Spectroscopie Brillouin : introduction et exemples

Brice Vincent[1], Didier Rouxel[1], Christine Martinet[2] et Jérémie Margueritat[2]

[1] Laboratoire de physique des milieux ionisés et applications, CNRS-UMR 7040, Université H.-Poincaré, Nancy I, F-54506, France

[2] Institut Lumière-Matière, CNRS-UMR 5306, Université de Lyon, Université Claude-Bernard – Lyon 1, F-69622, Villeurbanne, France

À l'image de la spectroscopie Raman, la spectroscopie Brillouin est basée sur la diffusion inélastique de la lumière induite par des variations de polarisabilité, et en ce sens ces deux techniques sont très comparables. Dans ce chapitre, nous commencerons par exposer les différences entre spectroscopies Raman et Brillouin, puis nous décrirons rapidement les bases de la diffusion Brillouin, ainsi que les instrumentations disponibles à l'heure actuelle. Pour finir, nous présenterons succinctement plusieurs études impliquant la spectroscopie Brillouin et qui montrent la diversité des questions qu'elle permet d'aborder et plus particulièrement son ouverture récente vers les matériaux biologiques.

1 Introduction à la spectroscopie Brillouin

1.1 Différence entre Raman et Brillouin

Au sens des processus physiques responsables de la diffusion inélastique de la lumière, les spectroscopies Raman et Brillouin sont identiques. Elles sont toutes deux non destructives et consistent à détecter les photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction avec les vibrations du réseau dans les matériaux. Ainsi, à une température non nulle, ces vibrations existent toujours et il n'est donc pas nécessaire de les exciter préalablement comme c'est le cas pour d'autres techniques de mesures indirectes [1-4]. Il est toutefois d'usage de différencier ces deux techniques spectroscopiques en considérant les gammes de fréquences étudiées :

- La spectroscopie Raman s'intéresse aux « hautes fréquences » comprises entre 3 et 60 THz, soit 100 et 2 000 cm^{-1} (1 cm^{-1} = 30 GHz). Ces fréquences correspondent aux vibrations des liaisons atomiques, autrement dit les fluctuations des longueurs et des angles de liaisons qui induisent une variation de la polarisabilité. Dans un cristal massif, cela correspond aux phonons des branches optiques.
- La spectroscopie Brillouin s'intéresse aux « basses fréquences » comprises entre 1 GHz et 3 THz. Ces fréquences correspondent aux fréquences des ondes acoustiques (phonons des branches acoustiques) se propageant dans un milieu continu qui induisent des fluctuations de densité et donc également des variations de polarisabilité.

Toutefois, ces définitions ne sont pas tout à fait satisfaisantes, notamment lorsque les dimensions caractéristiques du système sont réduites. En effet, lorsque l'on considère une nanoparticule de dimension finie inférieure à une demi longueur d'onde acoustique ($\Lambda/2$), l'onde reste confinée à l'intérieur de la nanoparticule, elle ne se propage donc plus dans le milieu environnant, c'est alors la nanoparticule dans son ensemble qui vibre. On considère ainsi que les vibrations de nanoparticules, bien qu'induites par le confinement d'ondes acoustiques, se rapprochent davantage de la vibration d'une « grosse » molécule et on parle alors de vibration Raman basse fréquence. Dans ce cas particulier, la définition fréquentielle entre Brillouin et Raman n'a plus lieu d'être.

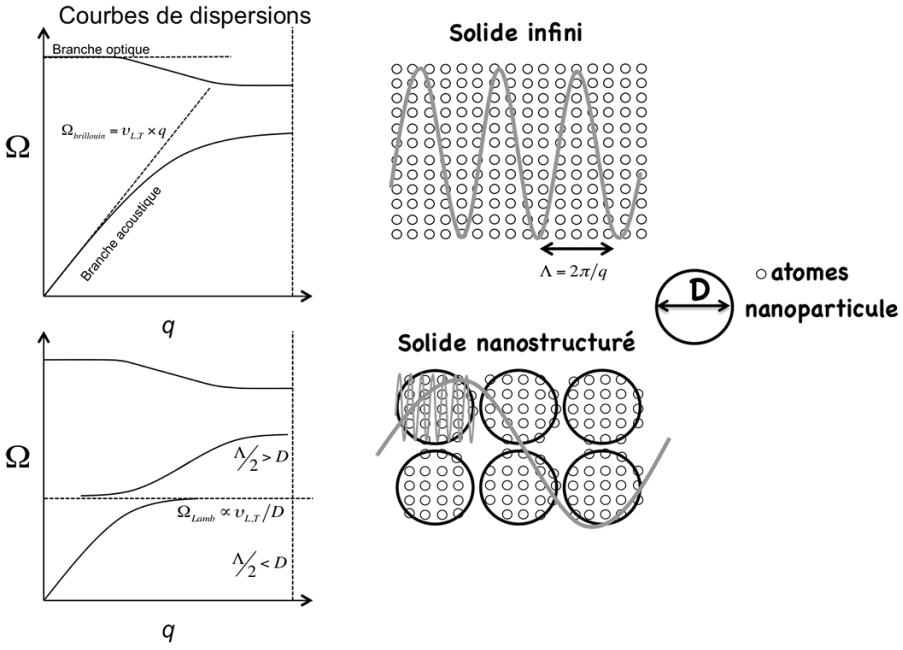


Figure 1 – Courbes de dispersions Ω(q) pour un solide infini et un solide nanostructuré, vision schématique de l'effet de la nanostructuration sur la propagation des ondes acoustiques

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

La figure 1 montre de façon schématique la courbe de dispersion des phonons (Ω[q]) dans un solide infini et dans un solide nanostructuré. Quel que soit le solide considéré, pour les petits **q**, la fréquence des phonons optiques est constante, la vitesse de groupe est nulle (q indépendant). Dans un solide infini, on voit sur la branche des phonons acoustiques que la fréquence de vibration en fonction de **q** augmente linéairement et la pente correspond à la vitesse du son dans le matériau. Ceci constitue la principale différence entre les modes sondés en Raman et en Brillouin. Néanmoins, lorsque la dimension du système est réduite, seuls les modes acoustiques dont les demi-longueurs d'onde sont inférieures à la taille du système ou celles beaucoup plus grandes que le système (voir Fig. 1) existent. Cela implique l'existence d'un gap, avec une vitesse de groupe nulle aux petits angles, comme pour les modes optiques sondés par spectrométrie Raman.

1.2 Principe de la diffusion Brillouin de la lumière

La spectroscopie Brillouin consiste à mesurer la diffusion inélastique de la lumière lorsqu'elle interagit avec une onde acoustique (GHz) dans un matériau. Elle permet en outre de déterminer les propriétés élastiques des matériaux. Dans ce qui suit, nous présentons brièvement le principe de diffusion Brillouin décrit par ailleurs [5,6], puis nous insisterons sur quelques géométries particulières donnant chacune accès à différents types d'informations.

1.2.1 Principe de la diffusion Brillouin

Si l'on adopte une description quantique, la diffusion Brillouin résulte de la diffusion inélastique des photons par les phonons acoustiques. En appliquant la loi de conservation de l'énergie à ce processus de diffusion, il est possible de relier la fréquence angulaire du phonon $\boldsymbol{\Omega}$ aux fréquences angulaires des photons incidents et diffusés $\boldsymbol{\omega_i}$ et $\boldsymbol{\omega_d}$, respectivement, tel que :

$$\hbar\boldsymbol{\omega_d} = \hbar\boldsymbol{\omega_i} \pm \hbar\boldsymbol{\Omega}$$

Et de la même manière, en appliquant la loi de conservation de la quantité de mouvement, on peut relier le vecteur d'onde du phonon $\boldsymbol{q}$ aux vecteurs d'ondes des photons incidents et diffusés, $\boldsymbol{k_i}$ et $\boldsymbol{k_d}$, respectivement, tel que :

$$\boldsymbol{k_d} = \boldsymbol{k_i} \pm \boldsymbol{q}$$

Le signe « - » correspond au processus Stokes, la lumière cède de l'énergie au milieu et un phonon est créé. Inversement le signe « + » correspond au processus anti-Stokes, la lumière gagne de l'énergie *via* l'annihilation d'un phonon.

Une représentation schématique de cette loi est donnée sur la figure 2. On peut ainsi déduire la norme du vecteur $\boldsymbol{q}$ en fonction de θ, avec θ correspondant à l'angle entre le photon incident et le photon diffusé :

$$q = \|\boldsymbol{q}\| = \sqrt{k_d^2 + k_i^2 - 2k_d \cdot k_i \cos\theta}$$

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

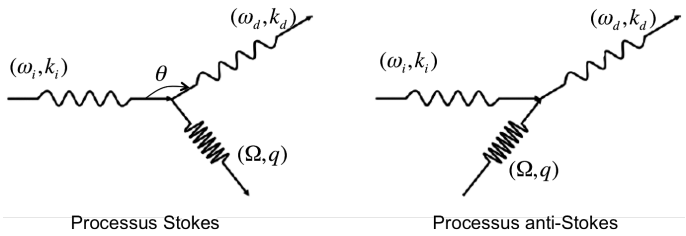


FIGURE 2 – Processus Stokes et anti-Stokes entre un photon incident et un phonon acoustique

La spectroscopie Brillouin consiste à détecter des changements de fréquence de quelques GHz, variation extrêmement faible comparée aux fréquences de la lumière utilisée comme sonde (564 **THz** à 532 **nm**). Dit autrement, les décalages en énergie sont très faibles en comparaison avec l'énergie des photons incidents et diffusés. Il en résulte que les modules des vecteurs d'ondes des photons diffusés et incidents peuvent être considérés égaux $\|\boldsymbol{k_i}\| = \|\boldsymbol{k_d}\| = k$. On obtient alors en faisant cette approximation :

$$q = \sqrt{2k^2 \cdot (1 - \cos\theta)} = 2k\sin\frac{\theta}{2}$$

Si l'on note la longueur d'onde du laser dans le vide λ_0 et l'indice optique de l'échantillon n, on obtient :

$$q = \frac{4\pi n \cdot \sin(\theta/2)}{\lambda_0}$$

Comme décrit schématiquement dans la figure 1, la fréquence angulaire du phonon est reliée à son vecteur d'onde par la vitesse du son dans le matériau (longitudinal ou transverse selon la branche considérée) telle que :

$$\Omega = v_{L\ ou\ T} q = 2\pi\nu$$

En remplaçant dans l'équation précédente on obtient :

$$\nu = \frac{2n v_{L\ ou\ T} \cdot \sin(\theta/2)}{\lambda_0}$$

Dans un matériau isotrope tel qu'un verre, le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} se réduit à deux constantes C_{11} et C_{44} d'où dérivent les modules de compressibilité $B = C_{11} - \frac{4}{3}C_{44}$ et de cisaillement $G = C_{44}$.

