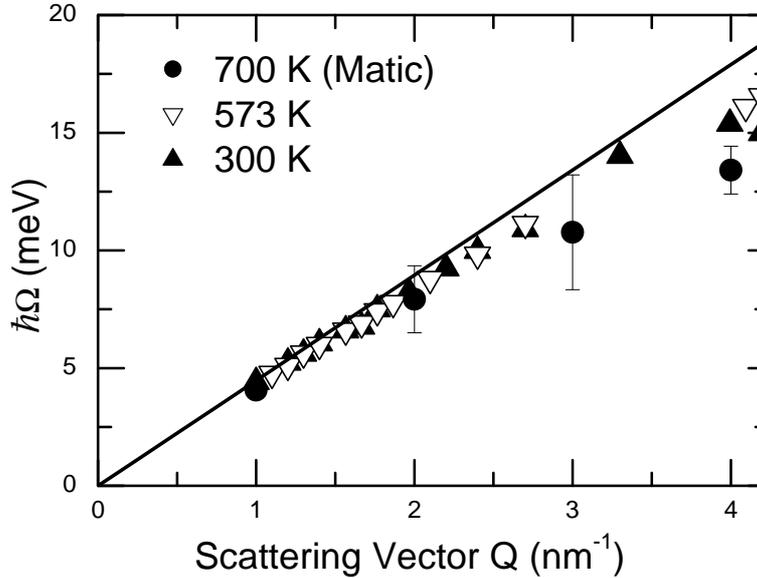


FIG. 5.2 – Energie du Dho $\hbar\Omega$ en fonction du vecteur de diffusion Q pour les deux températures mesurées (300 et 573 K) ainsi que pour les données de Matic [55]. La ligne continue est l'extrapolation linéaire de la dispersion depuis les mesures de diffusion Brillouin de la lumière à 573 K.

de Q . L'intensité de cette contribution est donc reportée dans la Fig.5.1(e) en prenant en compte la dépendance en Q^2 , valable pour des modes diffusant de manière incohérente, ainsi que le facteur de forme de l'oxygène. En effet, ce sont principalement des modes de vibration mettant en jeu les atomes d'oxygène qui sont à l'origine du pic boson dans les verres d'oxydes. Le résultat de cette estimation présentée sur la Fig.5.1(e) montre clairement qu'à ces vecteurs d'onde, cette seconde contribution n'est déjà plus négligeable dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$.

Regardons maintenant les informations que nous fournissent les paramètres issus de l'ajustement avec un Dho pour les plus petits vecteurs d'onde où le signal peut être attribué entièrement au phonon acoustique longitudinal.

5.2.2 Mise en évidence du Cross-Over

La dépendance en Q de Ω_{Dho} obtenue par les ajustements décrits précédemment est présentée Fig.5.2 pour les deux températures mesurées. Sur cette figure sont également reportées les données obtenues par Matic et al. [55]. Aux petits vecteurs d'ondes, la vitesse du son tirée de la dispersion est très proche de celle déduite des mesures de diffusion Brillouin de la lumière et représentée par la ligne pour 573 K. A partir de 2 nm^{-1} , les points expérimentaux s'écartent de plus en plus de cette droite.

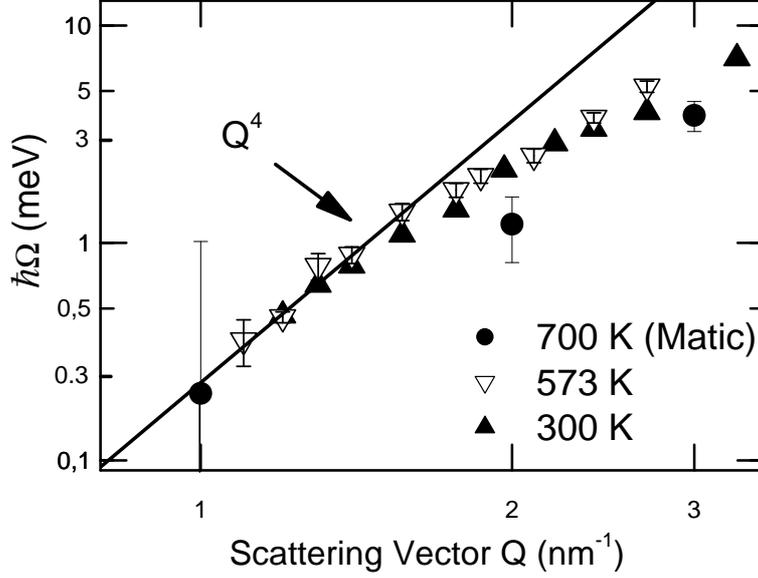


FIG. 5.3 – Largeur du Dho $\hbar\Gamma$ en fonction du vecteur de diffusion Q pour les deux températures mesurées (300 et 573 K) ainsi que pour les données de Matic [55]. La ligne continue est un tracé en Q^4 à travers les 5 premiers points à 573 K.

Le tracé de la dépendance en Q de la largeur du Dho (Fig.5.3) montre quand à lui une très rapide augmentation de l'atténuation aux petits vecteurs d'onde. L'ajustement des largeurs pour les vecteurs d'onde compris entre 1.1 et 1.6 nm^{-1} donne une dépendance en puissance 4.2: $\Gamma(Q) \propto Q^{4.2}$. L'exposant semble ensuite diminuer avec l'augmentation de Q . Cette rapide augmentation de l'atténuation, avec une puissance nettement supérieure à 2, est une observation directe du comportement attendu aux fréquences Ω juste inférieures à Ω_{co} . Ce résultat confirme tout à fait celui obtenu dans la silice densifiée [24]. Pour les valeurs de Q supérieures à celle correspondant au crossover, les paramètres tirés d'un ajustement avec un Dho perdent leur sens. On voit bien sur la Fig.5.1 que la qualité de l'ajustement des points expérimentaux avec un Dho s'est déjà dégradée dès 2.4 nm^{-1} .

La forme du spectre Fig.5.1(f) que nous avons déjà présenté comme le pic boson est en bon accord avec celle obtenue en diffusion Raman [58]. Dans l'approximation incohérente, l'intensité intégrée de ces modes optiques de basse fréquence doit être en Q^2 , alors que celle des modes acoustiques doit être indépendante de Q . La Fig.5.4 représente l'intensité $I_{inl}(Q)$, intégrée sur les pics inélastiques, et corrigée du facteur de forme de l'oxygène. Aux petits vecteurs d'onde, l'intensité inélastique est naturellement indépendante de Q puis devient progressivement proportionnelle à Q^2 sans que jamais l'on soit en mesure de discerner deux contributions différentes dans le spectre expérimental. Il y a donc un mélange progressif ("merging") du signal provenant des modes acoustiques et du signal provenant des modes de type optique du pic boson avec l'augmentation de Q . Un tel

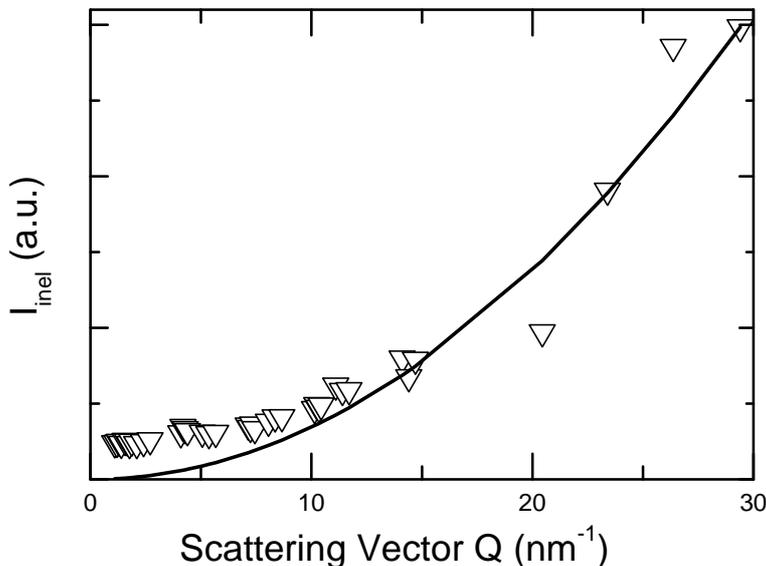


FIG. 5.4 – Intensité intégrée sur le pic de diffusion inélastique à 573 K, corrigée du facteur de forme de l'oxygène. La ligne représente $I_{inl} \propto Q^2$.

phénomène avait également déjà été observé dans d -SiO₂ [122].

5.2.3 Sur l'origine du Cross-Over

Les résultats expérimentaux présentés au paragraphe précédent soulèvent naturellement plusieurs questions :

- quel est le mécanisme responsable de ce comportement $\Gamma \propto Q^4$ observé aux petits vecteurs d'onde ?
- ce mécanisme est-il commun à tous les verres ou seulement propre à la silice densifiée et v -Li₂O-2B₂O₃ ?
- comment expliquer ce mélange progressif du signal provenant des modes acoustiques et du pic boson ?
- qu'en est-il de la description des ondes acoustiques en terme d'ondes planes se propageant dans le verre à ces fréquences ?

Afin de déterminer les processus responsables de ce comportement $\Gamma \propto Q^4$ et de rechercher l'origine du crossover, il est nécessaire de définir ce dernier. Le choix a été fait de prendre la fréquence Ω_{co} pour laquelle $\Gamma \sim \Omega_{co}/\pi$ [12, 150]. Cette valeur de Ω_{co} correspond à un libre parcours moyen ℓ du phonon acoustique d'une demi longueur d'onde $\ell \simeq \lambda/2$ (critère de Ioffe-Regel [12]). Soulignons que cette définition de Ω_{co} est un outil de travail et son choix exact est un peu arbitraire (Dans [11], Graebner avait choisi de tracer les lignes $\ell = \lambda$ et $\ell = \lambda/2\pi$ comme repères).

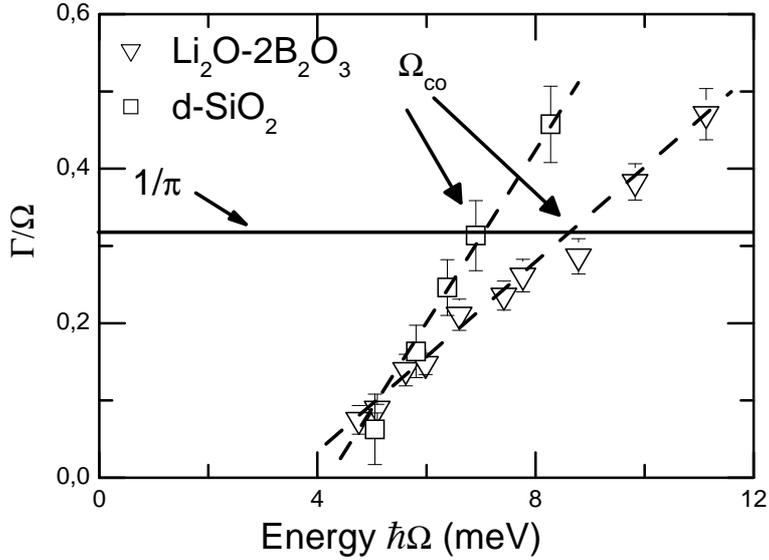


FIG. 5.5 – Γ/Ω en fonction de $\hbar\Omega$ pour $d\text{-SiO}_2$ [24] et $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$. Les lignes pointillées sont des ajustements linéaires pour déterminer Ω_{co} .

La Fig.5.5 montre une illustration de cette définition $\Gamma/\Omega_{co} \equiv 1/\pi$. Nous pouvons y voir les résultats expérimentaux Γ/Ω en fonction de l'énergie du phonon $\hbar\Omega$, pour $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$ et $d\text{-SiO}_2$ [24]. La ligne horizontale représente $\Gamma/\Omega = 1/\pi$ et la fréquence définie comme Ω_{co} se trouve à l'intersection entre cette ligne et les points expérimentaux. Les lignes pointillées sont des ajustements linéaires qui permettent d'estimer précisément Ω_{co} et son incertitude. Pour $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$, on trouve $\Omega_{co} \simeq 8.8 \pm 0.2$ meV avec $q_{co} \simeq 2.1$ nm⁻¹. Dans le cas de $d\text{-SiO}_2$, la même définition donne $\Omega_{co} \simeq 7.0 \pm 0.2$ meV et $q_{co} \simeq 1.8$ nm⁻¹. Le résultat important lié à ce graphe vient du fait que dans les deux cas, la fréquence du crossover observée expérimentalement est trouvée très proche de la fréquence du maximum du pic boson, 9.0 meV pour $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$ et 7.0 meV pour $d\text{-SiO}_2$. Nous avons déjà mentionné dans le premier chapitre que la diffusion Rayleigh n'était pas suffisante dans les verres pour expliquer ce comportement. Nous avons également introduit l'explication du crossover par une interaction résonnante entre l'onde acoustique et les modes du pic boson. Il semble donc bien à la vue de ces nouveaux résultats que cette hypothèse se confirme. En effet rappelons que cette hybridation des modes acoustiques avec des modes optiques de basse fréquence via un couplage bilinéaire mène à un élargissement proportionnel à la densité d'états vibrationnels de ces modes. Celle-ci est en général justement proportionnelle à environ Ω^4 aux basses fréquences avant d'évoluer beaucoup moins rapidement aux environs du maximum du pic boson. Ce scénario représente donc bien les observations expérimentales à la fois pour $d\text{-SiO}_2$ et $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$ avec un comportement $\Gamma \propto \Omega^4$ jusqu'à des fréquences proches du maximum du pic boson, $\Omega_{co} \simeq \Omega_{BP}$.

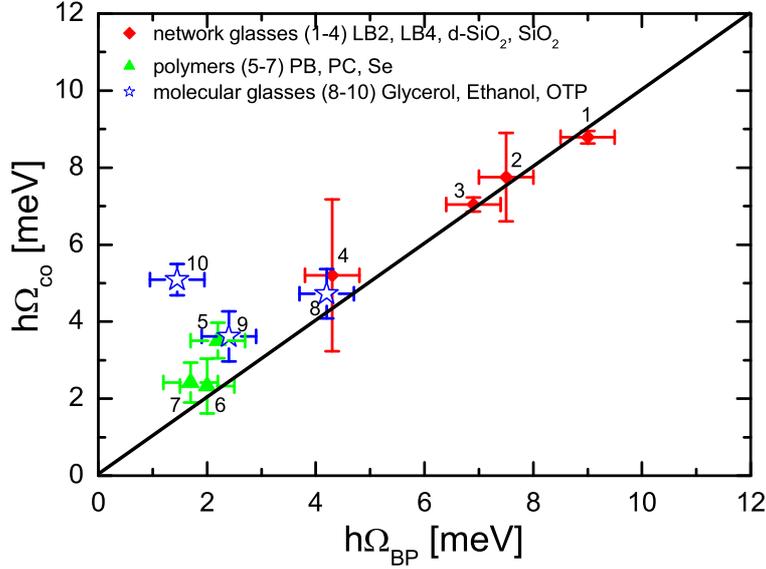


FIG. 5.6 – Relation entre la fréquence Ω_{co} où a lieu le crossover et la fréquence du pic boson Ω_{BP} tirée pour chaque verre de mesure de diffusion Raman, hyper Raman ou de neutrons. La ligne continue représente $\Omega_{co} = \Omega_{BP}$. Les verres représentés sont (1) $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$ (LB2) nos mesures et [55]. (2) $\text{Li}_2\text{O-}4\text{B}_2\text{O}_3$ (LB4) [55]. (3) $d\text{-SiO}_2$ [24, 122]. (4) $v\text{-SiO}_2$ [9, 153]. (5) polybutadiène [154, 155]. (6) polycarbonate [156]. (7) Sélénium [157, 158]. (8) glycérol [159, 160]. (9) éthanol [161, ?]. (10) OTP [162, 163].

