



HAL
open science

Etude des Défauts de Phase de la Matière Condensée par Diffraction Cohérente des Rayons x

David Le Bolloc'H

► **To cite this version:**

David Le Bolloc'H. Etude des Défauts de Phase de la Matière Condensée par Diffraction Cohérente des Rayons x. Physique [physics]. Université Paris Sud (Paris 11) - Université Paris Saclay, 2009. tel-03088693

HAL Id: tel-03088693

<https://hal.science/tel-03088693v1>

Submitted on 26 Dec 2020

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.

Etude des Défauts de Phase de la Matière
Condensée par Diffraction Cohérente des
Rayons x

Le Bolloc'h David

Laboratoire de Physique des Solides, Bât 510,
Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France.
email : *lebolloch@lps.u-psud.fr*

2 novembre 2009

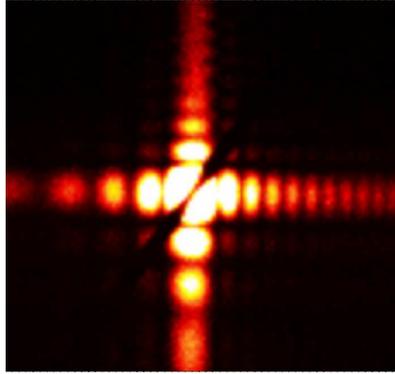
Habilitation à Diriger des Recherches

La première partie de ce manuscrit est consacrée à une technique expérimentale : la diffraction cohérente des rayons x. Les thèmes traditionnels abordés par cette technique, tels que la mesure de la dynamique lente de la matière molle ou les problèmes de reconstruction, ne seront pas abordés. La deuxième partie exposera trois problématiques, beaucoup moins étudiées, qui ont fait l'objet de mes recherches depuis 1999 : l'étude des fluctuations à l'approche d'une transition de phase displacive, l'observation d'un objet de phase, électronique ou magnétique, et la dynamique d'une onde de densité de charge dans son régime de glissement.

Table des matières

1	Introduction	5
2	Diffraction cohérente : du visible aux rayons x	7
2.1	Diffraction cohérente d'une fente rectangulaire	7
2.1.1	Les deux régimes	10
2.1.2	Les deux longueurs	13
2.1.3	L'effet de coupure	20
2.1.4	Aberrations optiques	21
2.1.5	Diffraction cohérente x d'une fente rectangulaire	24
2.2	Etude des défauts de phase isolés en volume	27
2.2.1	Diffraction d'une chaîne contenant un ordre chimique	29
2.2.2	Dislocation	33
2.3	Propagation d'un faisceau partiellement cohérente	36
2.3.1	Propagation de la cohérence transverse	37
2.3.2	Validité du modèle Gaussien	40
2.3.3	Propagation de la cohérence transverse en diffraction.	43
3	Trois études : fluctuations, défauts ponctuels et mise en ordre	47
3.1	Fluctuations à l'approche d'une transition de phase : la transition displacive de SrTiO_3	47
3.2	Etude de défauts de phase localisés en volume	51
3.2.1	Une boucle de dislocation dans le Si	51
3.2.2	Une dislocation électronique d'une onde de densité de charge	54
3.2.3	La coexistence d'une onde de densité de spin et de charge dans le chrome	57

3.3 Comportement d'une onde de densité de charge sous courant :
un nouvel ordre électronique engendré par le glissement d'une
onde de densité de charge 63



L'humanité va de l'avant, perfectionnant ses forces. Tout ce qui lui demeure encore inaccessible, un jour, lui sera proche, évident, il suffit de se mettre au travail, d'aider, de toutes nos forces ceux qui recherchent la vérité.

Trofimov (La Cerisaie. Anton Tchekhov).

Chapitre 1

Introduction

L'expression *diffraction cohérente* est un pléonasme. Une cohérence non nulle du faisceau de rayons x est une condition nécessaire pour observer un phénomène de diffraction. Un pic de Bragg n'est rien d'autre qu'une interférence constructive de deux ondes issues de plans atomiques contigus. La *loi de Bragg* repose sur l'hypothèse que l'onde incidente est totalement cohérente. La diffraction est par essence cohérente.

Cette expression se justifie toutefois par les ordres de grandeur. Pour la première fois, nous obtenons des faisceaux dont la longueur de cohérence¹ a une valeur proche de sa taille. En effet, les synchrotrons de troisième génération permettent actuellement l'obtention de faisceaux x dont la taille et les longueurs de cohérence atteignent le micromètre, tout en conservant des flux respectables.

Ce fait expérimental est une petite révolution puisque, pour la première fois, nous obtenons des images de diffraction x similaires à celles obtenues à partir de laser dans le domaine de la lumière visible. Toutes les images présentées ici vous paraîtront donc familières. Elles ressemblent à s'y méprendre aux clichés obtenus par un laser, malgré la différence de plus d'un facteur mille sur les longueurs d'onde.

Cette analogie s'explique par le fait que la même théorie ondulatoire est utilisée dans les deux domaines d'énergie. Néanmoins, les différences sont nombreuses. En premier lieu, le rapport des longueurs d'onde nécessite de diviser (ou multiplier) par mille la plupart des grandeurs caractéristiques. D'autre part, l'interaction entre les photons et la matière est fondamentale-

¹la notion de longueur de cohérence sera précisée par la suite.

ment différente pour les deux domaines d'énergie.