Les vitesses du son transverse (dégénérées) et longitudinale peuvent alors être définies à partir de ces constantes élastiques et de la densité ρ du matériau :

$$v_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \text{ et } v_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}.$$

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

On voit ici que *via* la mesure des fréquences Brillouin, il est possible de déterminer les propriétés élastiques d'un matériau, à ceci près que ces mesures sont dépendantes de l'indice de réfraction du matériau. Or ce dernier peut s'avérer compliqué à mesurer dans certains cas.

Toutefois en choisissant convenablement les paramètres de l'expérience, la longueur d'onde d'excitation mais surtout l'angle entre les faisceaux incident et diffusé ϑ, il est possible de s'affranchir de l'indice du matériau.

1.2.2 Géométries particulières

Il existe bien sur un nombre infini de configurations possibles. Nous avons choisi ici d'en présenter trois. Elles sont schématisées sur la figure 3.

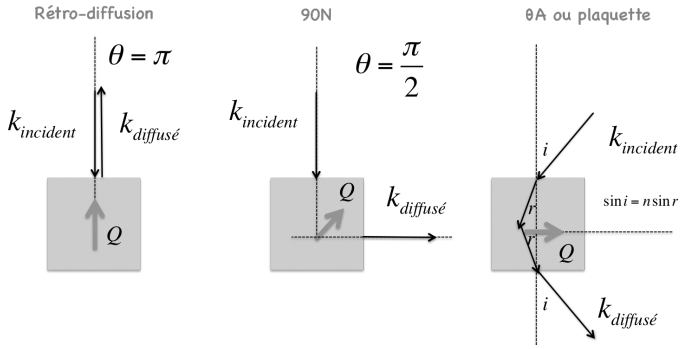


Figure 3 – Géométrie usuelle pour la spectroscopie Brillouin

(a) La configuration en rétrodiffusion. Dans ce cas θ=180° et $\sin(\theta/2) = 1$. La fréquence mesurée est donc donnée par :

$$\nu = \frac{2n v_{L\ ou\ T}}{\lambda_0}$$

C'est la configuration dans laquelle les pics Brillouin seront les plus éloignés de la raie correspondant à la diffusion élastique (diffusion Rayleigh). Elle est particulièrement utilisée pour la caractérisation de matériaux non-transparents, mais dans le cas de matériaux élastiquement isotropes elle ne permet d'acquérir que la diffusion par les ondes acoustiques longitudinales.

(b) La configuration 90 N. Dans ce cas $\theta = 90°$ et $\sin(\theta/2) = \sqrt{2}/2$. La fréquence mesurée est donc donnée par :

$$\nu = \frac{\sqrt{2} n v_{L\ ou\ T}}{\lambda_0}$$

Cette configuration est très souvent utilisée avec les matériaux transparents. Elle permet d'acquérir à la fois les modes transverses et longitudinaux et est relativement simple à mettre en œuvre.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Il est à noter que ces deux configurations dépendent toujours de l'indice optique du matériau. Finalement il existe une configuration plus compliquée à mettre en œuvre et qui permet de s'en affranchir.

(c) La configuration plaquette, ou θA [7]. Dans ce cas, θ peut être compris entre 0 et 90°. Cette configuration permet de s'affranchir de l'indice optique du matériau quand il est isotrope. En effet si on applique la loi de Snell-Descartes (figure 3), on voit que $\sin(i) = \mathrm{n}\cdot\sin(r)$, soit $\boldsymbol{q} = (2\pi/\lambda_0)\, 2n \sin r = (2\pi/\lambda_0)\, 2 \sin i$. La fréquence mesurée est alors :

$$\nu = \frac{2v_{\mathrm{L\ ou\ T}}\sin(\mathrm{i})}{\lambda_0}$$

Ici r est l'angle entre le photon incident et le photon diffusé à l'intérieur du matériau. Pour respecter cette condition il est indispensable que les angles d'incidence et de collection (i) soient parfaitement égaux.

Cette configuration est donc très utile lorsque l'on ne connaît pas le matériau ou si l'on fait des mesures en fonction de la température ou de la pression. Elle demande toutefois une grande application dans la préparation de l'échantillon transparent, les deux faces devant être parfaitement planes et parallèles entre elles, ainsi que dans l'alignement optique de l'expérience.

2 Instrumentation

Nous évoquerons ici les différents types d'appareils les plus utilisés aujourd'hui, et permettant de faire l'acquisition de spectres Brillouin, mais avant cela nous rappellerons quelques ordres de grandeurs.

2.1 Ordres de grandeurs

La spectroscopie Brillouin est une spectroscopie optique, elle consiste donc à mesurer des longueurs d'ondes. Comme nous l'avons dit précédemment les fréquences typiques sont de l'ordre de quelques GHz soit des écarts d'énergie de l'ordre de 4 μeV. Cet écart en énergie équivaut à résoudre un écart en longueur d'onde inférieur à 1 pm (à 532 **nm**), ce qui est un défi pour la plupart des spectromètres à réseaux standards.

La problématique principale de cette spectroscopie est donc de séparer deux longueurs d'ondes extrêmement proches : la diffusion élastique et la diffusion inélastique ; avec un rapport d'intensité supérieur à 10^6 en faveur de la diffusion élastique.

Tout l'art de la spectroscopie basse fréquence consiste donc à éviter de mesurer les photons diffusés élastiquement, le plus simple étant d'éviter au maximum de renvoyer la diffusion élastique (réflexion spéculaire) directement dans le système d'acquisition. La configuration en rétrodiffusion n'est donc pas toujours la plus favorable, surtout si le matériau est très diffusant.

Nous présentons ici trois types de spectromètres, avec leurs avantages et inconvénients, permettant de faire ce type de mesures.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

2.2 Les spectromètres à multiples réseaux

Ces spectromètres peuvent permettre dans certaines conditions de réaliser des spectres Brillouin. Bien entendu dans ce cas, il est impératif d'éviter au maximum les réflexions directes. Il est à noter que la longueur d'onde du laser est particulièrement critique étant donné qu'un laser de courte longueur d'onde permettra d'éloigner les pics Brillouin de la raie Rayleigh. Quelques exemples de spectroscopie Brillouin avec un spectromètre à réseaux peuvent être trouvés dans les références suivantes [8,9].

Du fait du nombre de réseaux utilisés et de la longueur des focales, la résolution de ces spectromètres est très bonne, néanmoins c'est en général au détriment du temps d'acquisition. La dispersion par ces multiples réseaux étant très importante, il faut donc faire tourner les réseaux pour acquérir chaque point du spectre. De plus, le taux de réjection étant très important, le nombre de photons arrivant à la surface du détecteur est faible. Ce sont néanmoins des outils indispensables de par leur versatilité en longueur d'onde ce qui n'est pas le cas des spectromètres dédiés à la spectrométrie Brillouin.

2.3 Le tandem Fabry-Pérot type Sandercock

Dans les années 1980, John Sandercock et ses collaborateurs ont commencé à développer un spectromètre Brillouin basé sur l'association d'interféromètres Fabry-Perot en tandem. Des informations très complètes sur le principe de ce spectromètre sont détaillées dans la référence suivante [10].

Ce spectromètre est basé sur les propriétés d'un interféromètre Fabry-Perot qui permet de réaliser des spectres avec une résolution de l'ordre du MHz au GHz. Un interféromètre de ce type est constitué de deux miroirs parfaitement plans ($\approx\lambda/200$) montés en vis à vis à une distance L et dont les faces respectives sont parfaitement parallèles. Pour un espacement donné L, l'interféromètre ne transmettra que certaines longueurs d'onde tel que :

$$T = \frac{\tau_0}{1 + (4F^2/\pi^2)\sin^2(2\pi L/\lambda)}$$

où τ_0 (<1) est le maximum de transmission du système, et F la finesse qui dépend principalement de la réflectivité des miroirs et de leur planéité. L'équation précédente montre donc que pour une distance donnée, seules les longueurs d'onde satisfaisant à la condition :

$$L = \frac{1}{2}p\lambda,$$

pour des valeurs de p entières, seront transmises.