Il est maintenant intéressant de se demander si ce phénomène est propre aux deux systèmes mentionnés précédemment ou alors s'il est beaucoup plus général. En utilisant toujours cette même définition du crossover, nous avons tenté de déterminer celui-ci pour un maximum de verres à partir des mesures disponibles dans la littérature. Le résultat de cette analyse est reporté sur la Fig.5.6. Nous y avons tracé la fréquence du crossover Ω_{co} en fonction de la fréquence du maximum du pic boson Ω_{BP} pour tous ces verres. On remarque alors une tendance très nette et assez générale : $\Omega_{co} \simeq \Omega_{BP}$. On peut donc en conclure que l'hybridation des modes acoustiques avec les modes de basse fréquence du pic boson semble expliquer à la fois l'évolution en Ω^4 des largeurs et la correspondance entre Ω_{co} et Ω_{BP} . Comme on peut le remarquer sur la Fig.5.6, l'OTP (10) semble échapper à ce comportement général avec Ω_{co} situé plus haut en fréquence que Ω_{BP} . Ceci peut peut-être s'expliquer si l'on considère une hybridation moins efficace dans le cas de l'OTP. En effet l'OTP est un verre très "fragile" caractérisé par un pic boson très faible en intensité. Il est fort probable que dans ce cas, le couplage entre les phonons acoustiques et les modes du pic boson puisse être trop faible pour engendrer un fort élargissement et induire un crossover.

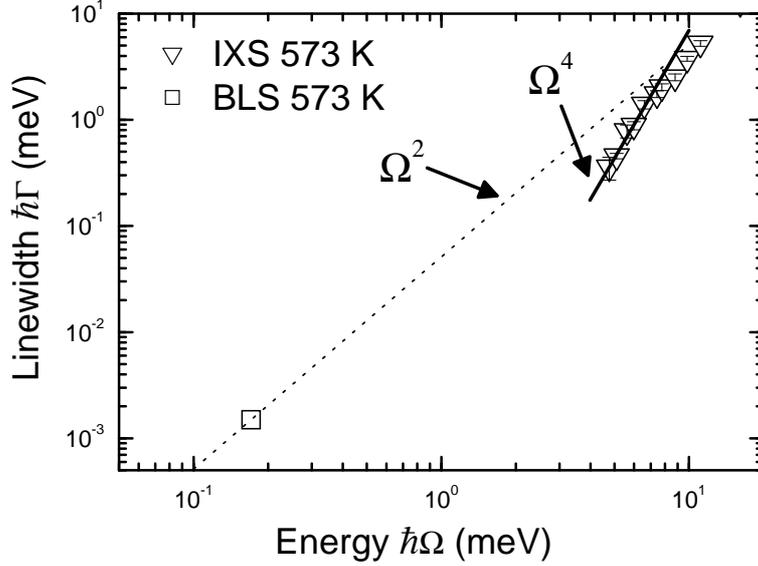


FIG. 5.7 – Dépendance en fréquence de la largeur du phonon acoustique. La ligne continue qui passe à travers les triangles est une loi $\propto \Omega^4$. La ligne pointillée représente l'extrapolation depuis la mesure brillouin d'une loi en Ω^2 .

Nous venons d'observer la présence d'une forte diffusion des phonons acoustiques longitudinaux dans $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$ aux grands Q et également d'avancer des arguments montrant que l'hybridation de ces modes acoustiques avec les modes du pic boson pouvait expliquer les faits expérimentaux. Pour une analyse plus fine de ce phénomène, il est évidemment important de bien connaître la contribution homogène de largeur, principalement d'origine relaxationnelle. Dans un premier temps, nous avons extrapolé jusqu'à Ω_{co} une dépendance $\Gamma \propto \Omega^2$ depuis la mesure de diffusion Brillouin à 573 K. En effet, une dépendance en Ω^2 de Γ permet de décrire l'atténuation d'origine homogène dans $d\text{-SiO}_2$ et $v\text{-SiO}_2$ pour cette gamme de températures. La Fig.5.7 montre cette extrapolation. On voit nettement qu'un processus impliquant $\Gamma \propto \Omega^2$ surestime largement les largeurs mesurées sur ID16 à la même température. La dépendance en fréquence à plus petit vecteur d'onde doit donc être nécessairement moins importante. Nous avons donc effectué des mesures de diffusion Brillouin de la lumière en fonction de la température à différentes fréquences pour tenter de déterminer les processus responsables de l'atténuation du son à plus petits Q dans $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$.

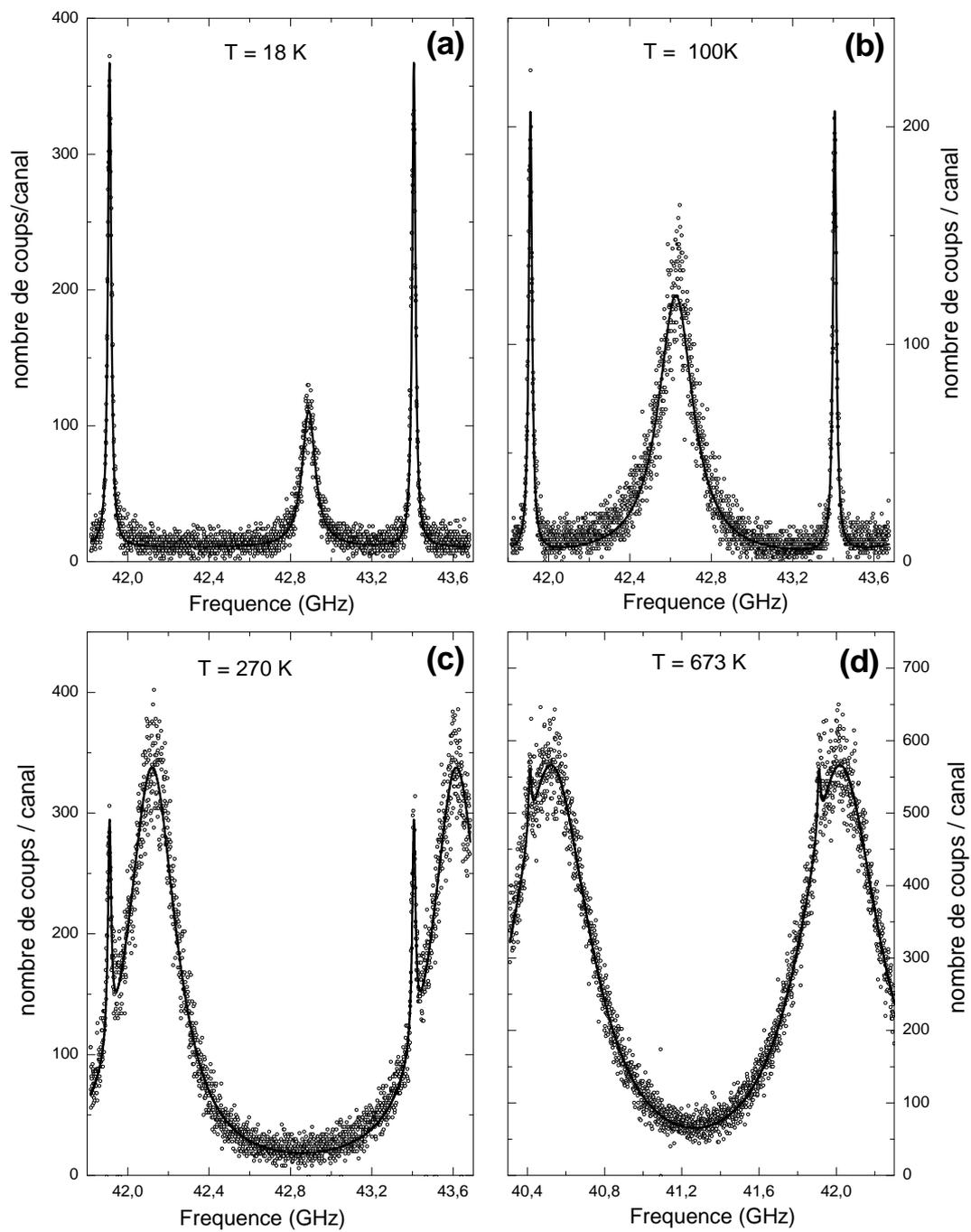


FIG. 5.8 – Spectres Brillouin mesurés en rétrodiffusion dans $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$ à différentes températures.

5.3 Mesures de diffusion Brillouin de la lumière

5.3.1 Conditions expérimentales

Les mesures de diffusion Brillouin de la lumière ont été effectuées sur le même échantillon que celui utilisé pour la diffusion des rayons-x. Nous avons étudié le comportement en température de l'atténuation et de la vitesse du son pour quatre géométries de diffusion différentes avec le SHR. L'environnement échantillon et la procédure d'ajustement des spectres par un Dho sont les mêmes que ceux utilisés dans l'étude de ν -GeO₂. L'utilisation d'un cryostat et d'un four implique certaines contraintes pratiques qui nous limitent dans le choix des angles pour les différentes géométries de diffusion. Le cryostat possède quatre fenêtres face à face deux à deux suivant deux directions perpendiculaires. Ceci explique pourquoi l'étude en température en dessous de 300 K ne concerne que les géométries à 180 et 90°. Le four optique utilisé, offre quand à lui la possibilité d'effectuer des mesures à 180, 90 et 45°. L'intérêt de faire varier l'angle de diffusion réside dans le fait que cela permet faire varier la fréquence du phonon étudié et par là-même de connaître la dépendance en fréquence de l'atténuation hypersonore. Les angles indiqués par la suite sont en réalité les angles de diffusion à l'intérieur de l'échantillon et calculés à partir de $\nu_B(\theta)$ et $\nu_B(180^\circ)$.

Des spectres obtenus durant nos mesures de diffusion Brillouin en fonction de la température, dans ν -Li₂O-2B₂O₃ et en rétrodiffusion, sont présentés Fig.5.8. On peut voir le pic Brillouin s'élargir avec l'augmentation de la température, en même temps qu'il se déplace vers les fréquences plus basses. Les paramètres de la raie Brillouin en fonction de la température, $\nu_B(T)$ et $\Delta\nu_B(T)$, obtenus par l'ajustement des spectres avec un Dho sont représentés Fig.5.9 et Fig.5.10.

Sur la Fig.5.9, on peut voir que pour chaque géométrie de diffusion le comportement de $\nu_B(T)$ est identique : ν_B décroît linéairement depuis environ 30 K jusqu'à la plus haute température mesurée. Ce comportement bien visible pour $\theta = 180^\circ$, l'est difficilement sur le graphe aux autres fréquences à cause d'un effet d'échelle mais la dépendance en température est bien la même. Notons qu'aux plus basses températures, la fréquence Brillouin présente un léger maximum vers 20 K.

Sur la fig.5.10 les même symboles représentent les même valeurs de θ que sur la Fig.5.9. Quand au comportement de $\Delta\nu_B(T)$, nous nous bornerons ici à remarquer que la dépendance en température semble être la même pour toutes les valeurs de θ . $\Delta\nu_B(T)$ augmente très rapidement avec la température jusqu'à 100 K puis plus modérément ensuite. Aucun pic marqué n'est visible contrairement à ce qui est observé pour ν -GeO₂ ou ν -SiO₂. En outre la dépendance en fréquence semble linéaire et non quadratique. Nous reviendrons plus bas sur une description détaillées de $\Delta\nu_B(T, \nu)$.

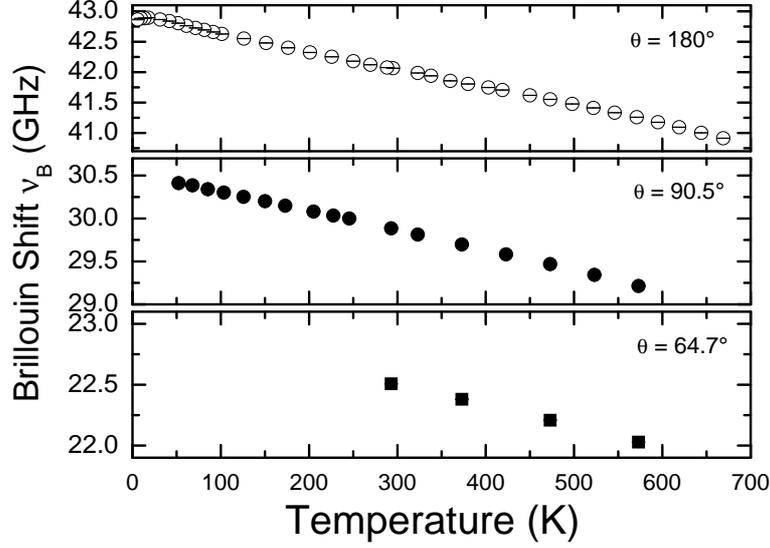


FIG. 5.9 – Fréquence de la raie brillouin ν_B en fonction de la température, pour différentes géométries de diffusion.

5.3.2 Analyse des données obtenues en rétrodiffusion

Nous allons, dans cette partie, tenter d'identifier et d'estimer l'importance des différents processus responsables de l'atténuation de l'onde acoustique dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ dans cette gamme de fréquence. Les données mesurées en rétrodiffusion sont de loin les plus précises et les plus complètes. Dans un premier temps, analysons donc le comportement en température de la vitesse et de l'atténuation à 42 GHz.