Ces différences permettent à la diffraction cohérente x d'accéder à des informations et des quantités jusque là inaccessibles. L'objet de ce manuscrit est d'illustrer l'intérêt de l'approche par quelques études spécifiques de la matière condensée. Ces thèmes de recherche ont été développés pendant mon post doctorat à l'ESRF en 1999 et depuis mon arrivée au laboratoire de physique des solides en 2001.

L'utilisation de la diffraction cohérente pour l'étude de la matière condensée est encore très peu développée et rares sont les revues qui y sont consacrées. Ce manuscrit reprend donc les concepts généraux de la propagation d'une onde partiellement cohérente, en comparant systématiquement le domaine du visible avec celui des rayons x^2 . Je prendrais comme point de départ la diffraction d'une fente obtenue à partir d'une source lumineuse dans le domaine du visible.

²Cette introduction à la cohérence s'appuie sur les cours HERCULES que je donne depuis 5 ans.

Chapitre 2

Diffraction cohérente : du visible aux rayons x

2.1 Diffraction cohérente d'une fente rectangulaire

Nous avons tous réalisé cette expérience : une source lumineuse placée suffisamment loin d'un écran percé d'une ouverture rectangulaire de quelques millimètres, engendre une figure de diffraction bien particulière qui est représentée sur la figure 2.1.

Une approche assez fidèle à l'expérience repose sur l'hypothèse que l'onde incidente est plane et monochromatique

$$\psi(t) = \psi_0 e^{i\omega t}.$$

L'amplitude de diffraction obtenue au point x d'un écran placé à une distance z de la fente, est alors la somme d'ondes planes issues de chaque point de l'ouverture (l'intégrale de Fresnel-Kirchhoff[1]) :

$$\psi_1(x, t) \approx -\frac{i}{\lambda z} \int_{-a/2}^{a/2} \psi(x_1, x, t) dx_1 \quad (2.1)$$

avec

$$\psi(x_1, x, t) = \psi_0 e^{i\omega t - i\Delta\varphi}$$

et

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{l}{\lambda}$$

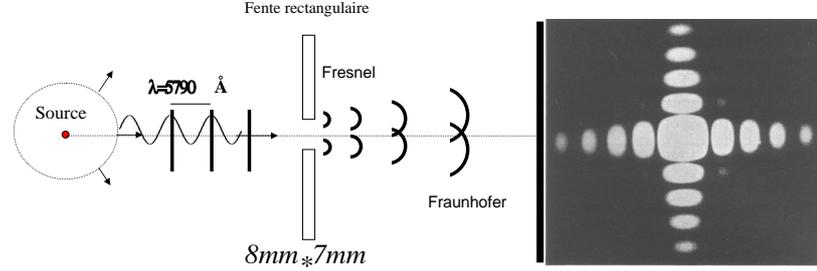


FIG. 2.1 – Diffraction d’une fente rectangulaire, fermée à 8mm*7mm, obtenue à partir d’une source de mercure émettant une lumière jaune ($\lambda = 5790\text{\AA}$) d’après H. Lipson, C.A. Taylor and B.J. Thompson (1940).

L’expression 2.1 est obtenue en supposant que les trajectoires restent proches de la direction perpendiculaire à la fente et que la distance entre la fente et le détecteur est grande par rapport à la taille de l’ouverture. Si l’écran est placé suffisamment loin de la fente (si $z \gg x - x_1$), la différence de marche $\Delta\varphi$ s’écrit

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{z^2 + (x - x_1)^2} \simeq \frac{2\pi}{\lambda} z \left(1 + \frac{x^2 - 2xx_1}{2z^2} \right) \quad (2.2)$$

L’intégrale se calcule aisément et nous obtenons :

$$\psi_1(x, t) = \psi_0 \cdot e^{i\omega t - i\frac{2\pi z}{\lambda} - i\frac{\pi x^2}{\lambda z}} \cdot \int_{-a/2}^{a/2} e^{i\frac{2\pi x x_1}{\lambda z}} dx_1$$

soit :

$$\psi_1(x, t) = \psi_0 \cdot e^{i\omega t - i\frac{2\pi z}{\lambda} - i\frac{\pi x^2}{\lambda z}} \cdot a \cdot \text{sinc} \left(\frac{\pi x a}{\lambda z} \right)$$

L’intensité lumineuse est le flux d’énergie, soit le carré de la norme :

$$I(x) = |\psi_1(x, t)|^2 = \psi_0^2 a^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\pi a}{\lambda z} \cdot x \right) \quad (2.3)$$

C’est le régime de *Fraunhofer* ou de *champ lointain*.

Qu’en est-il dans le régime des rayons x ? Puisque la théorie des rayons x repose sur la même théorie ondulatoire, nous devrions être capables d’observer cette même figure de diffraction dans le domaine des rayons x. Il n’en est rien si un certain nombre de précautions ne sont pas prises.

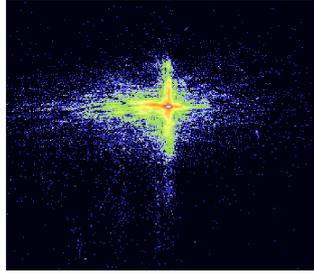


FIG. 2.2 – Diffraction d’une fente rectangulaire fermée à $2\mu m * 2\mu m$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) enregistrée par une caméra CCD constituée de pixels de $22\mu m * 22\mu m$ et placée à $1m50$ de la fente. La mauvaise qualité de la surface des fentes engendre d’intenses traînées diffuses.