Afin de reconstruire un spectre en longueur d'onde, il suffit alors de faire varier la distance L entre les miroirs. Typiquement, pour réaliser un spectre de diffusion Brillouin, on choisira une longueur L centrale qui transmet parfaitement la raie excitatrice et on fera varier cette distance afin d'observer les régions Stokes et anti Stokes de part et

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

d'autre de cette raie. On voit ici que dès qu'un déplacement de $\Delta L = \lambda/2$ est effectué, nous aurons de nouveau sur le spectre une raie correspondant à la transmission de la raie laser à l'ordre de transmission $p + 1$. Comme mentionné plus haut, étant donné le rapport d'intensité important entre cette raie et le signal à mesurer, il est souhaitable de supprimer au maximum ces ordres supérieurs, et pour cela, la configuration Tandem est utilisée.

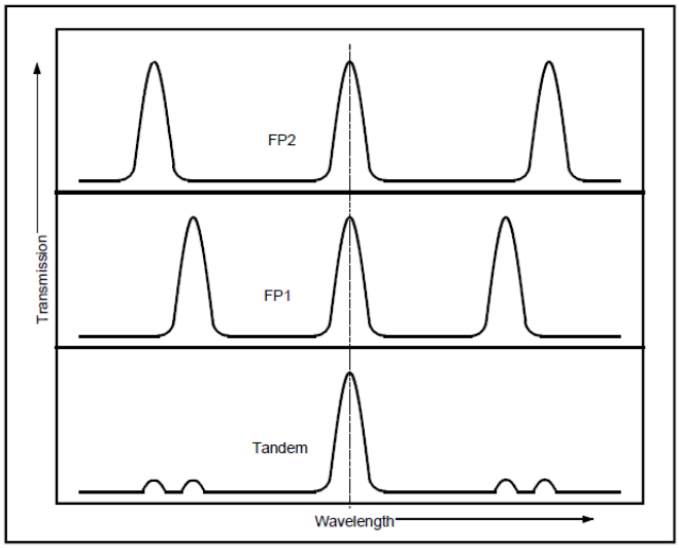


Figure 4 – Principe de fonctionnement d'un tandem Fabry-Perot

La figure 4 présente le principe de fonctionnement du tandem. Chacun des miroirs Fabry-Pérot (FP1 et FP2) ont des conditions de transmission telles que :

$$L_{(FP1)} = \tfrac{1}{2}p\lambda \text{ et } L_{(FP2)} = \tfrac{1}{2}q\lambda$$

avec p et q entiers. Les distances $L_{(FP1)}$ et $L_{(FP2)}$ sont choisies de telle façon que le FP1 ne transmette pas les ordres supérieurs du FP2 et inversement.

Dans la réalité, le faisceau analysé effectue six passages dans le tandem permettant de filtrer au maximum les signaux non désirés. Par ailleurs, un obturateur se ferme à chaque fois que la distance entre les miroirs se rapproche de la condition de transmission de la raie Rayleigh pour ne pas saturer le détecteur. Pendant ce laps de temps la planéité des miroirs est vérifiée en maximisant la transmission d'un faisceau de référence (quelques pourcents de la puissance de la raie laser utilisée).

Ce spectromètre permet de réaliser des spectres à très basses fréquences avec une très bonne résolution spectrale, un très bon contraste, une gamme spectrale relativement étendue (jusqu'à **1 000 GHz**). Toutefois, il faut éviter toute réflexion directe dans le système. De plus, il est impératif d'utiliser un laser avec un mode parfaitement défini et mono fréquence.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Par ailleurs, ce spectromètre est peu « lumineux » (nombre f = F/18), c'est à dire qu'une grande partie des photons diffusés n'est pas mesurée, cela implique que certaines acquisitions peuvent s'avérer très longues. Néanmoins, cet inconvénient est largement compensé par le très bon contraste de ce spectromètre.

Ce spectromètre est très largement utilisé pour de multiples études comme vous le verrez dans les exemples suivants.

2.4 Le spectromètre VIPA

Le spectromètre VIPA (*Virtually Imaged Phase Array*), a été plus récemment développé pour la spectroscopie Brillouin [11-13]. Il est basé sur l'élément qui lui a donné son nom.

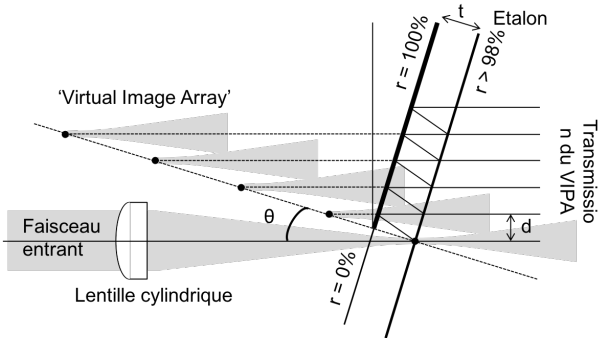


Figure 5 – Schéma de principe d'un interféromètre VIPA

En effet, le VIPA est un élément d'optique interférométrique relativement récent. La figure 5 présente un schéma de base. Typiquement il s'agit d'un étalon dont les parois sont parfaitement parallèles et planes. Sur une face un film mince est déposé pour obtenir une réflexion totale tandis que sur l'autre face le film consiste en une surface partiellement réfléchissante. Le signal d'intérêt est focalisé par une lentille cylindrique sur la face réfléchissante, sur laquelle a été prévue une zone sans revêtement pour injecter le faisceau. Cet élément d'optique produit plusieurs faisceaux divergents depuis les différentes images virtuelles du waist du faisceau incident. Ces faisceaux interfèrent et forment un faisceau collimaté.

Il en résulte que chaque longueur d'onde présente dans le faisceau entrant sortira du VIPA avec un angle différent θ_λ. Si l'on considère l'approximation des petits angles, et que l'on considère l'angle incidence θ alors le pouvoir angulaire de dispersion du VIPA est donné par :

$$\frac{d\theta_\lambda}{\frac{d\lambda}{\lambda_0}} = -\frac{1}{\tan\theta \ + \theta_\lambda}$$

Il suffit alors de collecter le signal et de la focaliser sur une caméra CCD à l'aide d'une lentille sphérique pour obtenir un spectre. Dans les applications récentes deux

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

VIPAs placés orthogonalement l'un par rapport à l'autre sont utilisés pour augmenter la résolution et il est possible d'obtenir des spectres Brillouin en quelques centaines de millisecondes. En effet, ce spectromètre est très lumineux, ouvrant des possibilités très intéressantes notamment pour les cartographies Brillouin, et d'autant plus pour les applications en Biologie comme nous le verrons un peu plus loin.

Le seul défaut de ces systèmes est qu'il n'est pas possible de modifier la gamme spectrale facilement, sans modifier la configuration complète du spectromètre.

Pour plus d'informations, référez-vous aux articles et liens suivants.

3 Exemples

3.1 Spectroscopie Brillouin et biologie

Depuis l'avènement des lasers dans les années 1960, la spectroscopie Brillouin a été largement utilisée pour caractériser de nombreux matériaux sous forme liquide ou solide. Le principal intérêt est de pouvoir remonter aux propriétés mécaniques d'un matériau en mesurant indirectement ses modules élastiques.

Un autre domaine où les mesures des propriétés élastiques sont essentielles est l'imagerie médicale. En effet, l'élastographie est un mode d'imagerie médicale permettant de cartographier les propriétés élastiques des tissus, l'idée principale étant que la dureté des matériaux peut nous renseigner sur la présence ou non d'une maladie. Il est par exemple connu que les tumeurs cancéreuses sont souvent plus dures que le tissu qui les entoure, et les foies malades sont plus rigides que les foies sains. Les techniques d'imagerie utilisées en élastographie sont le plus souvent l'imagerie de résonance magnétique (IRM) ou l'imagerie par ultrasons. Dans ce dernier cas, les ultrasons servent de sonde pour détecter les propriétés élastiques des matériaux. C'est exactement ce que fait la spectroscopie Brillouin avec un faisceau laser. La principale différence est la longueur d'onde utilisée, quelques millimètres pour les ultrasons et quelque centaines de nanomètres pour la lumière visible, ces longueurs d'onde étant de l'ordre de la résolution spatiale de l'image obtenue. On voit alors que le principal apport de la spectroscopie Brillouin serait de pouvoir réaliser des images sur des objets beaucoup plus petits, avec en prime la possibilité de différencier des matériaux avec des propriétés élastiques très proches. Tous récemment, avec l'avènement du VIPA, les premières cartographies rapides de matériaux biologiques ont été réalisées.

L'imagerie Brillouin a notamment permis de réaliser des mesures in-situ sur le cristallin d'un œil de souris [14]. Ces images basées sur le contraste mécanique permettent ainsi de suivre des modifications rapides du module élastique au cours d'une polymérisation.

Les mêmes auteurs ont également montré que cette méthode non-destructive et sans marqueur permet de mesurer les modules élastiques à l'intérieur d'une cellule avec une résolution spatiale inférieure à quelques microns [15]. Les images 2D et 3D ainsi obtenues ont montré qu'il est possible de suivre les modifications du cytosquelette avec la même précision que des mesures de microscopie à force atomique beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Ces deux exemples ont ouvert la voie à de nombreuses applications en biologie et il est fort probable qu'au cours des prochaines années la spectroscopie Brillouin devienne un outil indispensable pour les biologistes.