5.3.2.1 Les processus anharmoniques

La Fig.5.11 reprend les mesures de $\Delta\nu_B(T)$ de la Fig.5.10 ainsi que les mesures de $\nu_B(T)$ de la Fig.5.9 obtenues en rétrodiffusion. Pour les températures supérieures à 30 K, le comportement de la fréquence Brillouin, liée à la vitesse du son, est caractéristique de la présence de processus anharmoniques (cf. Fig.1.5(b)). A ces températures où $\Omega\tau_{th} \ll 1$, on donc peut écrire :

$$(\delta v/v)_{anh} \approx (\delta\Delta\nu_B/\Delta\nu_B)_{anh} = -A/2, \quad (5.1)$$

ce qui donne bien une variation linéaire de la fréquence Brillouin si l'on néglige la faible dépendance en température de l'indice optique n . L'ajustement linéaire pour les températures comprises entre 100 et 600 K donne $A \simeq 1.3 \cdot 10^{-4} \times T$. En supposant τ_{th} du même ordre de grandeur que celui trouvé pour $d\text{-SiO}_2$ ($\tau_{th} \simeq 2 \cdot 10^{-11}/T$ [26]), nous pouvons estimer grossièrement l'importance des processus anharmoniques dans l'atténuation de

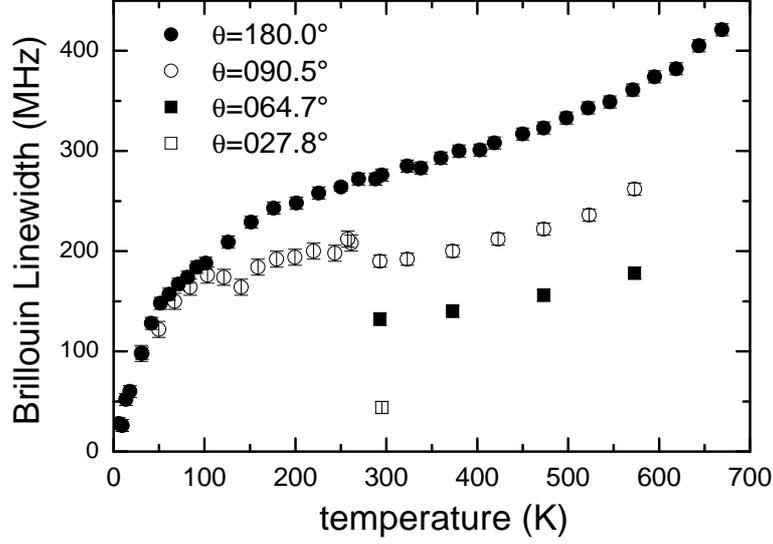


FIG. 5.10 – Largeur de la raie brillouin en fonction de la température, pour différentes géométries de diffusion.

l'onde sonore dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$. Cette hypothèse trouve sa justification dans le fait que ces deux verres présentent de nombreuses propriétés voisines. Pour les hautes températures où $\Omega\tau_{th} \ll 1$, on a

$$Q_{anh}^{-1} = A\Omega\tau_{th}. \quad (5.2)$$

On peut donc estimer la contribution des processus anharmoniques à 300 K pour $\nu_B = 42$ GHz:

$$\Delta\nu_{anh} = A 2\pi \nu_B^2 \tau_{th} \approx 28 \text{ MHz} \quad (5.3)$$

A cette température, la valeur expérimentale de $\Delta\nu_B$ vaut 276 MHz. La part des processus anharmoniques dans l'atténuation des phonons dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ semble donc relativement faible, environ 10%. Il est donc fort probable que la dépendance en température de $\Delta\nu_B(T)$ soit dominée par des processus relaxationnels thermiquement activés.

5.3.2.2 Les relaxations thermiquement activées

Pourtant, $\Delta\nu_B(T)$ ne présente pas un pic de relaxation marqué comme dans le cas de $v\text{-GeO}_2$ (cf Fig.4.5). La Fig.5.11 fait plutôt apparaître une augmentation continue de la largeur avec un premier régime rapide jusqu'à 100 K suivi d'un deuxième au dessus de 300 K. Comment interpréter une telle dépendance en température?

Une première remarque importante concerne la structure du verre de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$. Celle-ci est majoritairement constituée d'unités tétraédriques (comme $v\text{-SiO}_2$ et $v\text{-GeO}_2$)

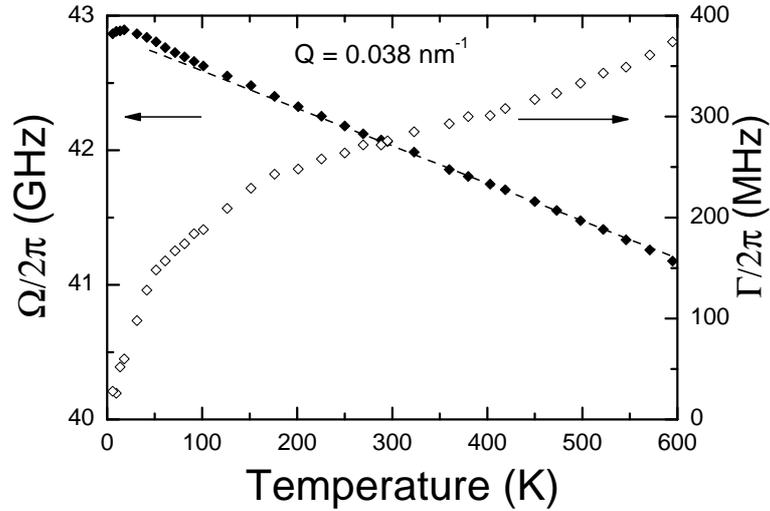


FIG. 5.11 – Dépendance en température de la largeur et de la fréquence Brillouin en rétrodiffusion ($Q = 0.038 \text{ nm}^{-1}$). La droite en pointillés est un ajustement linéaire de la partie haute température de $\nu_B(T)$.

mais aussi de structures planes propres aux borates (triangles BO_3). On peut donc légitimement penser que la présence de différentes entités structurales entraîne l'existence d'une très large distribution de systèmes relaxationnels.

La seconde remarque concerne évidemment la composition même de $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$. La présence d'ions Li^+ en quantité non-négligeable dans la matrice vitreuse peut intervenir dans l'atténuation de l'onde acoustique. La Fig.5.12 tirée de [59] présente la dépendance en température de l'atténuation du son dans la gamme de la centaine de MHz dans 2 verres de borates enrichis en lithium. Un des deux verres est $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$. Il est intéressant de constater que dans le verre le plus riche en ions Li^+ (avec du Cl), l'atténuation du son à haute température est nettement supérieure à celle mesurée dans $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$. Les auteurs en concluent que l'ajout de lithium dans la structure du verre ajoute un mécanisme supplémentaire à l'atténuation. Il y a donc dans $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$ au moins deux processus responsables de l'atténuation ultrasonore : la relaxation structurale, très large, observée autour de 100 K et la diffusion des ions lithium dans la matrice vitreuse observée au dessus de 200 K à ces fréquences.

5.3.2.3 Le modèle utilisé

L'ajustement de nos mesures de $\Delta\nu_B$ en fonction de la température prend donc en compte :

- Les processus anharmoniques dont la contribution a été estimée précédemment. La dépendance en température de τ_{th} est donc prise égale à celle déterminée pour $d\text{-SiO}_2$

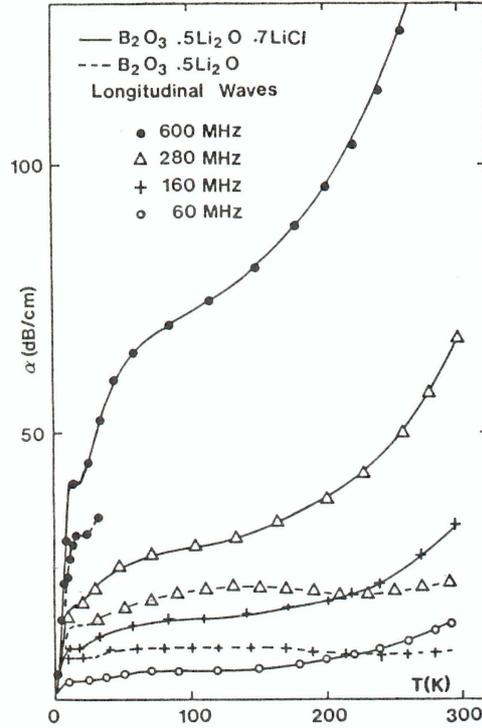


FIG. 5.12 – Dépendance en température de l'atténuation de phonons acoustiques longitudinaux à différentes fréquences dans deux verres enrichis en lithium. Les lignes sont des guides pour les yeux [59].

[25].

- La diffusion des ions Li^+ modélisée par une simple relaxation thermiquement activée. Des mesures de conductivité [120, 151] nous donnent l'énergie d'activation $E_{0\text{Li}}/k_B = 6960 \text{ K}$ et le temps de relaxation microscopique $\tau_{0\text{Li}} = 1.27 \text{ ps}$ du processus de diffusion. De plus nous prenons une distribution de temps de relaxation et pas une simple Lorentzienne avec un paramètre $\beta = 0.5$ comme mesuré par Ngai [164].
- La relaxation thermiquement activée est modélisée par le modèle TAR, identique à celui utilisé pour ajuster les données obtenues sur $v\text{-GeO}_2$. Comme nous l'avons souligné auparavant l'origine microscopique de ces relaxations peut être multiple contrairement au cas de $v\text{-GeO}_2$. Ainsi, pour décrire au mieux la forme de l'atténuation en fonction de la température dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, nous utiliserons la distribution de barrières $g(V)$ suivante :

$$g(V) = N_g \frac{1}{V_0} \left(\frac{V}{V_0}\right)^\zeta \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2k}\right) \quad (5.4)$$

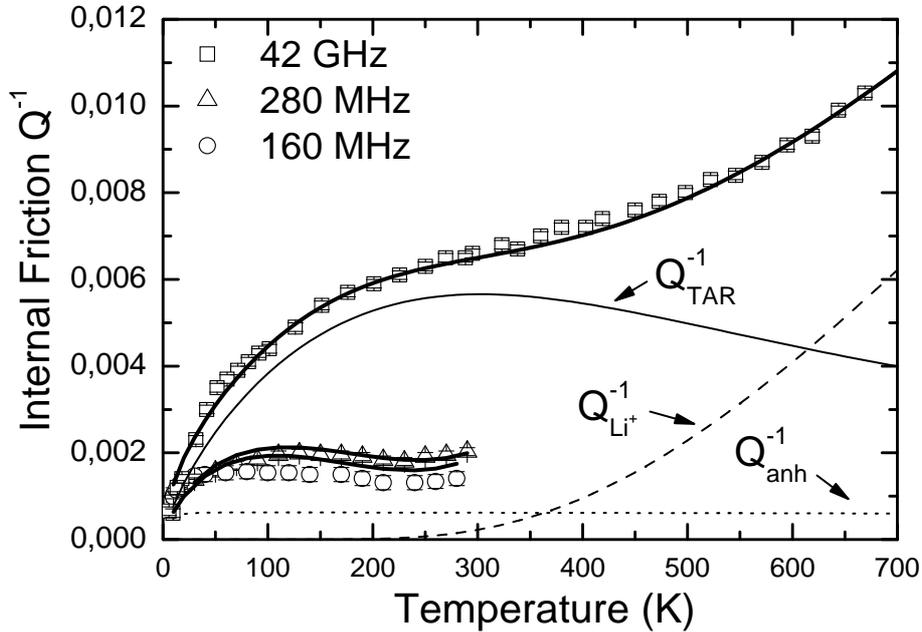


FIG. 5.13 – Résultat de l’ajustement des mesures de Q^{-1} à plusieurs fréquences. Les données ultrasonores sont tirées de [59]. Les traits pleins représentent la somme des trois contributions invoquées dans l’analyse. La décomposition de chacune des contributions est détaillée pour 42 GHz.

avec $\zeta = 0.25$ comme déjà utilisé par Keil et al. [15] ainsi que par Vacher et al. [25] pour décrire l’atténuation des phonons dans la silice. k est un paramètre supplémentaire qui permet d’élargir la distribution de barrières. Une valeur de 0.5 est nécessaire pour décrire correctement les données, ce qui revient à prendre une distribution exponentielle plutôt qu’une gaussienne. Une gaussienne avec $\Delta_C = V_0$ est prise comme distribution pour l’asymétrie $f(\Delta)$.

Au final les paramètres laissés libres durant l’ajustement sont : C_{Li} l’amplitude du processus de diffusion des ions Li^+ et pour les TAR, C l’amplitude, V_0 l’écart type de la distribution gaussienne de barrières centrée en 0 et τ_0 le temps microscopique.

Nous ajustons simultanément les différentes mesures existant pour Q^{-1} : nos mesures de diffusion Brillouin à 24 et 42 GHz ainsi celles prises dans la littérature pour 160 et 280 MHz [59]. Le résultat de l’ajustement de $Q^{-1}(T)$ est représenté Fig.5.13. Les paramètres obtenus sont : $C = 0.0075 \pm 0.0001$, $V_0/k_B = 470 \pm 30$ K, $\tau_0 = 1.6 \pm 0.2$ ps et $C_{Li} = 0.061 \pm 0.003$. Les lignes continues représentent la somme des trois contributions pour les différentes fréquences. On remarque que l’ajustement passe bien à travers les mesures de diffusion Brillouin. Pour les fréquences 160 et 280 MHz, l’accord est plutôt qualitatif. Il décrit correctement la variation en température de Q^{-1} , en particulier la remontée qui se

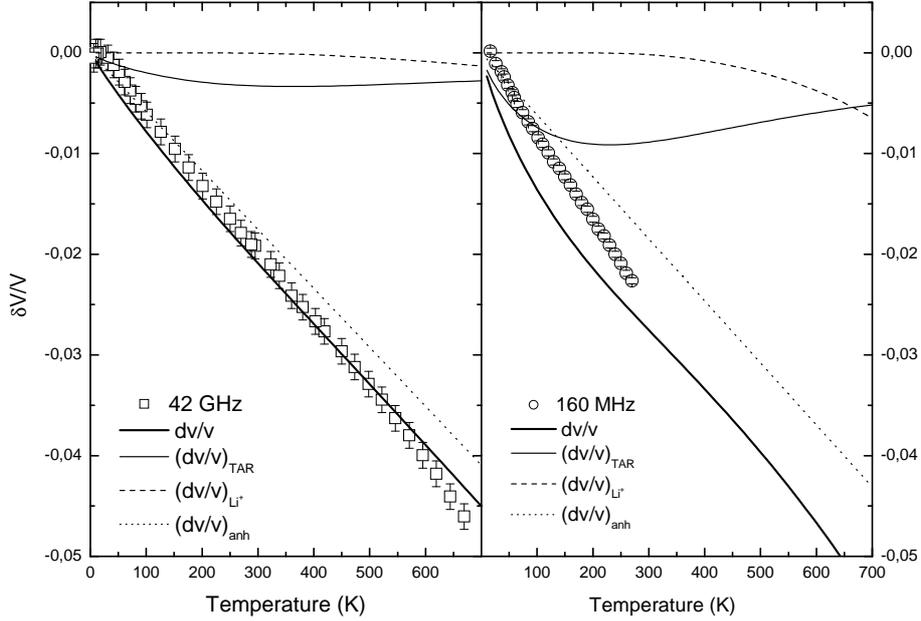


FIG. 5.14 – *Calcul du modèle pour dv/v à deux fréquences. Les traits pleins représentent la somme des trois contributions invoquées dans l'analyse.*

dessine aux hautes températures, mais l'atténuation semble surestimée.

Il semble donc que, pour $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, l'atténuation à 300 K soit majoritairement due à des processus décrits par le modèle TAR avec une distribution très large de barrières. Pour les plus hautes températures, la diffusion des ions lithium commence à jouer un rôle important dans l'atténuation. Au dessus de 600 K, ce processus devient même prépondérant.

Ensuite dans un deuxième temps les paramètres obtenus avec l'ajustement sont utilisés pour effectuer le calcul des variations relatives de vitesse du son à ces fréquences. Ce calcul est représenté sur la Fig.5.14 pour deux fréquences. On remarque évidemment que la contribution majeure aux variations relatives de vitesse est l'anharmonicité. Le calcul à 160 MHz confirme bien que la contribution TAR semble surestimée. Néanmoins, la tendance générale est bien décrite.

Moyennant quelques hypothèses, nous avons donc établi un scénario possible des différents processus responsables de l'atténuation du son dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ pour les fréquences ultrasonores et hypersonores. Il est maintenant intéressant d'extrapoler ces résultats aux plus hautes fréquences et d'estimer ainsi le poids de ces processus pour des fréquences de l'ordre de Ω_{co} . Pour cela, il est intéressant de considérer maintenant la dépendance en fréquence de l'atténuation à une température donnée.