Pour avoir une chance d’observer des franges d’interférences, il faut que la longueur de cohérence transverse ξ_t soit supérieure ou proche de l’ouverture de la fente. Or, comme nous le verrons par la suite, ξ_t est proportionnelle à la longueur d’onde. Il faut donc fermer les fentes mille fois plus que dans le cas de la lumière visible (ce qui équivaut au rapport des longueurs d’onde) : elles doivent être fermées à quelques microns au lieu de quelques millimètres. C’est une différence importante puisque outre le problème mécanique que cela suppose, peu de photons passeront à travers de telles ouvertures. C’est donc grâce aux sources x *brillantes* (peu divergentes et à haut flux) des synchrotrons de troisième génération que de telles expériences sont aujourd’hui réalisables.

La brillance du faisceau est une condition nécessaire mais pas suffisante. Une fois les fentes fermées à quelques microns devant de telles sources, il y a de fortes chances d’observer une figure de diffraction similaire à la Fig. 2.2, contenant d’intenses traînées diffuses et ne comportant aucune frange d’interférence. Cette figure est très éloignée de l’image de diffraction en forme de croix qui peut être obtenue très simplement à partir de la lumière visible (fig. 2.1).

Il faut revenir au calcul précédent de la figure de diffraction pour comprendre l’absence de frange d’interférence dans le cas de la figure 2.2. Trois hypothèses ont été émises : l’onde est parfaitement monochromatique, le front d’onde plan et la distance fente-écran *suffisamment* grande. Dans le domaine des rayons x, ces trois hypothèses ne sont que partiellement vérifiées. Ceci nous amène à définir trois quantités : la longueur de cohérence longitudinale, celle de longueur de cohérence transverse et le régime de diffraction (Fres-

nel ou Fraunhofer). Mais l'hypothèse sans doute la plus importante repose sur l'idée selon laquelle le front d'onde est coupé parfaitement par les bords de la fente. Cet effet de coupure se traduit, d'un point de vue mathématique, par une intégrale tronquée. Ce sont les bornes finies de l'intégrale de Fresnel-Kirchhoff[1] qui sont responsables de la présence de franges :

$$\psi_1(x, t) \approx -\frac{i}{\lambda z} \int_{-a/2}^{a/2} \psi(x_1, x, t) dx_1. \quad (2.4)$$

D'un point de vue physique, c'est la coupure abrupte du front d'onde par les bords de la fente qui engendre la présence de franges. Or, contrairement à la lumière visible, il est impossible de *couper* parfaitement un front d'onde x . C'est le lourd enseignement de nos premières expériences de diffraction de fente[13].

2.1.1 Les deux régimes

La résolution analytique de la diffraction d'une fente n'est pas simple à obtenir lorsque le détecteur est proche de la fente, c'est à dire lorsque la condition $z \gg x - x_1$ n'est plus vérifiée (une résolution analytique au voisinage des bords de la fente est traitée dans [1]). Ce régime dit de *Fresnel* (ou de *champ proche*) correspond à un changement drastique de la figure de diffraction. Nous représentons sur la figure 2.3 une simulation numérique reproduisant le comportement de l'onde dans les deux régimes.

Dans le régime de Fresnel, le front d'onde n'est perturbé qu'au voisinage des bords (voir la figure 2.3). Dans ce régime, le faisceau reste alors quasiment parallèle¹ et sa taille reste proche de l'ouverture a de la fente. Ce qui caractérise le régime de Fraunhofer, c'est la divergence soudaine du faisceau (voir la figure 2.4). Dans ce régime, la largeur à mi-hauteur du faisceau direct Δx croît linéairement au fur et à mesure que le faisceau se propage. A partir de l'Eq.2.3 :

$$\Delta x \approx \alpha_0 \frac{\lambda z}{a} \quad (2.5)$$

avec $\alpha_0 = 0.888$. Autrement dit, le faisceau diverge avec un angle de divergence β constant, qui ne dépend pas de la distance fente-détecteur z :

$$2\beta \approx \alpha_0 \frac{\lambda}{a}. \quad (2.6)$$

¹Un faisceau de divergence nulle n'est pas réalisable. Voir l'incertitude d'Heisenberg plus loin.

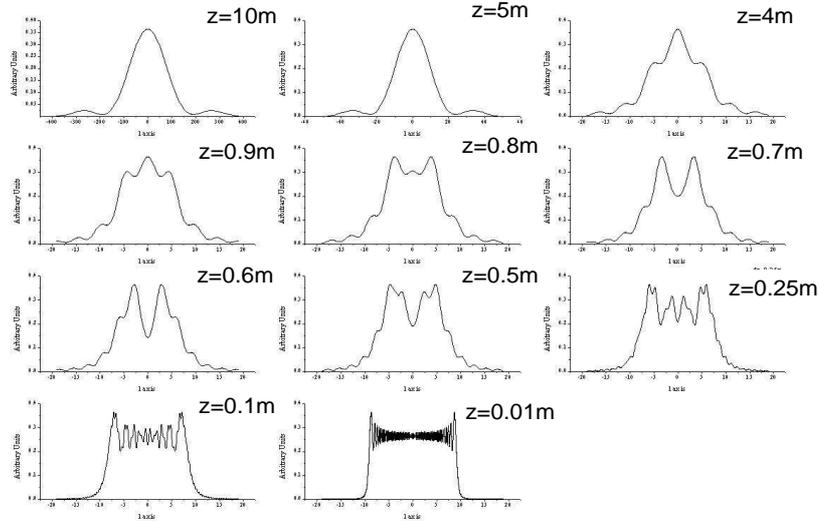


FIG. 2.3 – Profil de diffraction en fonction de la distance z entre la fente et la mesure, au passage des deux régimes de Fresnel et Fraunhofer. Cette simulation a été réalisée avec $\lambda = 1\text{\AA}$ et une ouverture de $a = 20\mu\text{m}$.