3.2 Étude des propriétés mécaniques de verres d'oxyde

3.2.1 Propriétés élastiques des verres : anomalie de compressibilité

Habituellement, un matériau devient moins compressible à mesure que la pression appliquée augmente. Néanmoins, certains verres d'oxyde, silicates et germanates, présentent une compressibilité maximale ou un « *bulk modulus* » minimum vers 1-3 GPa (le Bulk Modulus correspond à l'inverse de la compressibilité). L'anomalie de compressibilité a été observée pour le verre SiO_2 pour lequel cette anomalie est très prononcée. Elle a été déterminée expérimentalement par des mesures d'atténuation d'ultrasons et localisée aux alentours de 2.1 GPa [16]. Par ailleurs, la vitesse du son longitudinale présente un minimum à environ 2 GPa, mesure obtenue à partir d'expériences de diffusion Brillouin *in situ* [17]. Nous vous proposons de vous montrer un exemple d'étude in-situ par spectroscopie Brillouin sous pression afin de mettre en évidence cette anomalie sur le verre SiO_2 suivant sa densité de départ et sur les verres alumino-sodo-silicates suivant leurs compositions. Puis, nous vous résumerons très succinctement les résultats obtenus par spectroscopie Raman permettant d'établir des liens entre les changements structuraux liés à l'anomalie élastique observée. L'objectif est d'étudier le comportement mécanique dans le domaine élastique in-situ entre 0 et 4 GPa de verres silicates ayant des compositions variables et donc une structure qui va être différente.

3.2.2 Verres étudiés

Les verres étudiés sont des verres majoritairement composés de SiO_2. Les verres alumino-sodo-silicates contiennent 75 %mol de SiO_2, (1-x) %Na_2O et x %Al_2O_3 (dénomination 75xx). Trois verres ont été étudiés, 7500, 7506 et 7512 (ou verre d'albite). Les expériences sont réalisées en spectroscopie Brillouin en configuration rétrodiffusée in-situ sous pression. Le faisceau laser est focalisé par l'intermédiaire d'un microscope sur l'échantillon à étudier [18]. La pression est appliquée grâce à une cellule à enclumes de diamants. Les expériences sont réalisées à température ambiante. Comme décrit dans la première partie de ce chapitre, la configuration rétrodiffusée nous permet d'avoir accès à la vitesse du son longitudinale dans le matériau à condition de connaitre l'indice optique. Dans notre cas, des études sous pression ont montré que l'indice optique augmente de manière monotone quand la pression appliquée augmente, dans le cas de la silice pure [19]. Le minimum de la fréquence Brillouin en fonction de la pression correspond donc bien à un minimum de la vitesse du son longitudinale dans le matériau

3.2.3 Le verre SiO_2 sous pression : spectroscopie Brillouin

Quand le verre SiO_2 est compressé au-delà de la limite élastique (9 GPa), progressivement une réorganisation structurale se produit. À mesure que la pression maximale atteinte lors d'un cycle de compression / décompression augmente, la densité augmente également et la structure évolue. Cette évolution structurale sera discutée dans

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

la partie discussion. Nous avons donc étudié le comportement mécanique élastique dans la région de l'anomalie de compressibilité, pour le verre SiO_2 ayant une densité et une structure un peu différentes suite à une première compression/ décompression au-delà de la limite élastique.

Sur la figure 6, est tracée la fréquence Brillouin du mode longitudinal (ν_L) en fonction de la pression appliquée pour le verre SiO_2 (densité = 2.20). Lors de la première compression, dans le domaine élastique, un minimum de ν_L est observé vers 2.2 GPa. Puis le verre subit un cycle de compression / décompression jusqu'à 11.6 GPa, la densité du verre a donc augmenté (= 2.31). Lors du deuxième cycle de compression dans le régime élastique, le minimum du déplacement Brillouin est moins marqué, mais est encore observé vers 2.2 GPa. Lorsque le verre subit un cycle de compression/décompression à 16.5 GPa (densité = 2.50) ou à 21.7 GPa (densité = 2.66), la fréquence Brillouin en fonction de la pression augmente continument et il n'est donc plus observé de minimum. Dans ce cas, le verre a le comportement normal d'un matériau sous pression.

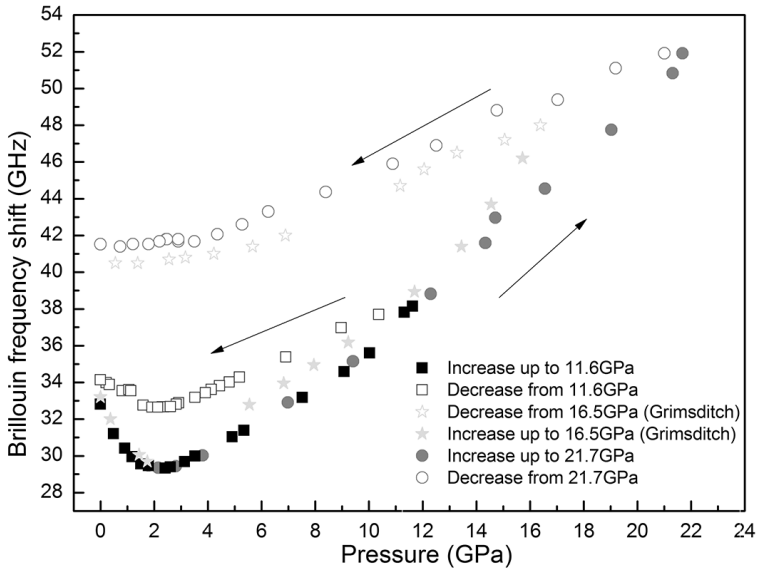


Figure 6 – Fréquence Brillouin d'un verre SiO_2 en fonction de la pression hydrostatique appliquée [20]

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

3.2.4 Verres alumino-sodo-silicatés sous pression : spectroscopie Brillouin

Dans cette étude, il s'agit d'étudier l'impact de la composition du verre sur l'anomalie de compressibilité. Les ions alcalins ajoutés dans la composition du verre SiO_2 jouent un rôle de modificateur de réseau, le matériau va ainsi progressivement se « dépolymériser » et la structure du verre va évoluer. Si on ajoute des ions aluminium à cette composition, Al va jouer le rôle de compensateur de réseau et si les proportions de Na^+ et de Al^{3+} se compensent parfaitement, le verre sera à nouveau complètement polymérisé. Trois verres sont étudiés ici, le verre d'albite (7512) complètement polymérisé et les verres 7406 et 7500 partiellement dépolymérisés. Sur la figure 2, est tracé le produit de la vitesse du son longitudinale avec l'indice optique en fonction de la pression appliquée pour les trois verres. Lors de la compression, dans le domaine élastique, un minimum de ν_L est observé vers 1.5 GPa pour le verre 7512 et de 0.8 GPa pour le verre 7506. Le verre le plus dépolymérisé contenant uniquement 75 %SiO_2 et 25 %Na_2O (7500) a un comportement normal sous pression, aucune anomalie n'est observée.

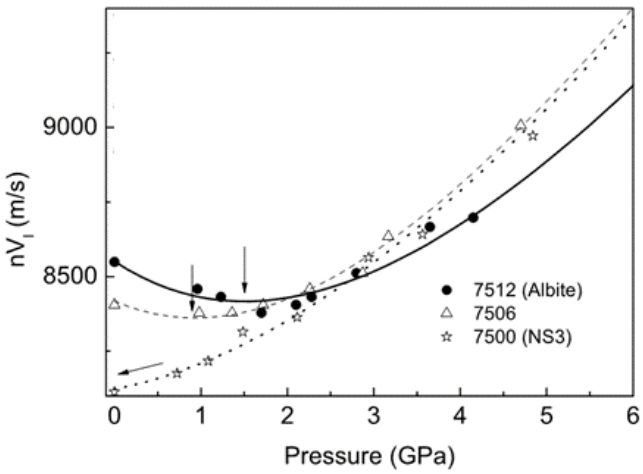


Figure 7 – Évolution de nV_L en fonction de la pression pour trois verres silicatés [19]

3.2.5 Discussion : liens entre l'anomalie de compressibilité avec la structure du verre

Des expériences *in situ* par spectroscopies Raman et Brillouin ont été réalisées sous hautes pressions dans le domaine élastique. Les résultats de spectroscopie Raman seront peu détaillés ici, mais il est intéressant de comprendre qu'une étude à la fois par spectroscopies Brillouin et Raman permet d'avoir une approche à plusieurs échelles d'analyse pour mieux appréhender certaines propriétés élastiques.

Les verres SiO_2 et silicatés ont une structure constituée de tétraèdres SiO_4 connectés entre eux pour former des cycles de différentes tailles dont les cycles à 6 tétraèdres correspondent à la plus forte proportion dans le verre SiO_2 non préalablement densifié. La distribution des angles Si-O-Si est large du fait du matériau amorphe.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Les expériences par spectroscopie Raman sur la silice ont été réalisées entre 0 et 4 GPa à température ambiante. À partir de l'évolution des bandes Raman sous pression, il a été déduit que les angles intertétraèdres Si-O-Si diminuaient continument lors de la compression, une variation maximale vers 2.5 GPa a été néanmoins observée [21]. Ces résultats peuvent être reliés à l'anomalie de compressibilité. En effet, la compressibilité devient maximale autour de 2 GPa, la silice serait ainsi plus facilement compressible. Il semblerait donc que vers 2-3 GPa, la flexibilité des angles Si-O-Si soit plus grande.

L. Huang *et al.* [22] ont interprété, pour la première fois, le lien entre la structure et l'anomalie de la silice, à partir de simulations par dynamique moléculaire. Une analogie avec la cristobalite, polymorphe SiO_2 constitué uniquement de cycles à six tétraèdres, permet de justifier l'anomalie de compressibilité. La cristobalite β a une densité plus faible et le « *bulk modulus* » est plus grand que pour la cristobalite α. Par ailleurs, les cycles de la cristobalite β sont très symétriques et donc difficiles à déformer contrairement à la cristobalite α pour laquelle la symétrie est bien moindre et sa capacité à se déformer sous pression est importante. Une manière de libérer les contraintes locales dans le verre sous pression est de provoquer des transitions locales basées sur le même mécanisme que la transition cristobalite β-cristobalite α c'est à-dire une rotation brutale de 90° du plan des liaisons Si-O-Si. Dans le cristal, toutes les liaisons Si-O-Si subissent une rotation simultanément. Dans le verre, les liaisons subissent une rotation graduellement sur une gamme de pression. Le réseau de la silice deviendrait ainsi proche d'une structure type cristobalite-α lors du début de la compression, la structure du verre serait moins rigide et le « *bulk modulus* » plus faible. Ce phénomène est purement élastique sans rupture et/ou formation de liaisons. Nous observons expérimentalement une diminution rapide de l'angle intertétraèdre Si-O-Si à une pression comparable à l'anomalie de compressibilité. Ce résultat est complètement cohérent avec ce modèle.