5.3.3 La dépendance en fréquence de l'atténuation

La dépendance en fréquence de l'atténuation aux fréquences hypersoniques est obtenue grâce au changement de la géométrie de diffusion des mesures Brillouin. La Fig.5.15 présente des mesures Brillouin à 573 K effectuées à différents angles de diffusion. On peut voir la largeur du pic Brillouin diminuer lentement avec la fréquence. Nous avons tracé sur la Fig.5.16 $\Delta\nu_B$ en fonction de $\Omega/2\pi$ pour les deux températures utilisées sur ID16 à l'ESRF.

Un ajustement avec $\Gamma \propto \Omega^\alpha$, α étant un paramètre libre, de chaque jeu de données nous montre que $\alpha \simeq 1$. Rappelons ici que dans le cas d'une atténuation par un mécanisme relaxionnel, $\Gamma(\Omega) \propto \Omega$ au maximum du pic et $\Gamma(\Omega) \propto \Omega^2$ pour $\Omega\tau \ll 1$ (les hautes températures). Lorsque la relaxation est caractérisée par un seul temps de relaxation, $\Gamma(\Omega) \propto \Omega^0$ pour $\Omega\tau \gg 1$ alors que dans le cas du modèle TAR où la distribution de barrières est très large, $\Gamma(\Omega) \propto \Omega^1$ comme au maximum du pic. Ce comportement linéaire en fréquence de la largeur Brillouin s'explique donc très bien à 300 K puisque l'on se trouve au maximum du pic d'atténuation de la contribution TAR qui est justement prépondérante à cette température. A 573 K, la situation est plus complexe et la dépendance en fréquence résulte cette fois-ci de la compétition entre les processus TAR et la diffusion du lithium.

Pour conclure cette étude nous avons tracé sur la Fig.5.17 la dépendance attendue à 300 K avec les paramètres du modèle utilisé. Les trois contributions intervenant dans l'atténuation sont représentées ainsi que la somme décrivant les données expérimentales ultrasonores et hypersonores. On peut remarquer que pour $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, l'anharmonicité ne va dominer l'atténuation que vers 1 meV ou 250 GHz. La contribution due à la diffusion du lithium est négligable à cette température pour les énergies supérieures à $\simeq 0.01$ meV. Evidemment ce modèle ne décrit absolument pas les résultats obtenus autour de Ω_{co} . A 573 K la conclusion est la même si ce n'est que la contribution due à la diffusion du lithium est plus importante.

Ces résultats démontrent clairement que le comportement en fréquence et en température de l'atténuation des ondes acoustiques n'est absolument pas trivial. En particulier, il existe une abondante littérature tendant à démontrer que cette dépendance suit invariablement une loi $\Gamma(\Omega) \propto \Omega^2$ dans un très large intervalle de température [113, 124]. C'est probablement en fait rarement le cas. Nous venons de montrer tout au long de ce manuscrit que l'atténuation du son dans les verres est d'origine relaxionnelle pour les fréquences inférieures au THz et qu'ainsi la dépendance en fréquence ou en température dépend de la zone de fréquence et de température auxquelles l'observateur se situe. Les processus physiques dominants à la température et à la fréquence observées dictent la valeurs de α dans $\Gamma(\Omega) \propto \Omega^\alpha$. Par exemple [25], $\alpha = 2$ à 300 K dans $v\text{-SiO}_2$ dans une large gamme de fréquence mais $\alpha = 1$ à 100 K en diffusion Brillouin.

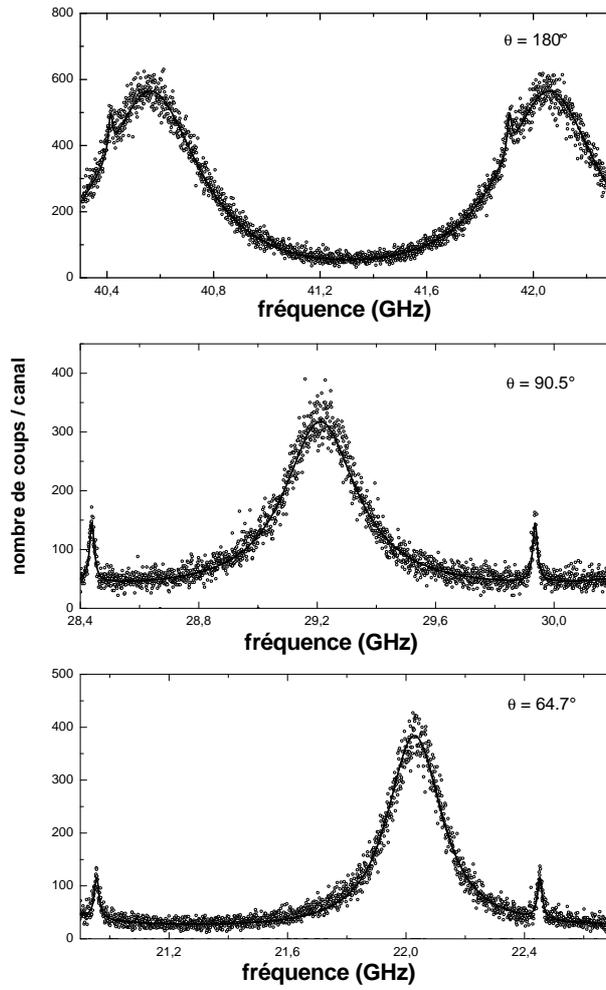


FIG. 5.15 – Spectres Brillouin mesurés à 573 K à différents angles de diffusion. On peut voir la largeur du pic Brillouin diminuer avec la fréquence.

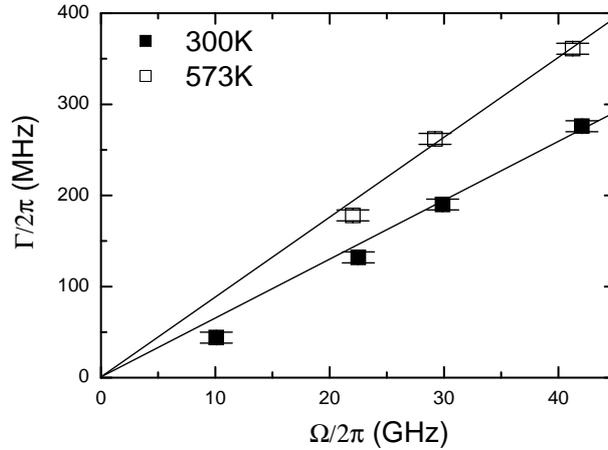


FIG. 5.16 – Dépendance en fréquence de la largeur de la raie brillouin $\Delta\nu_B$ à deux températures.

5.4 Conclusion sur l'étude de $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$

Nous avons, dans cette étude de la propagation des vibrations acoustiques dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, observé deux zones de fréquence.

En ce qui concerne la partie hautes fréquences, nous avons clairement pu observer un comportement en $\Gamma \propto Q^4$ des phonons acoustiques longitudinaux qui précède le crossover dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ de manière analogue à ce qui avait été observé dans $d\text{-SiO}_2$. En utilisant la définition du crossover de Ioffe-Regel [12] nous avons pu montrer que $\Omega_{co} \simeq \Omega_{BP}$ pour ces deux verres. Ceci accrédite fortement l'hypothèse selon laquelle l'atténuation des modes acoustiques serait due à une hybridation avec les modes de basse fréquence du pic boson. La mise en relation de la fréquence du pic boson et de la fréquence du crossover pour une dizaine de verres de nature très différente nous conforte dans cette idée. Au delà du crossover, les spectres mesurés ne peuvent plus être décrits par un simple Dho. La forme spectrale est beaucoup plus complexe et doit prendre correctement en compte ce couplage résonnant avec les modes optiques. A plus grand Q , on observe, comme dans le cas de la silice densifiée, un mélange total des intensités diffusées par les modes acoustiques et le pic boson sans qu'il soit possible pour l'instant de séparer les deux contributions.

En ce qui concerne la partie basse fréquence, nous avons mesuré par diffusion Brillouin la dépendance en température et en fréquence de l'atténuation hypersonore. Nous avons proposé un modèle pour rendre compte des données expérimentales, celui-ci nous a permis d'identifier les processus physiques responsables de l'atténuation de l'onde acoustique pour les fréquences inférieures au THz dans $v\text{-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$. Ce modèle fait intervenir des processus anharmoniques qui représentent environ 10% de l'atténuation à 300 K, des relaxations thermiquement activées caractérisées par une distribution de barrières très large qui représentent 90% de l'atténuation à 300 K, ainsi que la diffusion d'ions Li^+

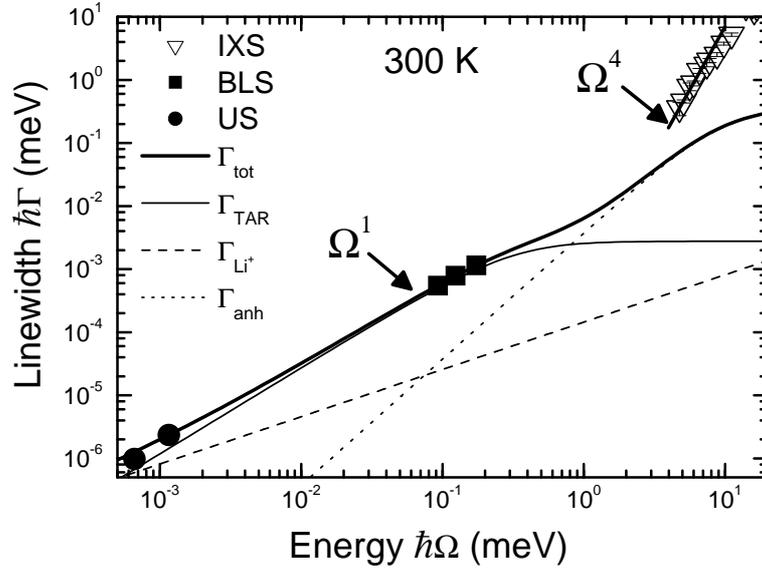


FIG. 5.17 – Dépendance en fréquence de l'atténuation à 300 K. La figure compile les données ultrasonores, hypersonores ainsi que les résultats de diffusion inélastique des rayons-x. La courbe en trait plein représente la somme des trois contributions invoquées dans l'analyse, les autres courbes chacune des contributions.

négligeable à 300 K mais prépondérante dès 600 K aux fréquences Brillouin.

L'extrapolation de ces différentes contributions à plus haute fréquence montre une dépendance peu triviale de $\Gamma(\Omega)$, bien différente d'une loi universelle en Ω^2 . L'atténuation des phonons acoustiques dépend de la température et de la fréquence auxquelles l'observateur se place. L'oubli de cette règle, c'est à dire comparer des données obtenues à différentes températures, peut alors aboutir à des comportements en fréquence caractérisés par des exposants sans signification physique.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail, essentiellement expérimental, nous nous sommes intéressés à l'atténuation du son dans les verres. Comme nous l'avons déjà signalé en introduction, selon la zone de température considérée, un verre donné présente différents types de processus physiques responsables de l'atténuation d'une onde acoustique.

Les mesures basse fréquence (KHz et MHz) et basse température de l'atténuation du son s'expliquent par la présence de systèmes à deux niveaux et de relaxations thermiquement activées. Aux fréquences hypersonores, l'atténuation dans certains verres est difficilement expliquée par ces modèles. Il existe une récente description des mécanismes responsables de l'atténuation des phonons hypersoniques dans v -SiO₂ et d -SiO₂. Le comportement en température de $Q^{-1}(T)$ et $\delta v/v$ est expliqué par la présence simultanée de plusieurs processus dynamiques : les mécanismes responsables de l'atténuation aux basses fréquences auxquels il faut ajouter des processus anharmoniques entre les modes propres des verres.

Nous allons résumer pour chaque composé étudié les principaux résultats obtenus, les explications proposées ou les faits non expliqués et les perspectives de prolongement de ce travail.

Nous avons d'abord étudié le verre de B₂O₃. Ce verre d'oxyde simple est très intéressant pour l'étude de l'atténuation du son dans les verres, principalement parce que sa structure est très différente de celle de la silice ou de v -GeO₂. On attend donc des comportements généraux différents et éventuellement des poids relatifs pour les mécanismes responsables de l'atténuation du son qui diffèrent. Cependant, il ressort de notre étude par diffusion Brillouin de la lumière que la fréquence Brillouin de ce verre très hygroscopique varie avec la teneur en eau. Dans ce cas, plus le verre contient d'eau et plus la fréquence Brillouin est élevée. De plus, comme dans la plupart des verres, la température de stabilisation joue également un rôle sur la fréquence Brillouin. Nous trouvons pour v -B₂O₃ que plus la température de stabilisation est basse, plus la fréquence Brillouin est élevée. Pour finir, nous avons également trouvé que la fréquence Brillouin dépendait de la teneur en eau *uniquement si le verre était stabilisé à une température inférieure à T_g* . La difficulté à pouvoir dissocier les effets de l'eau et de la stabilisation sur l'atténuation des phonons nous a donc amené à repousser l'étude de B₂O₃ à plus tard. Cela nécessite clairement un échantillon de très grande pureté. Une nouvelle synthèse de B₂O₃ est programmée. Le contrôle de la teneur en eau et de l'histoire thermique des échantillons, ainsi que l'étude

systématique de leurs effets réciproques, devraient s’accompagner d’une investigation des changements structuraux engendrés par l’un ou l’autre.

Notre travail s’est ensuite dirigé vers v -GeO₂. Nous avons pu expliquer nos mesures de diffusion Brillouin de la lumière en invoquant majoritairement des processus relaxationnels thermiquement activés. En invoquant une limite dans la distribution de l’asymétrie des barrières de potentiel représentant les défauts qui relaxent dans la matrice vitreuse, nous sommes parvenus à ajuster *simultanément l’atténuation du son et les variations relatives de vitesse du son avec la température*. Cet ajustement simultané a permis d’obtenir l’ensemble des paramètres du modèle et ce, uniquement avec les données Brillouin. Cependant, l’extrapolation du modèle aux basses fréquences montre que la contribution de ces processus relaxationnels thermiquement activés est probablement surestimée et que des processus anharmoniques doivent également intervenir dans l’atténuation hypersonore. De plus, la remontée de la vitesse du son observée au dessus de 600 K et non expliquée par le modèle fait évidemment penser à ce qui est communément appelé l’anomalie tétraédrique. Ce comportement devra être pris en compte dans un modèle plus complet. Finalement, nous avons mis en évidence que la stabilisation en température *diminuait de manière significative l’amplitude de l’atténuation hypersonore dans GeO₂*. Il semble donc intéressant de poursuivre ces études sur GeO₂ à différentes températures fictives. Cela permet probablement de faire varier les contributions relatives des différents processus responsables de l’atténuation hypersonore, tout comme l’application de la pression. Maintenant que sont identifiés les mécanismes dominant l’atténuation des phonons dans SiO₂ et GeO₂. Il serait également très intéressant d’étudier les verres mixtes SiO₂-GeO₂ qui ont d’importantes applications technologiques dans les fibres optiques.