Pour des distances z plus petites, à l'approche du régime de Fresnel, une description plus juste de l'évolution de la taille du faisceau est donnée par :

$$\Delta x \approx \sqrt{a^2 + (\alpha_0 \lambda z / a)^2}, \quad (2.7)$$

soit

$$2\beta \approx \left(\frac{\alpha_0 \lambda}{a}\right)^2 \frac{z}{\sqrt{a^2 + \left(\frac{\alpha_0 \lambda z}{a}\right)^2}} \quad (2.8)$$

Il est essentiel de déterminer précisément la distance qui sépare le régime de Fresnel de celui du régime de Fraunhofer. Dans nos expériences de rayons x, la distance qui sépare ces deux régimes est en général de l'ordre de grandeur d'une dizaine de centimètres et donc facilement accessible. Placer le détecteur dans le régime de Fresnel donnera une image dans l'espace réel. Le placé dans le régime de Fraunhofer donnera une image du réseau réciproque. Suivant la position de l'échantillon, les caractéristiques du faisceau (taille, divergence) seront profondément différentes ce qui entraîne des changements importants des figures de diffraction.

Cette distance de séparation peut être déterminée précisément à partir de simulations numériques si nous définissons d_f comme la distance à partir

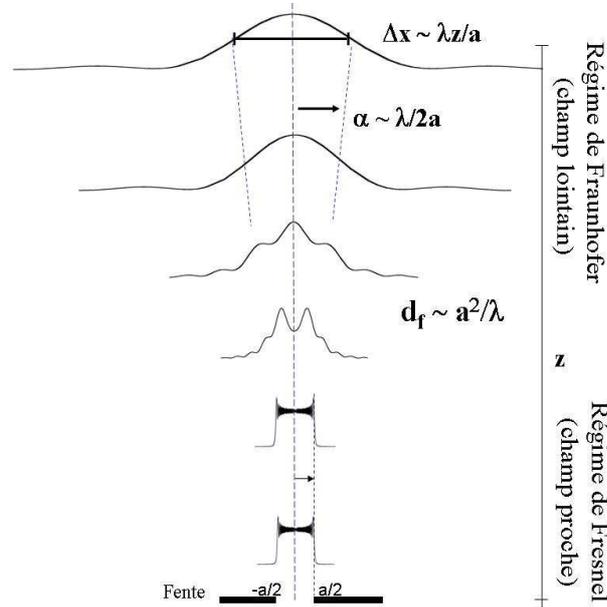


FIG. 2.4 – Evolution de la divergence du faisceau au passage des deux régimes ($\lambda = 1\text{\AA}$ et $a = 20\mu\text{m}$).

de laquelle l'interférence destructive au centre est maximale² :

$$d_f \approx \frac{a^2}{6.6 \lambda}. \quad (2.9)$$

Dans l'exemple de la figure 2.3 ($\lambda = 1\text{\AA}$ et $a = 20\mu\text{m}$), nous obtenons $d_f = 0.6\text{m}$.

Une expression analytique approximative de d_f peut être obtenue simplement en considérant qu'il correspond à la distance à partir de laquelle la largeur du faisceau $\alpha_0 \lambda / a z$ est équivalente à la largeur de la fente a , soit :

$$d_f = \frac{a^2}{\alpha_0 \lambda}.$$

Une expression plus juste peut être obtenue à partir du principe d'incertitude d'Heisenberg³ :

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar / 2,$$

²Voir le point brillant de Poisson en optique.

³La limite inférieure de cette expression est appelée la limite de diffraction. Cette expression est donnée en largeur rms pour Δx et non en largeur totale à mi-hauteur (FWHM). Pour un faisceau Gaussien le rapport est donné par $\sigma_{FWHM} / \sigma_{rms} = 2\sqrt{(2\ln 2)} = 2.3548$.

en remarquant que nous obtenons l'égalité à la distance d_f :

$$\Delta x \Delta p = \Delta x \hbar k \quad 2 \beta = \hbar/2 \quad \text{pour } z = d_f$$

soit, d'après les expressions 2.5 et 2.6 ou 2.7 et 2.8 :

$$d_f \approx \frac{a^2}{4\lambda}.$$

Nous retrouvons le bon comportement[12] pour d_f même si le préfacteur est surestimé par rapport à l'expression 2.9.

Les deux régimes, de Fresnel et de Fraunhofer, sont observables tant avec la lumière visible que dans le domaine des x. Mais puisque la distance qui sépare ces deux régimes est inversement proportionnelle à λ , il y aura une différence de plus d'un facteur mille entre ces deux distances. Pour reprendre l'exemple précédent d'une ouverture de $1mm$ devant une lampe de mercure ($\lambda = 5790 \text{ \AA}$), le changement de régime sera observé autour de $d_f = 0.4m$. En revanche, les franges n'apparaîtront pas clairement avant $2500m$ pour une même ouverture dans le domaine des x (pour $\lambda = 1\text{\AA}$). Dans les expériences x qui suivront, les fentes sont en général fermées à quelques microns et ce changement de régime est observé après quelques dizaines de centimètres.