La disparition progressive de l'anomalie élastique à mesure que la densité initiale du verre SiO_2 augmente (suite à un premier cycle compression/décompression au-delà de la limite élastique) s'explique par une évolution de la proportion des anneaux (augmentation de la proportion de petits cycles) ainsi qu'une structure plus dense. La structure est donc moins apte à subir des rotations de liaisons et la transition type « cristobalite β-α » n'est plus valide car la statistique des anneaux est différente [23]. Pour la silice complètement densifiée (densité = 2.66), la structure est plus proche de la coésite (anneaux à quatre tétraèdres).

De même, l'évolution de la structure de départ des verres silicatés montre une évolution de cette anomalie de compressibilité. Ainsi, dans le cas de l'albite, l'anomalie persiste, bien qu'elle soit moins prononcée et s'explique par une population maximale d'anneaux à quatre et cinq tétraèdres [24]. Quand on augmente la proportion de Na_2O, le verre va devenir de plus en plus dépolymérisé et la structure en anneaux sera donc partiellement détruite. L'anomalie dans ce cas disparait et le comportement élastique du verre redevient normal.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

3.2.6 Conclusion

Ce travail montre une illustration de la diffusion Brillouin in-situ sous pression. Par ailleurs, des études à la fois par spectroscopies Brillouin et Raman permettent d'aborder un phénomène sous plusieurs échelles d'analyse. En effet, nous avons montré le rôle important de la structure initiale du verre silicate sur le comportement élastique du verre sous pression.

3.3 Spectroscopie Brillouin appliquée à la détection de phonons induits

Les dispositifs SAW (*Surface Acoustic Waves*) sont basés sur la conversion d'une onde électromagnétique en onde acoustique *via* un système d'électrodes inter-digitées (IDT : *Inter Digital Transducers*) déposées sur un matériau piézoélectrique. La vitesse de propagation des ondes acoustiques et la périodicité (plus généralement la géométrie) des électrodes définissent la fonction de transfert passe-bande du dispositif [25,26].

Ces dispositifs SAW permettent ainsi de réaliser les fonctions de base du traitement du signal et notamment les fonctions de filtrage et de réjection à des fréquences du domaine du gigahertz. Cependant, afin d'optimiser ces composants, il est important de connaître la répartition du champ d'ondes acoustiques qui se propagent dans le matériau mais également de mesurer les pertes à la propagation des ondes acoustiques caractéristiques du matériau utilisé. Ce chapitre présente le développement de la spectroscopie Brillouin pour détecter l'intensité, la position, la fréquence, la direction et le sens des vibrations acoustiques induites (ou phonons).

En effet, la spectrométrie Brillouin permet d'étudier, à travers la diffusion de la lumière d'un laser dans le matériau, les propriétés mécaniques des matériaux massifs transparents ou semi-opaques, voire des films minces. C'est le cas des différents substrats piézoélectriques cristallins utilisés pour la fabrication des SAW. Elle permet par conséquent de détecter aussi bien les phonons induits par effet piézoélectrique que les phonons thermiques.

Bien que d'autres méthodes aient été utilisées pour mesurer la répartition spatiale des ondes acoustiques, telles que l'interférométrie optique [27], la microscopie à force atomique [28], la diffraction X [29] et la microscopie électronique à balayage [30], la spectroscopie Brillouin présente, elle, le double avantage d'être une mesure directe et de pouvoir travailler dans le domaine du gigahertz, qui est le domaine de travail pertinent pour ces dispositifs. Enfin les mesures de pertes à la propagation, classiquement réalisées avec des lignes à retard, présentent le grand inconvénient d'être difficiles à affranchir du couplage entre l'onde mécanique et l'onde électromagnétique. Or ce couplage présente une grande dispersion technologique d'un composant à l'autre. Pour ce type de caractérisation la spectroscopie Brillouin est donc très avantageuse. Enfin, technique d'interaction laser-matière, elle est sans contact et non-destructive.

L'ensemble des mesures présentées dans ce chapitre a été réalisé à l'aide de spectromètres de type Sandercock, en mode tandem 3-3 passes au sein du Laboratoire de physique expérimentale de l'Université de Sarrebruck ou de l'Institut Jean-Lamour de l'Université de Lorraine.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Pour s'affranchir de l'indice de réfraction, qui n'est pas toujours connu avec suffisamment de précision, et fixer la détection sur les seuls phonons qui se propagent avec le vecteur d'onde aligné sur la surface, une géométrie particulière bien décrite par Krüger *et al.* [31] dite RIϑA. Cette géométrie ne supprime cependant pas les possibilités de détecter les vibrations de volume si l'on focalise sur une surface transparente.

Si l'on veut ne détecter avec certitude que les ondes de surfaces il faut alors focaliser le faisceau sonde sur une surface métallisée utilisée comme miroir (en effet, il convient de rappeler que la fréquence n'étant pas suffisante pour identifier le type de mode détecté puisqu'elle est ici imposée par un générateur, de plus la puissance des phonons induits est telle que de nombreuses ondes se propagent dans le matériau provenant de réflexions multiples dans le cristal).

Ces deux premiers points seront présentés dans le premier exemple sur le Niobate de Lithium.

Dans le deuxième cas présenté, celui de systèmes réalisés sur couches minces piézoélectriques, nous verrons qu'il est possible de s'affranchir du problème d'identification onde de volume ou onde de surface.

Il faut cependant respecter deux conditions :

- Que la couche piézoélectrique soit d'une épaisseur très inférieure (de cinq à dix fois minimum) à la longueur d'onde détectée (celle-ci est fixée par la géométrie du système, elle est donc également ajustable par rotation de l'échantillon sur son axe).
- Que la couche soit déposée sur un substrat opaque avec une réflectivité suffisante pour être utilisé comme miroir (du silicium poli par exemple ou bien une couche de métal intercalée entre la couche déposée sur tout type de substrat).

3.3.1 Le niobate de lithium monocristallin

Le niobate de lithium est, avec le quartz, l'un des matériaux les plus couramment utilisés sous forme de cristaux massifs pour des applications en électronique passive, car il regroupe un grand nombre d'avantages. La fabrication de cristaux de grandes dimensions (trois pouces est le standard le plus répandu) tout d'abord, est parfaitement maîtrisée, et son coût de revient est bas grâce au volume produit. De plus, c'est un matériau transparent, peu fragile et qui se découpe et se polit très facilement, ce qui est essentiel pour qu'il soit utilisé à l'échelle industrielle. Enfin, et surtout, c'est un matériau qui possède de bons facteurs de couplage et des coefficients piézoélectriques intéressants. Il n'est d'ailleurs pas utilisé uniquement pour ses propriétés de transducteur piézoélectrique, mais également pour ses propriétés optiques et, notamment, d'optique non linéaire.

Des dispositifs SAW de périodes 8 µm et 14 µm ont été réalisés à l'Institut Jean Lamour (Université de Lorraine) sur des échantillons de LiNbO3 (coupe Y+41° pour son fort coefficient de couplage, direction de propagation X, dim. 20x15 $\mathbf{mm}^2$) (voir Fig. 8).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

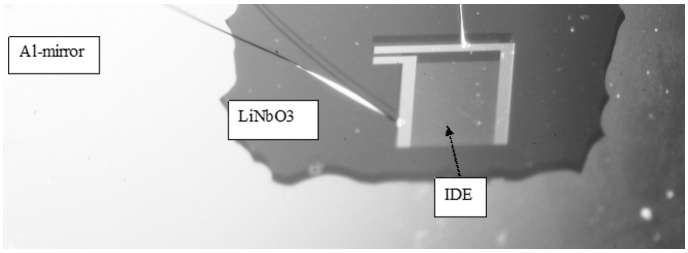


FIGURE 8 – Photographie d'un dispositif SAW, de pas 14 μm réalisé par dépôt d'aluminium (épaisseur 140 nm). IDE indique les électrodes interdigitées

Ces résultats nous ont permis de montrer que l'on peut détecter les ondes acoustiques de volumes et de surfaces induites électriquement [32]. Nous avons pu également, à l'aide d'un goniomètre, réaliser les premières cartographies du champ d'ondes acoustiques de surface. La directivité du faisceau d'ondes acoustiques, ainsi que les pertes à la propagation, ont ainsi été quantifiées. Pour le dispositif étudié, les pertes à la propagation des ondes acoustiques de surfaces (f = 1.35 GHz pour un angle d'incidence de 13°) sont de l'ordre de 2 $\mathbf{mm}^{-1}$ (voir Fig. 9) et la divergence du faisceau est quasiment nulle (voir Fig. 10) [33].