En ce qui concerne v -Li₂O-2B₂O₃, notre étude de la propagation des phonons acoustiques longitudinaux de hautes fréquences par diffusion Brillouin des rayons-x nous a permis d’observer et de *confirmer l’existence d’un comportement anormal de l’atténuation $\Gamma \propto \Omega^\alpha$, avec $\alpha \simeq 4$* , en dessous d’une fréquence de crossover Ω_{co} de manière analogue au cas de la silice densifiée. Pour ces deux verres, cette fréquence correspond approximativement à la position du pic boson. En compilant tous les résultats similaires de la littérature, nous avons également montré que cette correspondance entre la position en fréquence du maximum du pic boson et la fréquence du crossover était générale. Ceci appuie fortement l’hypothèse selon laquelle *l’hybridation des phonons acoustiques avec les modes du pic boson serait responsable du comportement anormal de l’atténuation* dans ce régime de fréquence. Pour les vecteurs d’onde de diffusion Q supérieurs à q_{co} , la forme spectrale mesurée ne peut plus être décrite par un simple phonon acoustique modélisé par un Dho. Le spectre est beaucoup plus complexe et doit prendre en compte explicitement ce couplage résonnant avec les modes optiques formant le pic boson. A plus grand Q , on observe alors, comme dans le cas de la silice densifiée, un mélange total des intensités diffusées par les modes acoustiques et le pic boson sans qu’il soit possible de séparer les deux contributions. Des mesures de diffusion Brillouin de la lumière ont été effectuées sur le même échantillon dans une large gamme de températures pour différentes fréquences.

L'évolution de l'atténuation et de la vitesse du son nous a permis *d'identifier et de quantifier les différents mécanismes à l'origine de l'atténuation du son dans $v\text{-Li}_2\text{O-}2\text{B}_2\text{O}_3$* . Nous avons proposé un scénario possible qui explique la dépendance en température du frottement interne et de la vitesse aux fréquences hypersoniques. Celui-ci fait intervenir des relaxations thermiquement activées, des processus anharmoniques et des mécanismes de diffusion des ions lithium. *Une conclusion importante de ce travail a été de mettre en évidence que la contribution relative de ces processus varie en fonction de la température et de la fréquence où l'on se situe*. Ceci entraîne un comportement non trivial de $\Gamma(\Omega)$, bien différent d'une loi en Ω^2 souvent utilisée pour décrire l'atténuation homogène dans les verres. La continuation évidente de ce travail est maintenant d'observer ce comportement anormal de l'atténuation dans un verre de nature très différente. Le Glycérol semble un candidat parfait pour une étude associant des mesures de diffusion Brillouin de la lumière et des rayons-x. Un autre aspect à envisager est également la mise en évidence de cette corrélation entre pic boson et fréquence de crossover. L'évolution avec la température de la position du pic boson est probablement trop faible pour être reliée de manière significative à la variation associée de Ω_{co} . La pression peut être un moyen efficace.

Le spectrographe Brillouin est maintenant quasiment opérationnel dans sa version première, c'est à dire avec le FPP comme analyseur. Grâce à son optique corrigée des aberrations et à sa conjugaison optique spécifique, ce montage bénéficie tout d'abord d'un gain de luminosité important. Le spectrographe permet donc de pouvoir observer des cinétiques rapides. Les études qui sont limitées par l'élargissement par convergence et le manque d'intensité devraient donner de bien meilleures mesures sur le spectrographe. Ceci concerne en premier lieu le micro-brillouin, ainsi que l'étude de l'atténuation des phonons acoustiques en fonction de la pression. Un stade ultérieur consistera à adapter le montage du spectrographe à la configuration du SHR où FPP et FPS sont couplés pour atteindre une résolution élevée. Ceci permettra en particulier l'étude de la dépendance en fréquence des modes acoustiques longitudinaux *et transverses* dans une décade de fréquence.

Pour conclure nous dirons que l'essentiel à retenir de notre travail réside dans la *volonté d'identifier* les processus responsables de l'atténuation des phonons dans les verres. La dépendance en température et en fréquence de cette atténuation d'origine dynamique peut être différente pour chaque verre à des fréquences inférieures à Ω_{co} mais il semble bien que l'origine du mécanisme responsable de l'atténuation anormale dans la gamme du THz soit la même. Cette rapide augmentation de l'atténuation des ondes acoustiques serait par la même occasion responsable de l'apparition du plateau dans la conductivité thermique $\kappa(T)$ vers 10 K.

Bibliographie

- [1] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7th Edition, Dunod, 1998.
- [2] R.D. Stephen, Phys. Rev. B **13** (1976) 852.
- [3] R.C. Zeller, R.O. Pohl, Phys. Rev. B **4** (1971) 2029.
- [4] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A.J. Dianoux, N. Ahmad, W.A. Phillips, Phys. Rev. B **34** (1986) 5665.
- [5] U. Strom, P.C. Taylor, Phys. Rev. B **16** (1977) 5512.
- [6] R.H. Stolen, Phys.Chem.of Glasses **11** (1970) 83.
- [7] U. Buchenau, Phil. Mag. B **71** (1995) 793.
- [8] U. Buchenau, N. Nücker, A.J. Dianoux, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2316.
- [9] B. Hehlen, E. courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, K. Inoue, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 5355.
- [10] C. Kittel, Phys. Rev. **75** (1949) 972.
- [11] J.E. Graebner, B. Golding, L.C. Allen, Phys. Rev. B **34** (1986) 5696.
- [12] A.F. Ioffe, A.R. Regel, Prog. Semicond. **4** (1960) 237.
- [13] H.E. Bömmel, K. Dransfeld, Phys. Rev. Lett. **2** (1959) 298.
- [14] J.S. Blinick, H.J. Maris, Phys. Rev. B **2** (1970) 2139.
- [15] R. Keil, G. Kasper, S. Hunklinger, J. Non-Cryst. Solids **164-166** (1993) 1183.
- [16] J.T. Krause, C.R. Kurkijan, J. Am. Ceram. Soc. **51** (1968) 226.
- [17] T.N. Claytor, J. Sladek, Phys. Rev. B **18** (1978) 5842.
- [18] R. Vacher, J. Pelous, E. Courtens, Phys. Rev. B **56** (1997) R481.
- [19] J. Hertling, S. Bäβler, S. Rau, G. Kasper, S. Hunklinger, J. Non-Cryst. Solids **226** (1998) 129.
- [20] E. Courtens, M. Foret, B. Helhen, R. Vacher, Solid State Commun. **117** (2001) 187.
- [21] G. Ruocco, F. Sette, J. Cond. Mat. **13** (2001) 9141.
- [22] E. Rat, Ph.D. Thesis, University Montpellier II (1999).
- [23] Z. Da-Ming, Phys. Rev. B **50** (1994) 6053.
- [24] B. Rufflé, M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, G. Monaco, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 095502.
- [25] R. Vacher, E. Courtens, M. Foret, arXiv:cond-mat/0505560, 23 May (2005).

- [26] E. Rat, M. Foret, G. Massiera, R. Vialla, M. Arai, R. Vacher, E. Courtens, arXiv:cond-mat/0505558, 23 May (2005).
- [27] D. Tilbürger, R. Merz, R. Ehrenfels, S. Hunklinger, Phys. Rev. B **45** (1992) 2750.
- [28] R. Vacher, J. Pelous, Phys. Rev. B **14** (1976) 823.
- [29] W.A. Phillips, J. Low. Temp. Phys. **7** (1972) 351.
- [30] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, Philos. Mag. **25** (1972) 1.
- [31] D.P. Jones, W.A. Phillips, Phys. Rev. B **27** (1983) 3891.
- [32] J.J. Freeman, A.C. Anderson, Phys. Rev. B **34** (1986) 5684.
- [33] V.G. Karpov, M.I. Klinger, F.N. Ignat'ev, Sov. Phys. JETP **57** (1983) 439.
- [34] V.G. Karpov, D.A. Parshin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **88** (1985) 2212.
- [35] C.C. Yu, J.J. Freeman, Phys. Rev. B **36** (1987) 7620.
- [36] D.A. Parshin, Phys. Rev. B **49** (1994) 9400.
- [37] U. Buchenau, H.M. Zhou, N. Nucker, K.S. Gilroy, W.A. Phillips, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1318.
- [38] C. Laermans, V. Keppens, Phys. Rev. B **51** (1995) 8158.
- [39] G.A. Dyadya, V.G. Karpov, V.N. Solov'ev, Sov. Phys. Solid State **32** (1990) 1542.
- [40] R. Vacher, J. Pelous, F. Plicque, A. Zarembowitch, J. Non-Cryst. Solids **45** (1981) 397.
- [41] J. Fabian, P.B. Allen, Phys. Rev. Letter **82** (1998) 1478.
- [42] A. Akhieser, J. Phys. (USSR), **1** (1939) 277.
- [43] H.E. Bömmel, K. Dransfeld, Phys. Rev. **117** (1960) 1245.
- [44] M. Randeria, J.P. Sethna, Phys. Rev. B **38** (1988) 12607.
- [45] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, H.R. Schöber, Phys. Rev. B **46** (1992) 2798.
- [46] M.A. Ramos, U. Buchenau, Phys. Rev. B **55** (1997) 5749.
- [47] D.A. Parshin, C. Laermans, Phys. Rev. B **63** (2001) 132203.
- [48] M.A. Ramos, J.A. Moreno, S. Vieira, C. Prieto, J.F. Fernandez, J. Non-Cryst. Solids **221** (1997) 170.
- [49] J.A. Reissland, Physics of the phonons (1972).
- [50] J. Pelous, Ph.D. Thesis, University Montpellier II (1978).
- [51] J. Fabian, P.B. Allen, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3839.
- [52] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. **54** (1932) 3841.
- [53] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, 1982.
- [54] R. Vacher, M. Delsanti, J. Pelous, L. Cecchi, A. Winter, J. Zarzycki, J. of Mat. Sc. **9** (1974) 829.
- [55] A. Matic, D. Engberg, C. Masciovecchio, L. Börjesson, Phys. Rev. Letter **86** (2001) 3803.

- [56] S. Kojima, M. Kodama, *Physica B* **263-264** (1999) 336-338.
- [57] J. Swenson, L. Börjesson, W.S. Howells, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 9310.
- [58] J. Lorösch, M. Couzi, J. Pelous, R. Vacher, A. Levasseur, *J. Non-Cryst. Solids* **69** (1984) 1.
- [59] D. Cyplis, J.Y. Prieur, *J. de Phys.* **42** (1981) C6-184.
- [60] S. Rau, C. Enss, S. Hunklinger, P. Neu, A. Würger, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 7179.
- [61] R.E. Strakna, *Phys. Rev.* **123** (1961) 2020.
- [62] R.E. Strakna, *H.T. Savage J. of Applied Physics* **35** (1964) 1445.
- [63] G. D'Angelo, G. Tripodo, G. Carini, E. Cosio, A. Bartolotta, G. Di Marco, *Mat. Sc. Engineering A* **370** (2004) 326.
- [64] K. Sakai, P.-K Choi, K. Takagi, *J. Non-Cryst. Solids* **109** (1989) 47.
- [65] C. Masciovecchio, A. Gessini, S. Di Fonzo, L. Comez, S.C. Santucci, D. Foiretto, *Phys. Rev. Letter*, **92** (2004) 247401.
- [66] C.J. Morath, H.J. Maris, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 203.
- [67] M. Rothenfusser, W. Dietsche, H. Kinder, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 5196.
- [68] C. Thomsen, J. Strait, Z. Vardeny, H.J. Maris, J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 989.
- [69] A. Einstein, *Ann. Phys.* **33** (1910) 1275.
- [70] C. Fabry, A. Perot, *Ann. Chim. Phys.* **7** (1899) 115.
- [71] P. Jacquinet, C. Dufour, *J. Rech. Cent. Nat. Rech. Scient.* **2** (1948-1949) 91-103.
- [72] J.R. Sandercock, *J. Phys. E* **9** (1976) 639.
- [73] R. Mock, B. Hillebrands, J.R. Sandercock, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **20** (1987)
- [74] P. Hariharan, D. Sen, *J. Optic. Soc. Am.* **51** (1961) 398.
- [75] J. Pelous, R. Vacher, *Solid State Commun.* **16** (1975) 279.
- [76] R. Vacher, H. Sussner, S. Hunklinger, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 5850.
- [77] R. Vacher, H. Sussner and M.V. Schickfus, *Rev. Sci. Instrum.* **51** (1980) 288.
- [78] H. Sussner and R. Vacher, *Appl. Opt.* **18** (1979) 3815.
- [79] P. Connes, *J. de la physique et le radium* **19** (1958) 262.
- [80] U. Buchenau, *Physics of glasses CP489* (1999) 3.
- [81] B. Dorner, E. Burkel, Th. Illini, J. Peisl, *Z. Phys. B* **69** (1987) 179.
- [82] H. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover, New York (1944)
- [83] J. Pelous, *Phys. Lett.* **74A** (1979) 275.
- [84] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Solids* **1** (1970) 251.
- [85] P.A.V. Johnson, A.C. Wright, R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **50** (1982) 281.
- [86] A.C. Hannon, R.N. Sinclair, A.C. Wright, *Physica A* **201** (1993) 375.
- [87] J. Swenson, L. Börjesson, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 11 138.
- [88] J. Goubeau, H. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **272** (1953) 303.

- [89] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses* **6** (1965) 46.
- [90] J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1969) 269.
- [91] A.H. Silver, P.J. Bray, *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 984.
- [92] F.L. Galeener, G. Lucovsky, J.C. Mikkelsen Jr, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 3983.
- [93] A.C. Hannon, D.I. Grimley, R.A. Hulme, A.C. Wright, R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **177** (1994) 299.
- [94] A.C. Hannon, A.C. Wright, J.A. Blackman, R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **182** (1995) 78.
- [95] M.A. Ramos et al., *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 82.
- [96] S.J. Gravina, P.J. Bray, G.L. Petersen, *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 165.
- [97] N.V. Surovtsev, J. Wiedersich, A.E. Batalov, V.N. Novikov, M.A. Ramos, E. Rössler, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 5891.
- [98] J. Nicholas, S. Sinogeikin, J. Kieffer, J. Bass, *Phys. Rev. Letter* **92** (2004) 215701-1.
- [99] E. Pérez-Enciso, M.A. Ramos, S. Vieira, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 32.
- [100] J.A.E. Desa, A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* **99** (1988) 276.
- [101] J.D. Jorgensen, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 5473.
- [102] F.L. Galeener, E. Geissberger, G.W. Ogar, R.E. Loehman, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4768.
- [103] V.G. Plotnichenko, V.O. Sokolov, V.M. Mashinsky, V.A. Sidorov, A.N. Guryanov, V.F. Khopin, E.M. Dianov, *J. of Non-Crys. Solids* **296** (2001) 88.
- [104] F.L. Galeener, R.H. Geils, *Society of glass Technology* (1976) Ed. P.H. Gaskell.
- [105] R.W. Adams, *Phys. Chem. Glasses* **2** (1961) 39.
- [106] J.E. Shelby, J. Vitco Jr, R.E. Benner, *Com. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) C59.
- [107] O.V. Mazurin *et al.* *Handbook of glass Data B*, Elsevier, Amsterdam (1985) 366.
- [108] J.P. Bonnet, *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 227.
- [109] K.S. Gilroy, W.A. Phillips, *Phil. Mag.* **43** (1981) 735.
- [110] H. Böhm, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 1103.
- [111] T. Kosugi, H. Kobayashi, K. Takagi, *J. de Phys. IV* **C8** (1996) 671.
- [112] A.E. Geissberger, F.L. Galeener, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3266.
- [113] P. Benassi, S. Caponi, R. Eramo, A. Fontana, A. Giugni, M. Nardone, M. Sampoli, G. Viliani, *Phys. Rev. Lett.* **71** (2005) 172201.
- [114] P. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **95 & 96** (1987) 45.
- [115] J. Zhong, P. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **111** (1989) 67.
- [116] S. Hayashi, K. Hayamizu, *J. Non-Cryst. Solids* **11** (1989) 214.
- [117] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, *J. Non-Cryst. Solids* **126** (1990) 52.
- [118] G. Licheri, A. Musini, G. Parshina, G. Piccaluga, G. Pinna, A. Magistris, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 500.