2.1.2 Les deux longueurs

Les deux hypothèses avancées jusqu'ici sont que l'onde est parfaitement plane et monochromatique. Ces hypothèses sont rarement vérifiées d'un point de vue expérimental (et encore moins dans le domaine des x). Il convient alors de définir deux longueurs dites de cohérence *transverse* (ou *spatiale*) ξ_t et une longueur *longitudinale* (ou *temporelle*) ξ_l , qui déterminent les distances moyennes sur lesquelles l'onde peut être considérée comme cohérente, et ceci dans les trois directions de l'espace : dans la direction parallèle et dans les deux directions perpendiculaires à la propagation. Afin de fixer les notations, et avant de traiter plus précisément le cas d'une onde partiellement cohérente, nous introduisons ici les propriétés d'un faisceau cohérent.

La longueur de cohérence transverse

Reprenons la diffraction d'une fente et plaçons une deuxième fente à une distance z de la première (dans le régime de Fraunhofer, voir la figure 2.5).

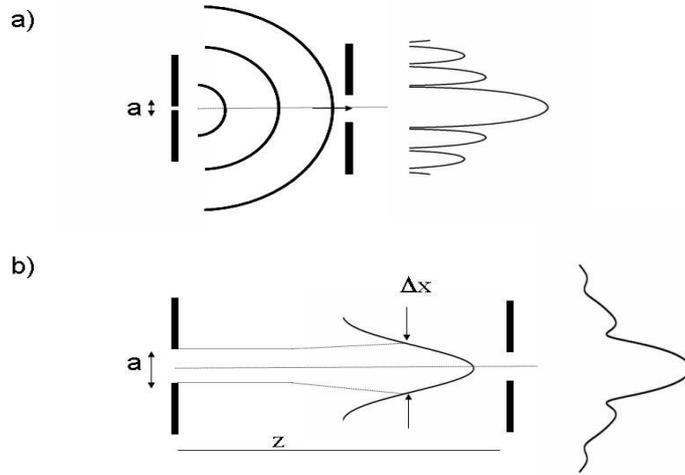


FIG. 2.5 – Diffraction de deux fentes successives par un faisceau parfaitement cohérent a) par une fente source infiniment fermée générant une onde sphérique et b) une fente source étendue.

La première fente joue alors le rôle de source. La longueur de cohérence *transverse* ξ_t correspond à l'ouverture de la deuxième fente au delà de laquelle il devient difficile d'observer des franges d'interférence.

Considérons d'abord une source parfaitement cohérente, symbolisée par une première fente infiniment fermée, l'équivalent d'une source ponctuelle. La deuxième fente est alors soumise à une onde sphérique et les franges d'interférences dues à la deuxième seront toujours visibles quelque soit son ouverture a . Nous aurons donc (fig. 2.5a) :

$$\lim_{a \rightarrow 0} \xi_t = \infty. \quad (2.10)$$

Dans le cas d'une source étendue et parfaitement cohérente (voir figure 2.5b), la taille du faisceau dans le régime de Fraunhofer s'écrit $\Delta x \approx \frac{\lambda z}{a}$ pour des distances z grandes. Bien évidemment, nous n'observerons pas de frange tant que la deuxième fente est plus ouverte que la taille Δx de la source. Par convention, nous fixerons ξ_t à $\frac{\Delta x}{2}$, soit

$$\xi_t = \frac{\lambda z}{2a} \quad (2.11)$$

Le cas général d'une source partiellement cohérente est traité dans le

chapitre 2.3. Nous montrerons que le comportement de $\xi(z)$ au cours de la propagation se calcule exactement dans le cadre du modèle Gaussien (voir éq. 2.44 dans le chapitre 2.3) :

$$\xi^2(z) = \xi^2 + \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{\xi^2 + 2a^2}{a^4}\right). \quad (2.12)$$

Il est intéressant de noter que même si la source est parfaitement incohérente ($\xi = 0$), le faisceau ne l'est plus à la distance z :

$$\xi(z) \propto \left(\frac{z\lambda}{a}\right) \quad \text{pour } \xi = 0. \quad (2.13)$$

Nous obtenons un comportement similaire au cas de la source incohérente (eq. 2.11). C'est une remarque fondamentale puisque c'est grâce à cette propriété que nous pouvons obtenir des faisceaux cohérents à partir de sources synchrotrons qui ne le sont pas. C'est grâce aux grandes distances qui séparent la source des échantillons que les expériences de diffraction cohérente sont réalisables. En effet, dans les synchrotrons de troisième génération, la source est en générale située entre 30 et 40m des éléments optiques. Les échantillons sont situés entre 10 et 12m plus loin. Considérons le cas le plus défavorable où les aberrations optiques sont telles que le faisceau est totalement incohérent à la sortie des éléments optiques. Dans ce cas, si des fentes dites "secondaires" situées juste après les optiques sont fermées entre 150 et 200 μm , nous obtenons, d'après l'équation 2.13, une longueur de cohérence transverse $\xi(z) = 5\mu\text{m}$ (avec $\lambda = 1.54\text{\AA}$, $\sigma = 200\mu\text{m}$ et $z=10\text{m}$). Il suffit donc de sélectionner une région du faisceau de 10 μm juste avant l'échantillon pour que ce dernier soit irradié par un faisceau dont la longueur de cohérence ξ soit du même ordre de grandeur que la taille du faisceau a (voir figure 2.6). C'est donc grâce à la taille des synchrotrons et à leur brillance que de telles expériences sont réalisables.