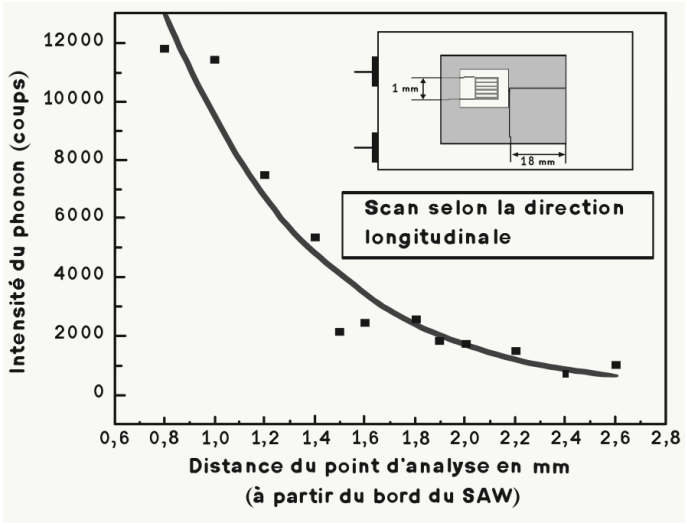


FIGURE 9 – Mesure de pertes à la propagation des ondes acoustiques de surfaces. (L'insert nous permet de visualiser par un trait continu la localisation du point d'analyse à partir du SAW [carré hachuré])

Cette technique de mesure originale a ouvert une voie permettant d'aboutir à terme à l'optimisation des performances des dispositifs SAW. Elle présente également l'avantage d'être directement transposable aux dispositifs SAW fabriqués sur films minces mais également ceux utilisant des ondes acoustiques de volumes (BAW : *Bulk Acoustic Wave*).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

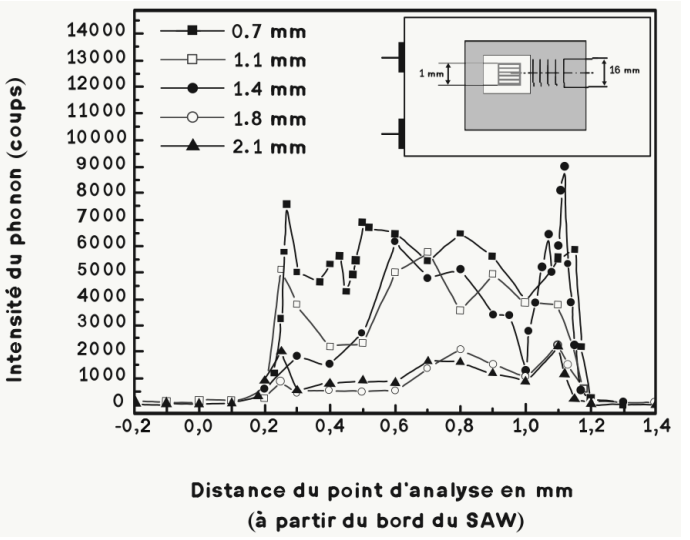


FIGURE 10 – Cartographie de l'amplitude du champ acoustique induit par les électrodes. Les courbes sont données pour des distances d'analyses différentes indiquées dans la légende et représentées dans l'insert par des traits noirs verticaux continus

La validation de la technique sur un matériau connu permet de la transposer aux matériaux structurés (comme des couches minces épitaxiées) ou monocristallins mais plus exotiques et moins étudiés. C'est ce que nous présentons dans la suite avec tout d'abord un système SAW sur couche mince de ZnO/Si entièrement fabriqué à l'IJL.

3.3.2 L'oxyde de Zinc : ZnO

Le ZnO est l'un des matériaux qui, déposés en couches minces, suscitent depuis très longtemps l'intérêt des communautés scientifique et industrielle pour remplacer, dans un certain nombre d'applications, les monocristaux [34-36]. Les films de ZnO sont déposés sur des substrats, de Silicium la plupart du temps, et sont polycristallins. C'est le cas pour les composants étudiés ci-dessous.

Pour conduire une telle étude il convient, dans un premier temps, de mesurer le spectre Brillouin correspondant aux phonons thermiques du matériau (la géométrie est ajustée pour permettre la détection des ondes de volumes), c'est à dire sans excitation électrique par l'intermédiaire des électrodes métalliques. Si la couche est constituée de nanocristaux ayant une orientation, certes privilégiée, mais pas identique pour chacun comme dans le cas d'étude, le spectre reflètera cette distribution des orientations des cristallites par un élargissement des pics relatifs aux phonons. En effet, théoriquement le spectre devrait être composé d'un phonon quasi-longitudinal et de un ou deux phonons transverses ou quasi-transverses caractéristiques d'un matériau anisotrope. Les fréquences mesurées sont alors fonction de : la polarisation du laser, l'orientation du matériau, la configuration d'incidence du faisceau sur la couche et l'efficacité de couplage.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Les résultats présentés dans la suite de cette étude sont extraits de l'article de Mainka *et al.* [37] et nous constatons (voir Fig. 11) que les deux pics (Stokes et anti-Stokes), s'ils sont présents, ne peuvent pas être discriminés à cause de leur élargissement. Un élargissement aussi important n'est pas dû uniquement à la dispersion de l'orientation des cristallites. Il est caractéristique de matériaux à fortes pertes de propagation. Beaucoup d'études montrent en effet que les couches structurées par des grains de dimensions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres présentent des pertes très importantes aux fréquences de plusieurs gigahertz. Et ceci est d'autant plus prononcé que les joints de grains représentent une fraction volumique importante de la couche.

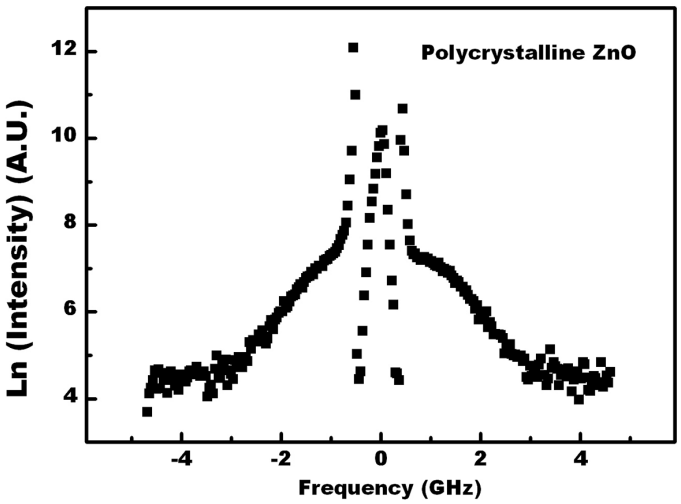


Figure 11 – Spectre Brillouin, en échelle logarithmique, des phonons thermiques mesuré avec un angle d'incidence de 12° en configuration RIΘA dans un film mince de 700nm de ZnO déposé sur silicium

Cette forte atténuation ne permet pas de mesure efficace d'ondes générées piézoélectriquement dans la couche au-delà de quelques centaines de micromètres des IDTs. En revanche, il est possible de les mesurer en sondant directement sur les IDTs. Sur la figure 12, le pic caractéristique des phonons induits est aisément identifiable.

De même que pour le niobate de lithium, l'intensité des raies diffusées est corrélée à la position du faisceau sonde sur les IDTs. Nous pouvons donc déduire de la légère asymétrie que la sonde n'était pas positionnée exactement au centre du peigne d'électrodes.

Il est alors possible de mettre en évidence le comportement passe-bande de notre dispositif en faisant varier la fréquence du signal appliqué et en détectant simultanément les phonons induits sur notre spectre. L'intensité du pic augmente de plusieurs ordres de grandeurs pour les fréquences notées dans le tableau 1. Celles-ci correspondent à des modes de propagation attendus et qui ne dépendent que du vecteur d'onde mesuré (fixé par la géométrie de détection) et du système. Ces modes se différencient principalement par leur polarisation et leur ordre (harmoniques). Il faut en

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

effet garder à l'esprit que la fréquence d'excitation est fixée par le générateur mais la conversion électromécanique n'est efficace que si l'on excite des modes pouvant se propager dans la structure. Chaque fréquence a été attribuée sans difficulté ce qui confirme que l'expérience est valide dans son principe, y compris pour des couches minces pour lesquelles les modes de propagation sont plus complexes que de simples ondes Rayleigh.

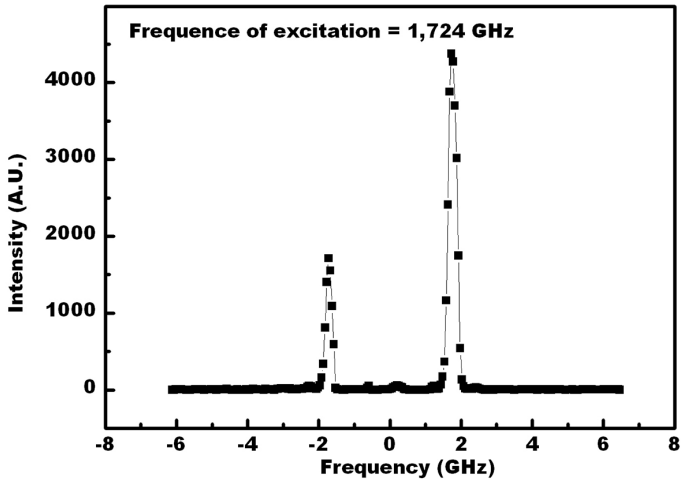


FIGURE 12 – Intensité Stokes et anti-Stokes Brillouin mesurées sur un film de ZnO-Si. La fréquence d'excitation électrique est de 1.724 **GHz**

Tableau 1 – Fréquences d'excitations qui induisent un champ d'ondes acoustiques important dans le dispositif

f_{IDT} [GHz]	0,953	1,724	2,203	2,385	2,592	2,898

Il nous faut cependant revenir, à ce moment du chapitre, à ce qui semble être une contradiction. Nous avons indiqué que l'accord entre le vecteur de l'onde générée et celui détecté doit être très précis, mais d'un autre côté, dans cette expérience, nous voyons que sans réajuster l'angle, nous pouvons détecter différentes fréquences et par conséquent des vecteurs d'onde très différents.