- [119] G. Dalba, P. Fornasini, F. Rocca, E. Bernieri, E. Burratini, S. Mobilio, *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 310.
- [120] T. Matsuo, M. Shibasaki, T. Katsumata, *Sol. St. Ionics* **154** (2002) 759.
- [121] O. Majérus, L. Cormier, G. Calas, A.K. Soper, *Physica B* **350** (2004) 258.
- [122] M. Foret, R. Vacher, E. Courtens, G. Monaco, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 024204.
- [123] M. Foret, B. Hehlen, E. Courtens, *C. R. Acad. Sci. Paris, t.2, Série IV* (2001) 285.
- [124] G. Ruocco, F. Sette, R. Di Leonardo, D. Fioretto, M. Krish, M. Lorenzen, C. Masciovecchio, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 5583.
- [125] A. Bringer, U. Buchenau, Y.M. Galperin, L. Gil, V.L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, H.R. Schober????
- [126] A.K. Raychaudhuri, *Phys. Rev. B* **39** (1988) 1927.
- [127] A.I. Chumakov and al., *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 245508-1.
- [128] J. Pelous, R. Vacher, *Solid State Commun.* **18** (1976) 657.
- [129] V. Keppens, C. Laermans, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 8602.
- [130] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, H.R. Schober, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 5039.
- [131] S.R. Elliott, *Europhys. Lett.* **19** (1992) 201.
- [132] N. Soga, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 3382.
- [133] G. Chartier, *Manuel d'optique*, Ed. Hermes, Paris (1997).
- [134] L. Brillouin, *Ann. Phys.* **88** (1922) 17.
- [135] Gross, *Nature* **211** (1930) 126.
- [136] Krishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **91** (1955) A41.
- [137] B. Berne, R. Peccora, *Dynamic light scattering*, Wiley, New York (1976)
- [138] L. Landau, E. Lifschitz, *Physique théorique VII, Théorie de l'élastique*, ed. MIR (1990)
- [139] L. Landau, E. Lifschitz, *Physique théorique VIII, Electrodynamique des milieux continus*, ed. MIR (1984)
- [140] P. Bousquet, *Spectroscopie Instrumentale*, Dunod (1969)
- [141] D. Walton, J.J. Vanderwal, H. Xia, P. Zhao, *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 272.
- [142] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, Oxford (1975).
- [143] J. Surrel, *Optique instrumentale, Optique de Fourier*, Ellipses.
- [144] A.K. Varshenya, *Fundamentals of inorganic Glasses*, Academic Press, INC. 1994.
- [145] R.B. Stephens, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 852.
- [146] N.V. Surovtsev, A.P. Shebanin, M.A. Ramos, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 024203-1
- [147] X. Liu, B.E. White, R.O. Pohl, and al., *Phys. Rev. Letter* **78** (1997) 4418.
- [148] R. Brückner, *J. of Non-Crys. Solids* **5** (1970) 123.
- [149] M. Yamaguchi, K. Saito, A.J. Ikushima, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 153204-1.

- [150] E. Courtens, *et al.* J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) S1279.
- [151] T. Nagasaki, R. Morishima, T. Matsui, J. Nuclear Sci. and Tech. **39** (2002) 386.
- [152] E. Courtens, M. Foret, B. Hehlen, R. Vacher, Solid State Communications **117** (2001) 187.
- [153] R. Dell'Anna et al., Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1236.
- [154] D. Fioretto et al., Phys. Rev. E **59** (1999) 4470.
- [155] U. Buchenau et al., Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4035.
- [156] J. Mattsson et al., J. Phys.: Cond. Matter **15** (2003) S1259.
- [157] T. Scopigno et al., Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 025503.
- [158] M. Foret et al., Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 2100.
- [159] F. Sette et al., Science **280** (1998) 1550.
- [160] J. Wuttke et al. Phys. Rev. E **52** (1995) 4026.
- [161] A. Matic *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 145502 (2004).
- [162] G. Monaco et al., Phys. Rev. Lett. **80** (1997) 2161.
- [163] A. Tölle, Rep. Prog. Phys. **64** (2001) 1473.
- [164] K.L. Ngai, R.W. Rendel, and H. Jain, Phys. Rev. B **30** (1984) 2133.

Annexe A

Théorie classique de la diffusion de la lumière pour un solide isotrope

Expérimentalement, nous n'avons pas accès au champ diffusé, mais à l'intensité spectrale $I_{di}(\vec{R},\omega)$. En effet le détecteur mesure l'intensité, un spectromètre permet de déterminer la densité spectrale de flux $\Phi(\vec{R},\omega)$ qui est relié à l'intensité par :

$$\phi(\vec{R},\omega) = \frac{c}{4\pi} \int_S I(\vec{R},\omega) d\vec{S} \quad (\text{A.1})$$

avec S la surface de la pupille d'entrée du spectromètre et c la vitesse de la lumière. Comment, alors, obtenir grâce à l'intensité collectée des informations sur la physique de notre échantillon ?

Nous nous plaçons d'un point de vue macroscopique, la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique incident étant beaucoup plus grande que les distances interatomiques, le matériau est traité comme un milieu continu [139].

Ce milieu continu est caractérisé en introduisant un tenseur de permittivité diélectrique instantané $\epsilon_{ik}(\vec{r},t)$ qui se rapporte au champ moyen créé par les mouvements des particules.

$$\epsilon_{ik}(\vec{r},t) = \epsilon_0 \bar{I} + \delta\epsilon_{ik}(\vec{r},t) \quad (\text{A.2})$$

Avec, $\delta\epsilon_{ik}(\vec{r},t)$ les fluctuations spatiales et temporelles de la permittivité diélectrique par rapport à sa valeur moyenne ϵ_0 et \bar{I} le tenseur unité d'ordre 2. Rappelons que ϵ_0 est isotrope pour un verre et un liquide.

Si l'on considère que le faisceau incident émis par la source peut être décrit par une onde monochromatique de polarisation linéaire \vec{i} , de fréquence $\frac{\omega_i}{2\pi}$, d'amplitude E_0 et de vecteur d'onde \vec{k}_i ; celle-ci peut alors se mettre sous la forme:

$$\vec{E}_i(\vec{r},t) = \vec{i}.E_0.e^{j(\vec{k}_i.\vec{r}-\omega_i.t)} \quad (\text{A.3})$$

La résolution des équations de Maxwell admet alors comme solution pour l'expression du champ diffusé $E_{di}(\vec{r},t)$ à une distance R par le volume V (avec comme condition $V \ll R^3$),

selon le vecteur de propagation \vec{k}_d , à la fréquence $\frac{\omega_d}{2\pi}$ et de polarisation \vec{d} [137]:

$$E_{di}(\vec{r},t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} e^{jk_d R} \int_V d^3r e^{j(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega_i t)} (\vec{d}\cdot(\vec{k}_d \wedge (\vec{k}_d \wedge (\delta\epsilon(\vec{r},t)\cdot\vec{i})))) \quad (\text{A.4})$$

où, dans la situation $V \gg \lambda_0$, \vec{q} représente le vecteur d'onde de transfert donné par la loi de la *conservation de la quantité de mouvement*:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (\text{A.5})$$

Dans le processus de diffusion de la lumière la longueur d'onde varie peu en général, on peut donc écrire $|\vec{k}_i| \simeq |\vec{k}_d|$, ce qui permet d'introduire une simple relation géométrique (Bragg en milieu isotrope) faisant intervenir l'angle de diffusion $\theta = \widehat{(\vec{k}_i, \vec{k}_d)}$:

$$q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{A.6})$$

avec λ_i la longueur d'onde dans le vide de l'onde incidente et n l'indice de réfraction du milieu diffusant.

Remarque: En diffusion de la *lumière*, les longueurs d'ondes caractéristiques sont de l'ordre de quelques milliers d'Angströms, ce qui conduit à des normes de vecteur d'onde de transfert de l'ordre de $10^7 m^{-1}$.

La valeur de l'intensité diffusée est obtenue à partir de la fonction d'autocorrélation du champ électrique diffusé (A.4):

$$I_{di}(\vec{r},t) = \langle E_{di}^*(\vec{r},0), E_{di}(\vec{r},t) \rangle \quad (\text{A.7})$$

En passant de l'espace réel à l'espace des vecteurs d'ondes via une transformation de Fourier spatiale, on obtient :

$$E^d(\vec{q},t) = \frac{-k_d^2 E_0}{4\pi R \epsilon_0} e^{j(k_d R - \omega_i t)} \delta\epsilon_{di}(\vec{q},t) \quad (\text{A.8})$$

avec,

$$\delta\epsilon_{di}(\vec{q},t) = \int_V d^3r e^{j\vec{q}\cdot\vec{r}} \delta\epsilon_{di}(\vec{r},t) \quad (\text{A.9})$$

Nous obtenons enfin la distribution spectrale de l'intensité diffusée, par une ultime transformée de Fourier, temporelle cette fois:

$$I_{di}(q,\omega_d) = \frac{E_0^2 k_d^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta\epsilon_{di}(q,0), \delta\epsilon_{di}(q,t) \rangle e^{j(\omega_d - \omega_i)t} dt \quad (\text{A.10})$$

où les notations vectorielles ont été omises puisque l'on s'intéresse ici à la diffusion dans les matériaux amorphes. Remarque: Notons que l'intensité diffusée est proportionnelle à λ^{-4} et que la décroissance spatiale est en $\frac{1}{R^2}$ (onde sphérique). S'il n'y a pas de fluctuation de $\epsilon(\vec{r},t)$ en fonction du temps, il n'y aura pas de décalage en fréquence de la raie (cas de la diffusion Rayleigh).

Annexe B

La Diffusion Brillouin

La diffusion Brillouin à été décrite théoriquement dès 1922 [134] et observée expérimentalement en 1930 [135]. Une première application, destinée à la mesure des constantes élastiques dans les cristaux a été proposée par Krishnan en 1955 [136].

Thermodynamiquement, on peut caractériser le verre par les deux variables indépendantes déformation u et entropie S , qui induisent des fluctuations de la constante diélectrique :

$$\delta\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial u_{ij}}\right)_S \delta u_{ij} + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial S}\right)_u \delta S \quad (\text{B.1})$$

La déformation à entropie constante est associée aux ondes acoustiques (phonons); en effet, leur fréquence trop élevée entraîne que l'état de déformation local évolue trop vite pour qu'un échange de chaleur s'établisse dans le matériaux entre les volumes élémentaires voisins que l'on peut considérer comme isolés thermiquement.

L'onde sonore se propage dans un milieu viscoélastique. La résolution de l'équation de propagation des ondes acoustiques dans un tel milieu dissipatif admet pour solution une onde plane de déplacement faiblement amortie dans le temps $\vec{u}(\vec{r},t)$, de la forme :

$$\vec{u}(\vec{r},t) = \vec{u}_0 e^{-\Gamma t} e^{j\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t} \quad (\text{B.2})$$

qui représente une onde dont l'amplitude est la même en tout point et décroît exponentiellement avec le temps, Γ caractérise l'amortissement de l'onde. Remarque: une telle description n'a de sens que dans la mesure où l'onde n'est pas trop amortie, c'est à dire $2\pi\Gamma \ll \omega$. nous pouvons définir le tenseur des déformations par

$$\gamma_{kl}(\vec{r},t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right), \quad (\text{B.3})$$

et les fluctuations du tenseur diélectrique peuvent être reliées au tenseur local des déformations via le tenseur de Pockels ou tenseur élasto-optiques p_{ijkl} [139].

$$\delta(\epsilon^{-1})_{ij} = \sum_{kl} p_{ijkl} \gamma_{kl} \quad (\text{B.4})$$

Dans le cas d'un milieu isotrope il n'y a que deux composantes indépendantes du tenseur des composantes photoélastiques et:

$$\delta\epsilon_{ij}(\vec{r},t) = -\epsilon_0^2 [2p_{44}\gamma_{ij}(\vec{r},t) + p_{12}\delta_{ij} \sum_k \gamma_{kk}(\vec{r},t)] \quad (\text{B.5})$$

Remarque: on a en général, $p_{44} \ll p_{12}$ et les composantes associées correspondant à des ondes transversales ne sont quelquefois pas observées dans les spectres Brillouin des verres.

En portant dans l'équation (A.10) la relation liant $\delta\epsilon$ et γ (B.5), nous obtenons:

$$\langle \delta\epsilon(\vec{q},t), \delta\epsilon(\vec{q},0) \rangle \propto \langle u(\vec{q},t) \rangle^2 e^{\pm j\omega(\vec{q})t} e^{-\Gamma(\vec{q})t} \quad (\text{B.6})$$

Puis:

$$I_{di} \propto \langle u(\vec{q},t) \rangle^2 \{ \delta(\omega - \omega_B) + \delta(\omega + \omega_B) \} * \left(\frac{\Gamma_0}{\pi\omega^2} - \Gamma^2 \right) \quad (\text{B.7})$$

où le signe * symbolise un produit de convolution et le dernier terme une fonction de Lorentz.

Le spectre Brillouin correspond ainsi à des doublets aux fréquence $\pm\omega_B$ dont les largeurs sont directement reliées à l'amortissement des fluctuations propagatives dues à l'agitation thermique; la largeur à mi-hauteur est donnée par $\Delta\omega_B = \Gamma_B$, si cette largeur est exprimé en Hertz: $\Delta\nu_B = \Gamma_B/2\pi$

Annexe C

Conception du spectrographe Brillouin à étalons de Pérot-Fabry

L'équipe *Physique des verres et spectroscopie* soucieuse de développer constamment une nouvelle instrumentation permettant ainsi de pousser plus avant l'exploration des propriétés de la matière avait ce désir de développer un Spectrographe Brillouin Haute Résolution, dont l'idée originale consiste à combiner les nombreux avantages d'un capteur d'image de type CCD ainsi que le système interférentiel permettant un fort contraste et une grande résolution conçu pour le SHR.

En effet, l'utilisation du SHR comporte des limites qui sont: la nécessité de longues acquisitions (impossibilité technique de suivre des cinétiques rapides) due en partie à un manque de luminosité (rend difficile l'observation des modes acoustiques transverses), le phénomène de l'élargissement par convergence (limite la résolution ainsi que la mise en oeuvre d'une spectroscopie micro-Brillouin), observation d'une seule valeur de Q par acquisition. L'utilisation d'un spectrographe peut dépasser certaines de ces limites.

L'enregistrement du spectre avec le SHR se fait à l'aide d'un récepteur de flux mono-canal qui capte le signal provenant de l'échantillon décomposé en fréquence dans le temps par une variation de l'épaisseur du FPP (un tel appareil portant alors le nom de spectromètre). Une autre solution consiste à utiliser un récepteur d'image, l'appareil porte alors le nom de spectrographe.