Ainsi, les expériences de diffraction cohérente peuvent paraître simples puisque les synchrotrons actuels permettent de laisser se propager les faisceaux sur des distances suffisamment grandes pour obtenir des surfaces cohérentes suffisamment grandes et donc obtenir des faisceaux assez intenses. En réalité, ces expériences posent de nombreux problèmes expérimentaux. Le problème le plus délicat est sans aucun doute celui de la stabilité des faisceaux, difficile à aborder ici tant il dépend des caractéristiques de chaque synchrotron et de chaque ligne de lumière. Je n'aborderai pas non plus le

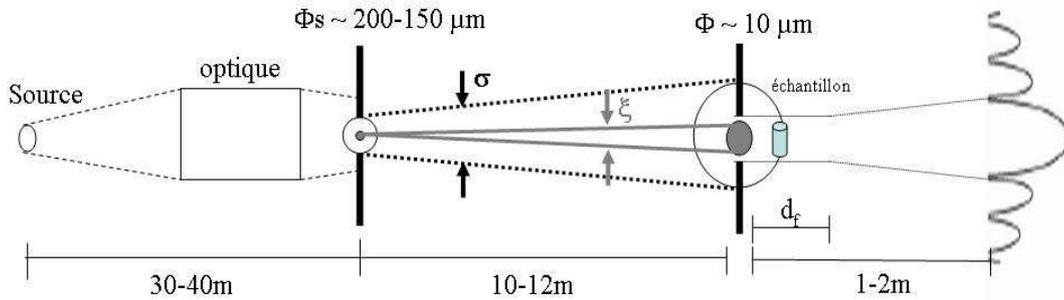


FIG. 2.6 – Description du dispositif expérimental classique permettant d’obtenir des faisceaux cohérents sur synchrotron (les distances ne sont pas à l’échelle).

problème crucial des détecteurs (traité dans [22]), qui est lui-même lié à celui du manque d’intensité. Il faut en outre faire attention à l’environnement de l’échantillon puisque l’échantillon doit être placé dans le régime de Fresnel, c’est à dire à quelques centimètres seulement de la fente échantillon et la caméra CCD doit être placée suffisamment loin pour pouvoir résoudre le faisceau diffracté par les dernières fentes ($\delta x = \frac{\lambda z}{a}$, soit environ à plus de 1m50 pour une caméra constituée de pixels de $20\mu m$).

Les problèmes liés à la cohérence longitudinale, à l’effet de coupure et aux aberrations optiques sont discutés dans les paragraphes suivants.

La longueur de cohérence longitudinale

La longueur longitudinale ξ_l ne dépend que de la monochromaticité de l’onde. Une petite variation de λ a peu d’effet sur la figure de diffraction de fente. Elle peut, par contre, engendrer des effets importants lors d’expériences qui font intervenir des retards d’une onde par rapport à une autre.

Dans le visible, cette longueur ξ_l est illustrée par un interféromètre de Michelson[1] dans lequel on observe des interférences entre deux faisceaux dont le retard δt de l’un par rapport à l’autre peut être contrôlé par un jeu de deux miroirs (fig. 2.7). Si nous considérons une onde presque monochromatique ($\delta\lambda \ll \lambda$), les franges ne seront visibles que si le retard n’excède pas $\delta t = \frac{\xi_l}{c}$ avec

$$\xi_l = \frac{\lambda^2}{2\delta\lambda}. \quad (2.14)$$

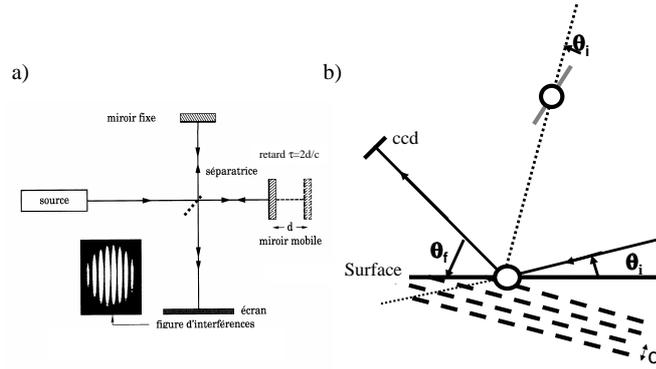


FIG. 2.7 – a) Interféromètre de Michelson b) schéma des conditions de diffraction.

Qu'en est-il dans le domaine des rayons x ? La longueur ξ_l est bien illustrée par la loi de Bragg. Soient deux faisceaux diffusés par des plans réticulaires distants d'une distance d . Une interférence constructive sera observée si la différence de chemin optique Δ entre les deux faisceaux est un multiple de λ : $\Delta = 2d \sin \theta = n\lambda$, c'est à dire au vecteur d'onde :

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

Avec un faisceau x non parfaitement monochromatique, la raie de Bragg sera élargie dans la direction radiale de

$$\delta q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda^2} \delta \lambda = \frac{2\pi}{\xi} \quad (2.15)$$

soit

$$\xi = \frac{\lambda^2}{2\delta \lambda} \frac{1}{\sin \theta}.$$

ξ dépend cette fois de l'angle de diffraction θ . On retrouve un résultat identique à la lumière visible (eq. 2.14) pour une réflexion totale sur un miroir avec $\theta = 90^\circ$.