Pour comprendre en quoi ces deux affirmations ne sont pas incompatibles, il faut garder à l'esprit que la mesure se fait directement sur les IDTs, qui agissent ainsi comme un réseau de diffraction, multipliant ainsi le nombre de vecteurs d'ondes possibles pour les photons incidents ainsi que les photons diffusés. De plus, nous utilisons une lentille qui focalise fortement le faisceau (pour avoir la résolution spatiale désirée). Mais, bien évidemment, l'ouverture numérique du système de collection de la lumière diffusée augmente fortement elle aussi et va combler les plages angulaires possibles entre ces multiples angles d'incidences. Il est par conséquent très difficile de définir la plage des vecteurs d'ondes possibles dans l'interaction.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Une fois l'étude du système réalisée par la caractérisation des propriétés élastiques de la couche mince (phonons thermiques) puis par l'étude de la bande passante (balayage en fréquences), la détermination des pertes à la propagation peut être engagée.

Le récepteur doit être pour cela court-circuité durant toute l'expérience pour éviter le couplage électromagnétique entre émetteur et récepteur. Il est effet possible d'observer, dans le cas d'un très faible champ d'onde acoustique dû à de fortes pertes, une onde acoustique qui est générée par l'onde électromagnétique captée directement par les IDTs du récepteur. Comme le montre la figure 13, l'amplitude de l'onde décroît très rapidement dès que l'on s'éloigne de l'émetteur. Les pertes sont évaluées à 200 $\mathbf{mm}^{-1}$ ce qui est un ordre de grandeur supérieur à ce qui a déjà été observé par plusieurs auteurs mais qui confirme les observations que nous avons faites par spectroscopie Brillouin sur le spectre thermique obtenu sur la couche de ZnO (voir Fig. 12).

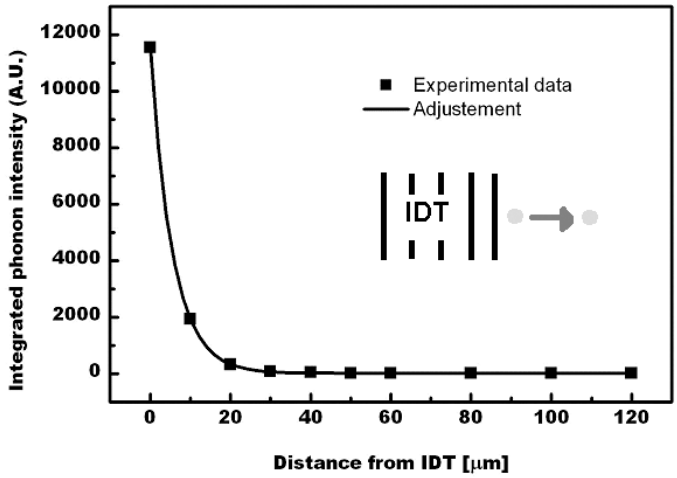


Figure 13 – Pertes à la propagation : Intensité des phonons induits en fonction de la distance de propagation (fréquence appliquée = 953 MHz)

Finalement nous présentons une étude réalisée sur la langasite, matériau dont les pertes n'avaient pas été mesurées auparavant.

3.3.3 La Langasite

La Langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$) fait effectivement l'objet d'un intérêt croissant pour les hautes températures pour des raisons simples de stabilité thermodynamique [38]. La figure 14 présente le schéma de principe du composant étudié, avec cette fois-ci deux IDTs face à face, comme dans une application de filtre passe-bande en transmission.

La figure 15 donne un exemple d'un spectre Brillouin typique de phonons induits. Ce spectre, obtenu pour une excitation à 1,46 GHz, met en évidence le pic de diffusion élastique au centre de la fenêtre et, de chaque côté, les pics Stokes et anti-Stokes qui sont les signatures des ondes propagatives et contra-propagatives.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

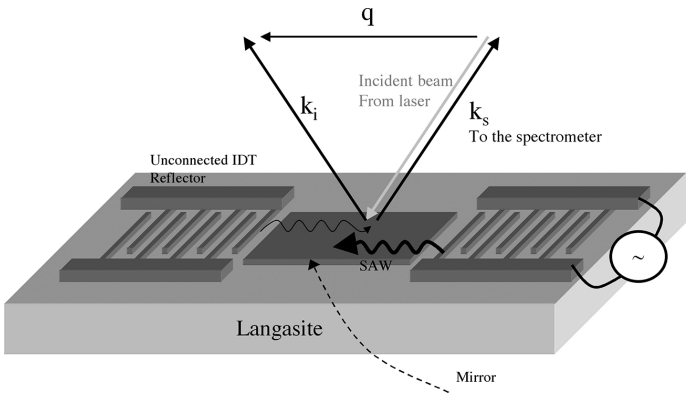


FIGURE 14 – Dispositif SAW avec une explication succincte de la géométrie de diffusion RIΘA, k_i et k_s sont les vecteurs d'onde optiques et q le vecteur d'onde acoustique

Ceci est très intéressant car, dans les conditions de ce spectre, seule l'onde propagative devrait être observable. En effet, car un seul émetteur est relié au générateur micro-onde et nous mesurons entre les deux IDTs.

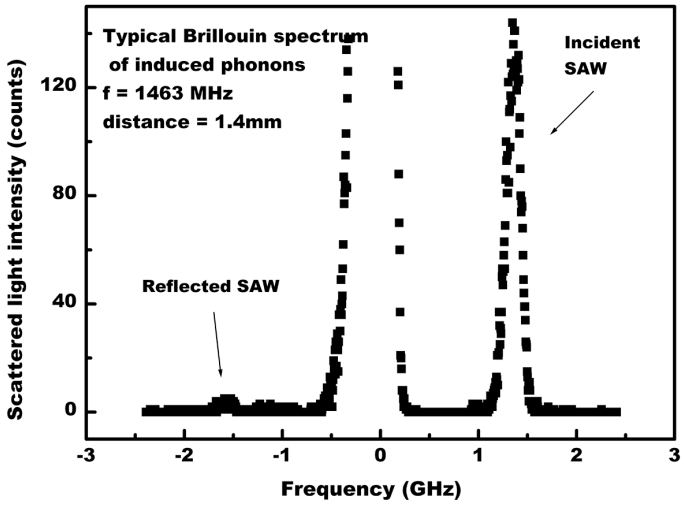


FIGURE 15 – Spectre Brillouin obtenu directement sur le miroir déposé sur langasite avec un signal électrique appliqué sur les IDTs à 1463 MHz

Deux explications permettent de comprendre cette onde contra-propagative :

· L'hypothèse dite de champ libre n'est pas valide (plaque infinie dans deux directions de l'espace) et le « récepteur » placé en face de cet émetteur, même s'il n'est relié à aucune source de puissance, va agir comme un miroir pour l'onde acoustique incidente et donc causer une réflexion.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

· Les IDTs qui se font face agissent comme une antenne émettrice (celle qui est reliée au générateur micro-ondes) et réceptrice. Cette dernière convertit l'onde électromagnétique captée en onde acoustique qui se propage en direction opposée à l'onde dite propagative. Cette hypothèse est rejetée dans ce cas puisque, de même que pour l'exemple précédent, le « récepteur » était court-circuité pour éviter ce phénomène.

Avant de réaliser les mesures de pertes à la propagation il peut être prudent de s'assurer que l'intensité diffusée est bien proportionnelle à l'amplitude de l'onde acoustique. Pour cela une simple étude de la puissance détectée par Brillouin en fonction de la puissance micro-onde connectée au dispositif est suffisante (voir Fig. 16).

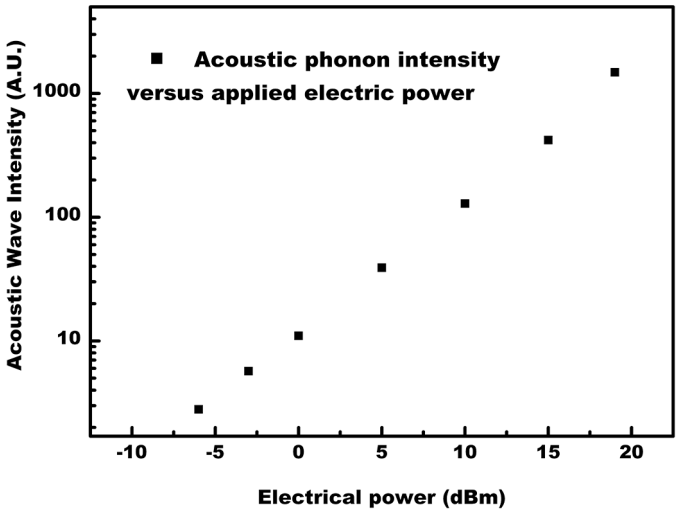


Figure 16 – Intensité acoustique mesurée par spectroscopie Brillouin en fonction de la puissance électrique appliquée

Un des avantages de cette technique réside dans le fait que l'on peut, avec le même dispositif, mesurer les pertes à plusieurs fréquences. En effet la fréquence de fonctionnement d'un dispositif SAW est fixée par la géométrie des électrodes et la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans le matériau. Cependant, un même dispositif va pouvoir fonctionner, en plus de sa fréquence fondamentale, à tous les multiples impairs de cette fréquence fondamentale. L'efficacité sera bien entendu variable d'un harmonique à l'autre (l'efficacité de génération varie suivant le taux de métallisation mais ceci dépasse le cadre de notre propos).