L'invention du spectrographe FPP n'est pas récente, la méthode photographique fut même la première mise en oeuvre dès 1897 pour l'étude de la structure hyperfine des raies spectrales. Mais il fallut attendre certaines avancées technologiques et notamment l'apparition des caméras CCDs (Charge-Coupled Devices) pour voir se combiner les avantages que peut procurer l'utilisation d'un capteur à la fois récepteur d'image et de flux.

L'utilisation d'une caméra CCD en spectroscopie Brillouin est pour la première fois présentée par Walton en 1996 [141]. Celui-ci présente un spectre obtenu grâce à un montage de type Sandercock avec un grossissement de 1 à la collecte du signal. Le spectre obtenu par une exposition de 10 mn est de même intensité qu'un spectre obtenu par 8 h de

scan d'un spectromètre. Un des intérêts d'utilisation d'un spectrographe est ici évident. La CCD permet l'acquisition simultanée de toute la lumière diffusée par l'échantillon et collectée par la lentille de collection. Cette diminution des temps d'acquisition des spectres améliore considérablement le rapport signal/bruit et permet l'étude de cinétiques plus rapides ou de signaux plus faibles.

Mais ce n'est pas le seul avantage que l'on peut tirer de l'utilisation d'un Spectrographe Brillouin. Le principe même d'un tel instrument, dont le montage est présenté dans la fig.C.1 permet de dépasser certaines limites instrumentales infranchissables en utilisant le SHR.

C.1 Objectifs

Nos objectifs étaient les suivants:

- Augmentation significative de la luminosité par l'utilisation d'une caméra CCD à la place d'un compteur de photons monocanal.
- Résolution du problème de l'élargissement par convergence grâce à une conjugaison optique spécifique.
- capacité à mesurer des largeurs de raie de 2 à 300 MHz. Nécessaire pour sonder les hautes comme les basses températures.
- Précision de la mesure d'écart en fréquence de $\simeq 3 \cdot 10^{-5}$.
- Un contraste de l'ordre de 10^{10} . C'est le contraste du SHR.

Une première étape consiste tout d'abord à vérifier le bon fonctionnement de l'appareil avec le FPP seul comme élément résolvant.

C.2 Contraste

Un contraste de 10^{10} est impératif étant donné la faible intensité du signal inélastique et sa proximité avec la raie élastique très intense. Rappelons que le contraste est fixé par le choix de la réflectivité des lames du FPP ainsi que par le nombre de passages à travers ce dernier. Ainsi, partant de la définition du contraste C (cf équation 2.15):

$$C = \left(\frac{1 + R}{1 - R}\right)^{2n} \quad (\text{C.1})$$

avec R le coefficient de réflexion des lames (compris entre 0 et 1 avec $R + T + A = 1$), et n le nombre de passages à travers le FPP. Notre choix se porte sur des lames de $R = 0.91$, $T = 0.087$, $A = 0.003$ en quatre passages. Une telle configuration offre un contraste d'environ $4 \cdot 10^{10}$.

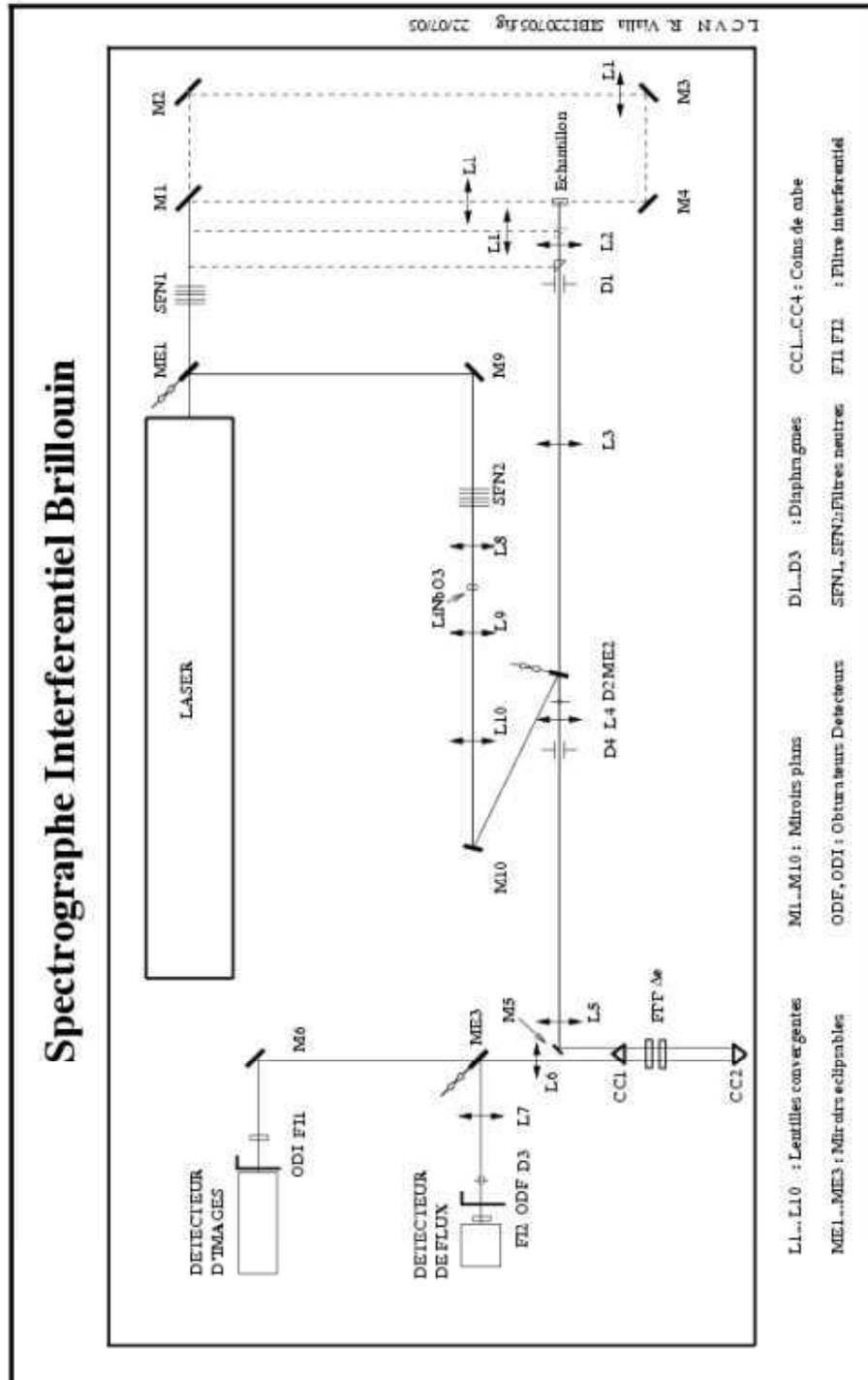


FIG. C.1 – Montage complet du Spectrographe Brillouin Haute Résolution. Schéma de Rémy Vialla (LCVN).

C.3 Conjugaison optique

La Fig.C.2 en haut montre la conjugaison optique utilisé avec le SHR. Le montage optique fait l'image de l'échantillon sur le capteur monocanal. L'utilisation d'un capteur multicanaux pour le spectrographe permet, comme nous l'avons vu, de collecter plus de signal provenant de l'échantillon. L'utilisation d'une CCD comme receptrer de flux à un autre avantage. La Fig.C.2 en bas montre la conjugaison optique utilisée avec le spectrographe. Elle est conçue pour que la lumière diffusée suivant un même angle α_i par tout le volume diffusant viennent frapper un pixel de la CCD. Ainsi, l'*élargissement par convergence* est contrôlé dans une mesure effectuée avec le Spectrographe. Le fait de pouvoir collecter un cône de lumière plus important devient un avantage. Alors que l'utilisation du SHR demande de réduire au maximum l'angle de collecte, nous pouvons avec le spectrographe fonctionner avec un large angle de collecte. Celui-ci est tout de même limité en pratique par le problème du "Walk-off".

C.4 Problèmes liés à l'utilisation d'un FPP non parfait

Comme le montre la Fig.C.2 en bas, les rayons arrivent sur le FPP avec un angle d'incidence non nul. Deux phénomènes sont à prendre en considération : le premier concerne l'élargissement de la tache lumineuse au fur et à mesure que le signal traverse le FPP à quatre reprises. Le deuxième concerne la dégradation de la résolution due à un nombre fini de réflexions entre les lames du FPP. On comprend bien que passage après passage, la tache lumineuse va s'élargir, et que le FPP étant de taille limité, les rayons finissent par sortir du FPP (ici par le "haut").

En ce qui concerne l'élargissement de la tache lumineuse, la résolution du problème est simple et rapide. L'épaisseur maximale du FPP étant fixé à environ 10 mm, un rapide calcul de géométrie permet de définir la taille de la tache à chaque passage, à travers chaque étalon, pour un angle d'incidence fixé. Reste à choisir un diamètre d'étalon approprié, ainsi que la configuration optimale pour les quatres passages à travers le FPP. L'utilisation de masques de bon diamètre permet de limiter le faisceau lumineux (non recouvrement des taches) et de bloquer toute lumière parasite.

Le deuxième phénomène, représenté Fig.C.3, peut être plus gênant car il affecte directement la résolution de l'instrument. Concrètement la fonction de transfert d'un FPP non parfait est:

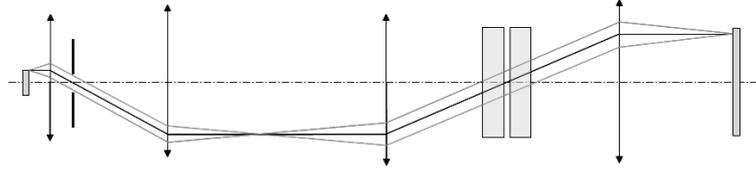
$$I_t(p) = I_t(\infty) \cdot [(1 - R^p)^2 + 4 \cdot R^p \cdot \sin^2(p \cdot \frac{\delta}{2})] \quad (C.2)$$

où l'on voit la fonction d'Airy $I_t(\infty)$ du FPP plan parfait (nombre infini de réflexions) modulée par une fonction dépendante du nombre p de rayons interférents [142]¹. Un calcul

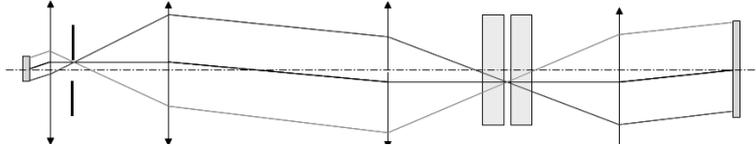
1. Remarque: une coquille s'est glissée dans la publication de Walton [141], qui donne p pour le nombre

Conjugaisons « classiques » spectromètre

1 point de l'échantillon, 3 angles de diffusion

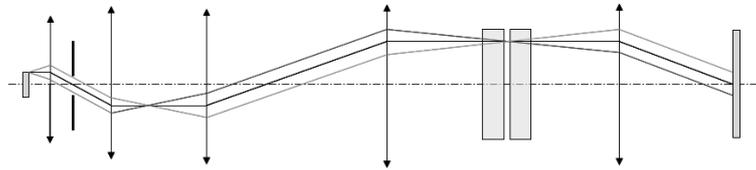


3 points de l'échantillon, 1 angle de diffusion



Conjugaisons spectrographe

1 point de l'échantillon, 3 angles de diffusion



3 points de l'échantillon, 1 angle de diffusion

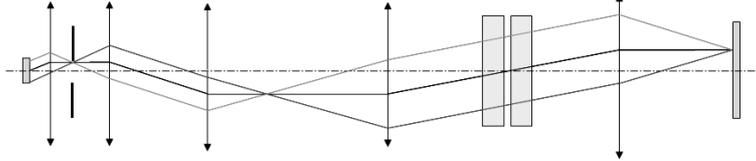


FIG. C.2 – En haut, conjugaison optique du spectromètre : la lumière diffusée par l'échantillon est collectée à travers 4 lentilles avant d'atteindre le capteur. En bas, conjugaison optique du spectrographe : la lumière collectée passe à travers 5 lentilles avant d'atteindre la caméra CCD à droite. Schéma de Rémy Violla (LCVN).

de la propagation de la tache lumineuse à travers le FPP via une décomposition de celle-ci rayon par rayon, montre que la dégradation de la fonction de transfert du FPP par les rayons formant le bord de la tache lumineuse et peu réfléchis entre les lames du FPP n'est pas problématique. La Fig.C.4 nous montre le calcul de la finesse du FPP en fonction du nombre de rayons lumineux interfèrent réellement dans le cas d'un passage. On peut voir que l'asymptote ($F = 33.3$ pour $R = 0.91$) que représente la finesse théorique, $F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$ est atteinte dès qu'interfèrent 100 rayons. Ainsi, en choisissant la dimension des caches de telle façon que les rayons formant le bord de la tâche effectuent au moins 10 réflexions, alors la largeur à mi-hauteur de la fonction d'Airy n'est dégradée que d'environ 2.5% de la valeur théorique lorsque l'on prend en compte l'ensemble de l'ouverture.

Ayant ainsi calculé les effets d'utiliser un FPP non parfait, se pose la question : Quel

de réflexions. p réflexions dans le FPP donne $p/2 + 1$ rayons transmis interférents.

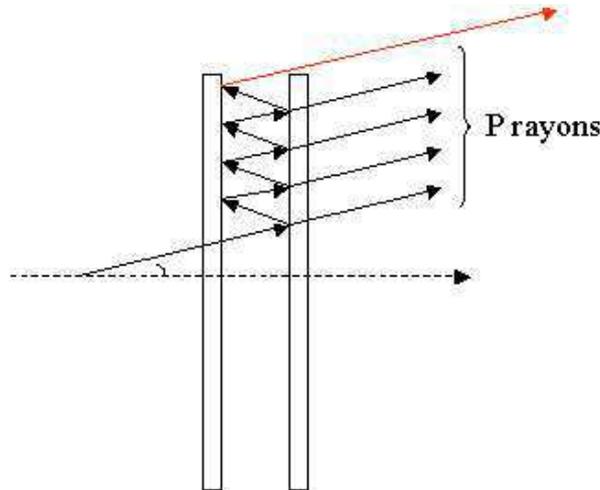


FIG. C.3 – *Parcours suivi par un rayon lumineux qui traverse le FPP. Si l'angle d'incidence est non nul, alors le nombre de rayons P interférent est limité ($P = 4$ sur cette figure) et la tache lumineuse à la sortie du FPP sera d'un diamètre supérieure à celle à l'entrée.*

compromis taille du FPP(prix)/quatre passages (contraste)/éventail de fréquences observables/résolution est-il acceptable?

C.5 Problèmes liés à l'observation d'une large gamme spectrale

Nous nous fixons comme objectif de pouvoir analyser de façon simultanée une gamme spectrale d'environ 10 GHz. Cette valeur correspond à la différence de fréquence entre le signal transmis par le FPP pour une incidence nulle et le signal transmis pour l'incidence maximale. On peut montrer que:

$$\Delta\nu_{max} = \frac{\nu_0}{2} i_{max}^2. \quad (C.3)$$

Avec $\nu_0 = 5.8 \cdot 10^{14}$ Hz la fréquence laser ($\lambda = 514.5$ nm), les 10 GHz sont couverts pour un angle $i_{max} = 5.87$ mrad. Il est intéressant de remarquer que $\Delta\nu_{max}$ ne dépend pas de l'épaisseur du FPP. Notons également que la relation entre fréquence ($\Delta\nu$) et angle (i) n'est pas linéaire. Rappelons que la relation entre angle et pixel de la CCD doit être bijective.