Rôle de la pénétration dans le régime des x

La pénétration finie des rayons x joue un rôle important et influence les profils de raies. La largeur d'une raie de diffraction dans la direction radiale

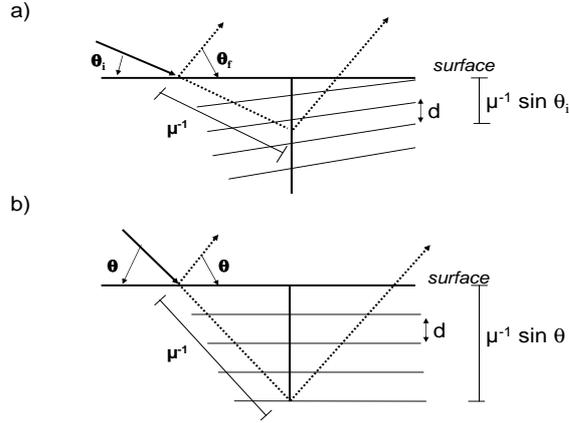


FIG. 2.8 – Conditions de diffraction en prenant en compte la pénétration μ^{-1} dans le cas où les plans réticulaires sont b) parallèles ou a) pas à la surface de l'échantillon.

dépend de la pénétration μ^{-1} (fig. 2.8), ce qui engendre des profils Lorentziens, dont la largeur à mi-hauteur δq s'écrit :

$$\frac{\delta q}{2\pi} = \frac{\mu}{2} \left(\frac{1}{\sin \theta_i} + \frac{1}{\sin \theta_f} \right), \quad (2.16)$$

où θ_i et θ_f sont les angles de diffraction incidents et diffractés (voir fig.2.8). Cette contribution est d'autant plus importante que la pénétration est faible. Toujours dans la direction radiale, des interférences ne seront observables que si l'élargissement lié à la ξ_l n'excède pas celui lié à la pénétration. L'égalité des relations 2.15 et 2.16 donne :

$$\frac{\delta q}{2\pi} = 2 \sin \theta \frac{\delta \lambda}{\lambda^2} = \frac{\mu}{2} \left(\frac{1}{\sin \theta_i} + \frac{1}{\sin \theta_f} \right).$$

Avec $\theta_i = \theta + \alpha$ et $\theta_f = \theta - \alpha$ (voir figure 2.8), nous obtenons :

$$\frac{\lambda^2}{\delta \lambda} = 2\mu^{-1} \frac{\sin \theta_i \sin \theta_f}{\cos \alpha}.$$

Dans le cas symétrique où $\theta_f = \theta_i$ (les plans réticulaires parallèles à la surface) :

$$\frac{\delta q}{2\pi} = \frac{\mu}{\sin \theta}$$

soit

$$\frac{\lambda^2}{\delta \lambda} = 2\mu^{-1} \sin^2 \theta$$

Avant chaque expérience de cohérence x , il faut donc s'assurer que l'égalité

$$\frac{\lambda^2}{\delta\lambda} > 2\mu^{-1} \sin^2 \theta$$

soit toujours respectée, sous peine de ne pas observer de frange dans la direction radiale. Dans le cas de la diffraction aux petits angles, la valeur de la largeur de Darwin du monochromateur $\delta\lambda/\lambda$, même mauvaise, ne pose aucun problème. Dans le cas de l'étude de la matière condensée, il faut toujours chercher à étudier les raies de diffraction situées aux plus petits vecteurs d'onde.

Relation entre les deux longueurs

Dans le domaine du visible, il y a peu de relation entre la longueur longitudinale ξ_l et transverse ξ_t . Le contraste de franges dans le cas d'une diffraction de fente dépend peu de ξ_l^4 . De même, les franges d'interférence de l'interféromètre de Michelson dépendent peu de ξ_t .

Qu'en est-il de la diffraction x ? la relation entre les deux longueurs dépend de l'angle de Bragg. Prenons un cas d'école où seule la source diverge avec un angle α (voir par exemple la figure 2.7)⁵, tout pic de diffraction sera élargi dans la direction radiale d'un vecteur $\vec{\delta}q$

$$\delta^t q \approx \frac{2\pi}{\lambda} \alpha \cos \theta,$$

soit d'après 2.11 :

$$\delta^t q = \xi_t \frac{2\pi}{\lambda z} \cos \theta$$

De même, une dispersion en longueur d'onde $\delta\lambda$ élargit le pic de diffraction le long de la même direction radiale de :

$$\delta^l q = 4\pi \sin(\theta) \frac{\delta\lambda}{\lambda^2},$$

⁴Une variation de la longueur d'onde change l'intervalle entre deux franges. Une dispersion en longueur d'onde atténue donc le contraste de frange. Cependant, il faut que cette dispersion soit considérable pour l'observer : d'après l'équation 2.3 et 2.5, la variation de la largeur d'une frange sera de l'ordre de $\delta x = \frac{z}{a} \delta\lambda$.

⁵Nous considérons que le détecteur est ponctuel et que la bande passante du cristal est plus grande que α . Nous ne considérons pas non plus l'élargissement lié à la pénétration des rayons x qui engendre un élargissement de $\delta q = 1/\mu^{-1} \sin(\theta)$.

soit d'après 2.14 :

$$\delta^l q = 2\pi \sin \theta / \xi_l$$

On constate donc que la perte de contraste de frange en diffraction, dans la direction radiale, dépend des deux longueurs ξ_t ou ξ_l , dont le rapport des contributions dépend de l'angle de diffraction θ :

$$\frac{\delta^l q}{\delta^t q} = \lambda z \frac{\tan(\theta)}{\xi_l \xi_t}.$$

2.1.3 L'effet de coupure

Comme nous l'avons déjà mentionné en introduction, la qualité de la coupure du front d'onde est un paramètre essentiel. C'est une condition nécessaire à l'observation de franges d'interférences. Le contraste de frange dépend de la qualité de la coupure du front d'onde. Or il est intrinsèquement impossible de couper proprement un front d'onde x du fait de la longueur d'onde. Un bon contraste de frange peut toutefois être obtenu si un certain nombre de précautions sont prises. Il est d'abord essentiel de soigner l'état de surface des fentes (un polissage minutieux est important⁶). Un bord de fente trop rugueux détruit la figure d'interférence.