C'est d'ailleurs ainsi que l'on procède avec la plupart des dispositifs SAW. Ceux-ci ne sont pas conçus initialement pour fonctionner à ces hautes fréquences en fondamental. L'excitation des harmoniques adéquates correspond ainsi au spectromètre Brillouin qui permet difficilement de faire des mesures à des fréquences inférieures à 500 MHz. La fréquence fondamentale du SAW ci-dessus est de 97 MHz. Nous présentons dans cet ouvrage les mesures sur l'harmonique 7, soit une fréquence de 681 MHz.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

La figure 17 montre la décroissance pseudo-exponentielle de l'intensité de lumière diffusée inélastiquement avec la distance de propagation de l'onde acoustique. Il faut ajuster ensuite les points par une fonction d'atténuation classique et ainsi en déduire les pertes en dB/ms.

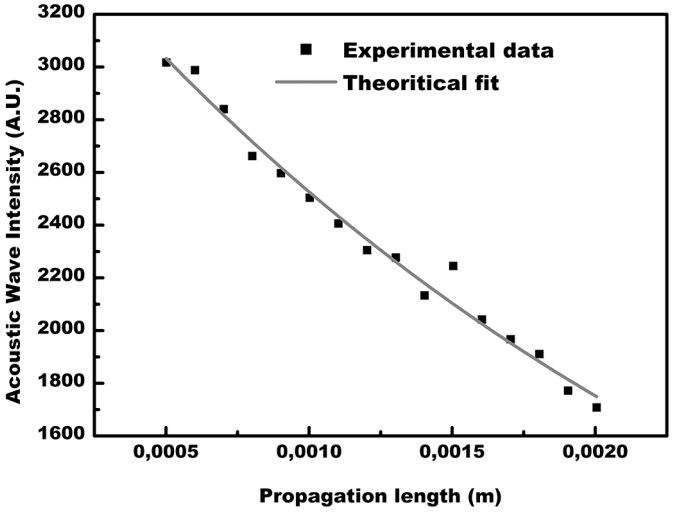


FIGURE 17 – Mesure des pertes à la propagation : Intensité du pic représentatif des phonons induits en fonction de la distance de propagation. (Fréquence du signal appliqué = 681 MHz).

Les valeurs calculées pour trois harmoniques sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 – Atténuations obtenues à partir du meilleur ajustement

Harmoniques	7^{th}	13^{th}	15^{th}
Fréquences (MHz)	681	1267	1463
Atténuations dB/ms	3	9,7	10,9

3.3.4 Conclusion

Nous avons montré que la spectroscopie Brillouin, si l'on se place dans les bonnes conditions d'ajustement du chemin optique et de réglage des différents angles d'incidence et de détection, pouvait être appliquée à la détection de phonons induits pour des modes de surface aussi bien que pour des modes de volumes, et ceci dans des matériaux massifs ou sous formes de couches minces. Cette méthode, d'une sensibilité très importante, est applicable à une grande plage de valeurs de pertes. Cette mesure étant une mesure directe des ondes qui se propagent dans la couche, elle garantit une erreur minimale en comparaison des techniques par écho (un IDT émetteur, un miroir acoustique et le même IDT utilisé comme récepteur) ou par transmission

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

(un émetteur et un récepteur, ceci reproduit pour des espacements différents), car celles-ci contiennent toujours une inconnue difficilement quantifiable : le coefficient de couplage des IDTs. Enfin, nous avons fait la démonstration que nous pouvions avoir une sensibilité suffisante pour détecter des modes qui ne l'étaient pas par des mesures électriques classiques.

Références

[1] Crut, A., Maioli, P., Del Fatti, N. & Vallée, F. Time-domain investigation of the acoustic vibrations of metal nanoparticles : Size and encapsulation effects. *Ultrasonics* 56, 98–108 (2015).

[2] Crut, A., Maioli, P., Del Fatti, N. & Vallée, F. Acoustic vibrations of metal nano-objects : Time-domain investigations. *Phys. Rep.* 549, 1–43 (2015).

[3] Wang, X., Guillet, Y., Selvakannan, P. R., Remita, H. & Palpant, B. Broadband Spectral Signature of the Ultrafast Transient Optical Response of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. C* 119, 7416–7427 (2015).

[4] Ballmann, C. W. *et al.* Stimulated Brillouin Scattering Microscopic Imaging. *Sci. Rep.* 5, 18139 (2016).

[5] Jacquinot, B. Y. P. New Developments I N Interference Spectroscopy. 267 (1960).

[6] Sandercock, J. R. Trends in brillouin scattering : Studies of opaque materials, supported films, and central modes. *Light Scatt. Solids III* 51, 173–206 (1982).

[7] Polian, A. Brillouin scattering at high pressure : an overview. *J. Raman Spectrosc.* 34, 633–637 (2003).

[8] Carles, R. *et al.* Plasmon-resonant Raman spectroscopy in metallic nanoparticles : Surface-enhanced scattering by electronic excitations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 92 (2015).

[9] Palpant, B. *et al.* Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted Raman scattering. *Phys. Rev. B* 60, 17107–17111 (1999).

[10] The Table Stable LTD. HIGH CONTRAST TANDEM FABRY-PÉROT INTERFEROMETER TFP-2 HC Operator Manual. *Oper. Man.*

[11] Berghaus, K., Zhang, J., Yun, S. H. & Scarcelli, G. High-finesse sub-GHz-resolution spectrometer employing VIPA etalons of different dispersion. *Opt. Lett.* 40, 4436–4439 (2015).

[12] Zhang, J., Fiore, A., Yun, S.-H., Kim, H. & Scarcelli, G. Line-scanning Brillouin microscopy for rapid non-invasive mechanical imaging. *Sci. Rep.* 6, 35398 (2016).

[13] Scarcelli, G. & Yun, S. H. Multistage VIPA etalons for high-extinction parallel Brillouin spectroscopy. *Opt. Express* 19, 10913–10922 (2011).

[14] Scarcelli, G. & Yun, S. H. Confocal Brillouin microscopy for three-dimensional mechanical imaging. *Nat. Photonics* 2, 39–43 (2008).

[15] Scarcelli, G. *et al.* Noncontact three-dimensional mapping of intracellular hydromechanical properties by Brillouin microscopy. *Nat. Methods* 12, 1132–1134 (2015).

[16] K. I. Kondo, S. Iio, A. Sawaoka, Nonlinear pressure dependence of the elastic moduli of fused quartz up to 3 GPa, *J. Appl. Phys.,* 52, 2826 (1981).

[17] M. Grimsditch, Polymorphism in Amorphous SiO_2, *Phys. Rev. Let.* 52 (1984), 2379.

[18] A. Polian, Brillouin scattering at high pressure : an overview, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003), 633.

[19] C. S. Zha, R. J. Hemley, H. K. Mao, T. S. Duffy, C. Meade, Acoustic velocities and refractive index of SiO_2 glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering, *Phys. Rev. B* 50 (1994), 13105.

[21] T. Deschamps, C. Martinet, D.de Ligny, B.Champagnon, Elastic anomalous behaviour of silica glass under high-pressure : in-situ Raman study, *J. Non Cryst. Sol.* 355 (2009), 1095.

[22] L. Huang, J. Kieffer, Amorphous-amorphous transitions in silica glass. I. Reversible transitions and thermomechanical anomalies, *Phys. Rev. B 69* (2004), 224203-1.

[23] C. Martinet, A. Kassir-Bodon, T. Deschamps, A. Cornet, S. Le Floch, V. Martinez, B. Champagnon, Permanently densified SiO_2 glasses : a structural approach, *J. Phys. Cond. Matter 27* (2015), 325401.

[24] L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J. Delaye, G. Calas, Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses : a computer simulation study, *J. Non-Cryst. Solids 332* (2003), 255.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

[25] Bömmel H E and Dransfeld K 1960 Phys. Rev. 117 1245.

[26] De Klerk J 1976 International Summer School Enrico Fermi (LXIII Corso), 437.

[27] Monchalin J-P 1985 Appl. Phys. Lett. 47 14.

[28] Hesjedal T and Behme G 2001 IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Frequency Control 48.

[29] Whatmore R W, Goddard P A and Tanner B K 1982 Proc. Symp. on Ultrasonics.

[30] Roshchupkin D V and Brunel M 1994 IEEE Trans. Ultrasonics Ferroelectrics Frequency Control 41 512.

[31] Krüger J K, Embs J, Brierley J and Jimenez R 1998 J. Phys. D : Appl. Phys. 31 1913.

[32] J. K. Krüger, B. Vincent, O. Elmazria, L. Bouvot, P. Alnot. New Journal of Physic, 6 (2004), 57.

[33] B. Vincent, J. K. Krüger, O. Elmazria, L. Bouvot, J. Mainka, R. Sanctuary, D. Rouxel, P. Alnot. J. Phys. D : Appl. Phys., 38 (2005), 1–5.

[34] S. J. Martin, R. L. Gunshor, R. F. Pierret, Appl Phys Lett, 37 (8), 700 (1980).

[35] F. S. Hickerwell, IEEE Trans. Son. Ultrason, 32 (5), 621 (1985).

[36] M. Vellekoop, C. Visser, P. Sarro and A. Venema, Sensors and Actuators, A21-A23 (1990), 1027-1030.

[37] J. Mainka, L. Le Brizoual, J. K. Krüger, O. Elmazria, B. Vincent, D. Rouxel, P. Alnot, R. Sanctuary. (2008) Journal of Physics D : Applied Physics, 41 (10).

[38] B. Vincent, T. Aubert, O. Elmazria, D. Rouxel, J.K. Krüger. Proceeding, 2010 IEEE International Ultrasonics Symposium ; Oct. 11-14 San Diego CA.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556