Le choix de la configuration nous permettant de respecter nos souhaits est alors : *une tache à l'entrée du FPP de diamètre $d = 10$ mm, un demi-angle d'incidence maximal $i_{max} = 6$ mrad, avec un FPP de diamètre utile de 40 mm.* Pour concilier ces choix avec le désir d'un angle de collecte le plus large possible, il est judicieux de placer un système optique

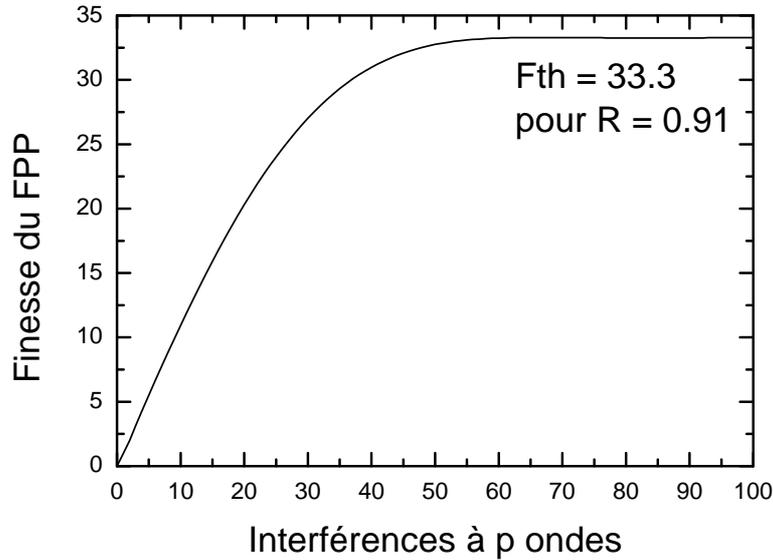


FIG. C.4 – *Finesse du FPP en fonction du nombre réel de rayons lumineux interférents. La finesse théorique pour un coefficient R des lames de 0.91 est de 33.3.*

offrant un grandissement des plus importants entre l'échantillon, source du signal diffusé, et le FPP. Deux systèmes afocaux en série, sont alors utilisés pour obtenir un grandissement total $\gamma_{tot} \simeq 50$. Le choix du grandissement résulte de la volonté de travailler avec le grandissement le plus important possible et des limites physiques (spatiales) imposées par les distances focales des optiques et les dimensions de la table. Ainsi, un demi-angle d'incidence maximal (i_{max}) de 6 mrad et l'utilisation d'un grandissement total (γ_{tot}) de 50 nous permet de collecter le signal provenant de l'échantillon sur un demi-angle de collecte de $\gamma_{tot} \times i_{max} = 300$ mrad. Une telle ouverture numérique (environ 0.3) est à comparer aux 0.04 utilisé sur le SHR en rétrodiffusion, ou 0.005 dans la géométrie à 90° .

La collecte d'un demi-angle de 300 mrad soulève un nouveau problème. Un angle de collecte de cet ordre nous place au delà des conditions de Gauss, et les aberrations ne sont plus négligeables.

C.6 Problèmes liés aux aberrations des lentilles

La conjugaison de lentilles utilisée pour former les deux systèmes afocaux est la suivante: une lentille de collecte de focale $f_1 = 125$ mm, suivie d'une lentille de focale $f_2 = 500$ mm forment le premier doublet afocal. Le deuxième est composé des lentilles de focale $f_3 = 40$ mm et $f_4 = 500$ mm. Alors: $\gamma_{tot} = \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{f_4}{f_3} = 50$. Le volume diffusant a alors un diamètre de $\frac{d}{\gamma_{tot}} = 200$ μm . Ainsi, les rayons issus d'un point de l'échantillon "loin" de l'axe optique et les rayons diffusés avec "un angle important" par rapport à l'axe optique,

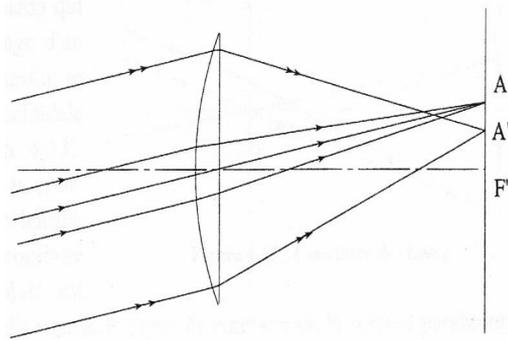


FIG. C.5 – *Aberration de coma. Elle a lieu lorsque les rayons incidents arrivent sur la lentille avec un angle trop important. Conséquence: des rayons avec un même angle d'incidence ne se focalisent pas en un même point.*

sont des rayons dits *aberrants*. Les notions "loin" et "angle important" sont, bien entendu, estimées par rapport aux conditions de Gauss. Considérons le développement en série de la fonction sinus :

$$\sin \theta = \theta - \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} - \frac{\theta^7}{7!} + \dots \quad (\text{C.4})$$

Dans l'approximation de Gauss, seul le premier terme est retenu. Cette approximation, pour des angles inférieurs à 15° (262 mrad) introduit une erreur inférieure à 1%. En conservant les deux premiers termes, l'écart entre la valeur approximative du troisième ordre est inférieure à 0.3% pour des angles de l'ordre de 40° (698 mrad) [143]. La théorie du troisième ordre, permet de décrire de façon plus réaliste la formation des images. Principalement deux types d'aberrations nous préoccupent : l'aberration de coma et l'aberration sphérique, expliquées respectivement dans les figures C.5 et C.6.

L'argument pertinent à prendre en compte dans l'estimation d'une correction suffisante des aberrations consiste à comparer la largeur angulaire d'un anneau donné par le FPP en éclairage monochromatique et la déviation angulaire due à la coma. En effet, l'aberration sphérique a pour effet de faire varier l'angle à la sortie du système optique par rapport à sa valeur dans les conditions de Gauss. Quand à l'aberration de coma, elle joue sur la conservation, à la sortie du système optique, du parallélisme des faisceaux issus de l'échantillon, et donc sur la résolution de notre appareil. Dans le spectrographe, le FPP est éclairé par un faisceau dont l'étendue est bien supérieure à l'étendue résolvente. En différenciant (C.3), on obtient la relation entre la largeur angulaire de l'anneau donnée par le FPP, δi , et l'angle d'incidence sur le FPP i :

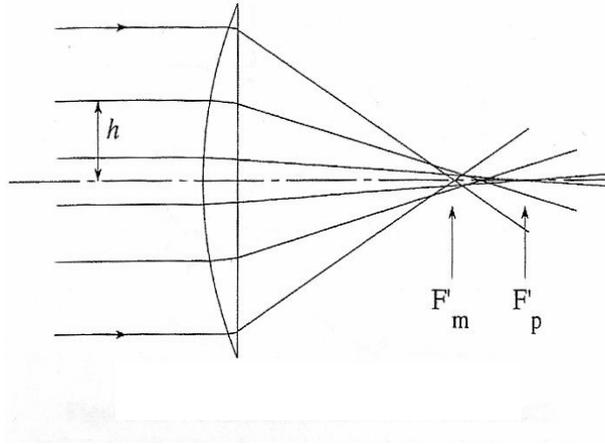


FIG. C.6 – *Aberration sphérique. Elle à lieu lorsque les rayons incidents sont issu d'un point de l'échantillon éloigné de l'axe optique. Conséquence: des rayons parallèles incidents ne se focalisent pas en un même point.*

$$\delta i = \frac{\delta \nu}{\nu_0 i} \quad (\text{C.5})$$

où $\delta \nu$ représente la largeur à mi-hauteur de la fonction d'Airy modulée.

Nous avons calculé les aberrations par le tracé de rayons, lequel rappelons-le, consiste à appliquer la loi de Snell-Descartes sur chaque dioptré rencontré. Les Fig.C.7 et Fig.C.8 mettent en évidence le résultat de ces tracés. Considérons tout d'abord le système optique composé uniquement de 4 lentilles plan-convexes (courbe A). Rappelons que les lentilles plan-convexes corrigent mieux les aberrations que des lentilles classiques (biconvexes). On voit clairement sur la Fig.C.7 que les aberrations sphériques importantes limitent l'utilisation de ce système aux angles inférieurs à $\simeq 0.13$ rad. En effet, des valeurs supérieures donnent des angles d'incidence sur le FPP plus faibles. On perd ainsi la bijectivité donc la possibilité d'analyser correctement le signal en fréquence. De la même manière, la Fig.C.8 montre qu'autour de cette valeur de 0.13 rad, la dispersion angulaire générée par les aberrations de coma deviennent rapidement beaucoup plus importantes que la largeur angulaire d'un anneau donnée par le FPP de 10 mm d'épaisseur. Autrement dit, un faisceau de rayons parallèles issu de l'échantillon ne donne plus du tout un faisceau de rayons parallèles à la sortie de la quatrième lentille et donc à l'entrée du FPP.

Un début de correction est apporté par le remplacement de chacune des lentilles par deux lentilles plan-convexes identiques mais de focale double (courbe B). Comme le montre la Fig.C.7, les aberrations sphériques sont corrigées pour des angles de collection inférieurs à $\simeq 0.22$ rad. Par contre, l'aberration de coma empêche l'utilisation de cette configuration, au demeurant peu pratique, pour les angles supérieurs à $\simeq 0.17$ rad. Les corrections ne

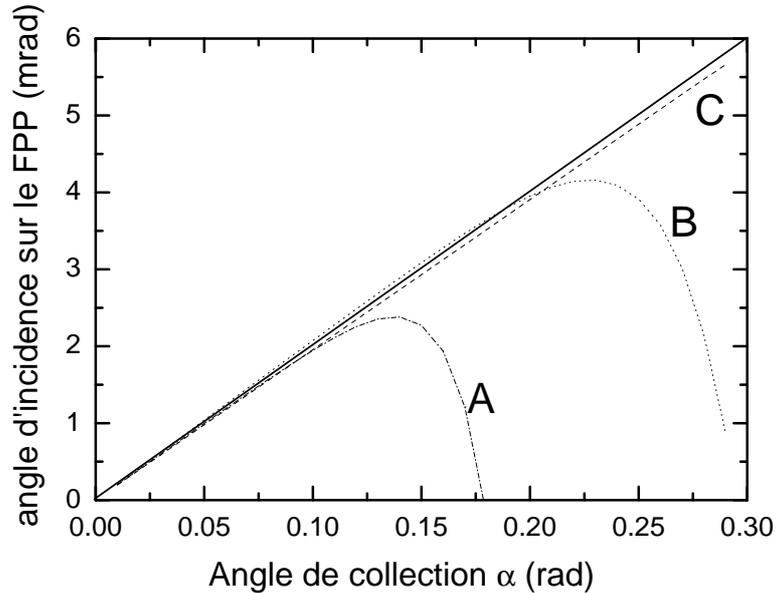


FIG. C.7 – Angle d’incidence i sur le FPP en fonction de l’angle de collection α pour trois configurations différentes : (A) 4 lentilles plan-convexes, (B) 4 paires de lentilles plan-convexes de focale double et (C) 2 lentilles plan-convexes plus 2 lentilles à gradient d’indice pour les focales courtes. Le système parfait est donné par la ligne en gras $i = \alpha / \gamma_{tot}$.

sont donc pas suffisantes.

Une correction par compensation des aberrations, en utilisant des conjugaisons complexes de lentilles comme dans les objectifs photographiques, n’apporte pas une solution satisfaisante. Les aberrations sont toujours trop importantes et l’augmentation de l’épaisseur traversée absorbe du signal. Une correction des aberrations, acceptable pour notre montage, s’effectue en utilisant des *lentilles à gradient d’indice* dont le profil d’indice sur la face courbe de la lentille est calculé pour compenser la non linéarité de la fonction sinus. Ces lentilles sont utilisées pour les optiques de courte focale. Sur la Fig.C.7, on voit clairement que le système optique utilisant deux lentilles à gradient d’indice donne une correction quasi-parfaite des aberrations sphériques avec une fonction de transfert presque linéaire jusqu’à 0.3 rad (courbe C). De la même manière, la Fig.C.8 montre que les aberrations de coma sont parfaitement maîtrisées. Celles-ci provoquent une dispersion qui ne dépasse pas 20% de la largeur angulaire d’un anneau donné par le FPP de 10 mm.

La solution retenue pour la conjugaison optique du spectrographe comprend donc des lentilles plan-convexes pour les plus longues focales, et deux lentilles à gradient d’indice pour les plus petites focales. Un calcul de tracé de rayons en 3 dimensions a permis de valider ce choix.

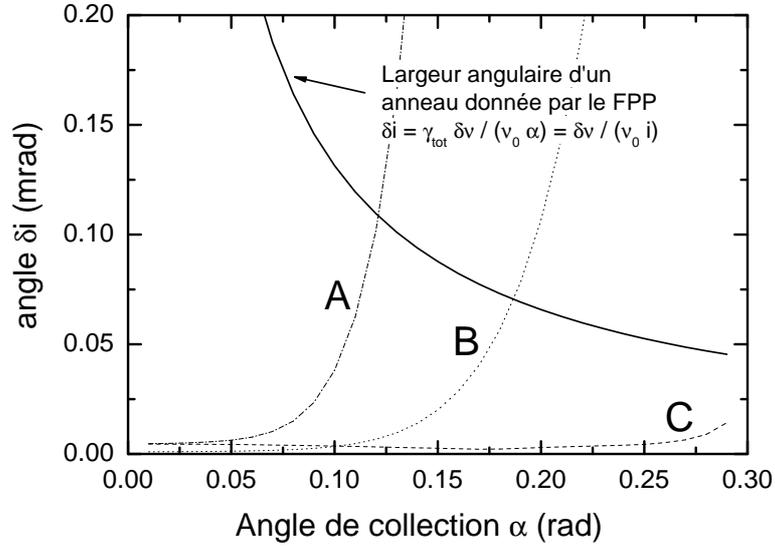


FIG. C.8 – *Dispersion angulaire provoquée par l’aberration de coma pour trois configurations différentes : (A) 4 lentilles plan-convexes, (B) 4 paires de lentilles plan-convexes de focale double et (C) 2 lentilles plan-convexes plus 2 lentilles à gradient d’indice pour les focales courtes.*

C.7 Conclusion

Des difficultés, liées au financement du projet ainsi qu’aux délais de réalisation des éléments mécaniques et électroniques ne nous ont pas permis d’achever rapidement la réalisation du spectrographe, comme nous l’espérions initialement. Au moment où nous écrivons ces lignes, tout le montage présenté Fig.C.1 est en place. La ligne de modulation servant à stabiliser la machine comme dans le cas du SHR fonctionne. Le spectrographe, stabilisé, permet l’acquisition de spectres. La procédure d’étalonnage en fréquence et la mise au point d’une procédure permettant le bon alignement des optiques sont en phase de tests. Nous espérons très bientôt avoir la possibilité d’exploiter tout le potentiel du Spectrographe Brillouin.

Dans cette configuration utilisant uniquement le FPP, le spectrographe permet de pouvoir observer des cinétiques rapides. Un projet micro-brillouin est lui aussi en cours, ainsi que l’étude de l’atténuation des phonons acoustiques en fonction de la pression. Ces deux études expérimentales sont essentiellement limitées par l’élargissement par convergence et le manque d’intensité provenant du milieu diffusant, elles devraient donner de bien meilleures mesures sur le spectrographe.