Quelles sont les dimensions idéales de ce cylindre et dans quel matériau faut-il l'usiner pour couper au mieux le front d'onde? En interposant un cylindre devant le faisceau (voir Fig. 2.9), deux événements peuvent nuire au contraste de frange : la transmission du faisceau à travers le cylindre (une contribution qui n'est plus en phase avec le faisceau direct), et sa réflexion sur la surface (qui engendre un faisceau dont le trajet optique diffère de celui du faisceau direct). Le faisceau est totalement réfléchi si l'angle d'incidence est suffisamment rasant, inférieur à un angle critique α_c , qui est proportionnel à la longueur d'onde du faisceau et dépend de la densité électronique du matériau.

L'intensité réfléchie est proportionnelle à la distance l (voir Fig. 2.9) et donc proportionnelle au rayon du cylindre R et à l'angle critique au carré :

$$l \approx \alpha_c^2 \times R.$$

Pour réduire la réflexion totale, il faut donc réduire le rayon du cylindre et usiner un cylindre de faible densité. Au contraire, pour réduire la contribution du faisceau transmis, il faut usiner un cylindre de grand rayon dans un

⁶De ce point de vue, il est plus aisé d'utiliser des cylindres faciles à polir.

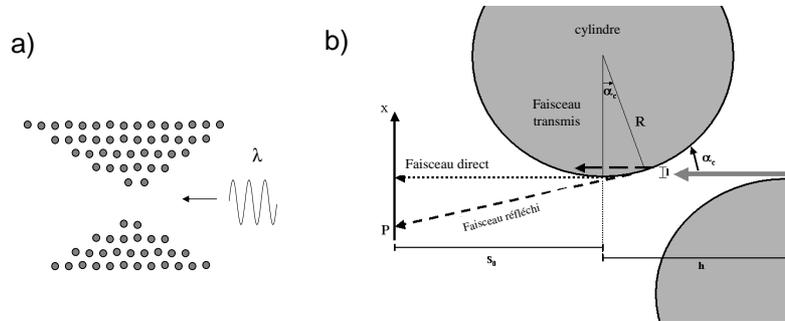


FIG. 2.9 – L’effet de coupure dans le domaine des rayons x. a) Il est intrinsèquement impossible de couper exactement un front d’onde x du fait de la longueur d’onde. b) Contribution du faisceau transmis et réfléchi sur des bords de fente de forme cylindrique.

matériau de forte densité. Le compromis n’est pas facile à trouver. Dans la pratique, nous avons utilisé des cylindres de molybdène (un matériau facilement polissable) de 2mm de diamètre pour travailler à 8keV [13].

2.1.4 Aberrations optiques

Les aberrations optiques sont un facteur important de perte de cohérence dans le domaine des rayons x. Elles jouent un rôle plus important que pour la lumière visible du fait de la piètre qualité des optiques x comparée à celle des optiques utilisées dans le visible (compte tenu des longueurs d’onde respectives). Sur une ligne synchrotron, elles sont essentiellement liées à la qualité des deux miroirs. Il est difficile d’apprécier le rôle des aberrations optiques des miroirs de façon générale tant les miroirs diffèrent les uns des autres. On peut toutefois classer les imperfections de la surface d’un miroir en deux catégories : les hautes et les basses fréquences, la rugosité et les erreurs de pente. Nous pouvons apprécier l’effet de ces deux types d’aberrations sur la diffraction d’une fente.

On peut apprécier l’effet de la rugosité d’un miroir sur la cohérence d’un faisceau d’un point de vue statistique. Considérons une surface, dont chaque point x_1 se situe à une certaine hauteur δ de la surface moyenne et considérons

$\delta(x_1)$ comme une variable aléatoire obéissant à une distribution Gaussienne (de moyenne nulle) et d'écart type σ :

$$P(\delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}} \quad (2.17)$$

Reprenons l'intégrale de Fresnel-Kirchhoff :

$$\psi_1(x, t) = -\frac{i}{\lambda} \frac{1}{z} \int_{-a/2}^{a/2} \psi(x_1, x, t) dx_1 \quad (2.18)$$

L'amplitude diffractée par une fente peut alors s'écrire comme une moyenne :

$$\langle \psi_1(x) \rangle_\delta = -\frac{i}{\lambda} \frac{1}{z} \left\langle \int_{-a/2}^{a/2} \psi(x_1, x) dx_1 \right\rangle \quad (2.19)$$

En reprenant les notations de l'équation 2.2, la différence de marche s'écrit au premier ordre :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{(z - \delta)^2 + (x - x_1)^2} \quad (2.20)$$

$$\simeq q \left(z - \delta - \frac{xx_1}{z} + \frac{x^2}{2z} \right) \quad (2.21)$$

soit :

$$\langle \psi_1(x) \rangle_\delta \propto \int_{-a/2}^{a/2} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda} \frac{xx_1}{z}} \left\langle e^{-i\frac{2\pi}{\lambda} \delta(x_1)} \right\rangle_\delta dx_1 \quad (2.22)$$

et

$$\langle I(x) \rangle_\delta = \psi_0^2 a^2 \text{sinc}^2(qx) e^{-q^2\sigma^2} \quad (2.23)$$

Dans cette approche, le profil en sinus cardinal au carré subsiste. Seule l'intensité globale est pondérée par un facteur en $e^{-q^2\sigma^2}$, similaire à l'effet d'un Debye-Waller en diffraction (voir figure 2.10). Cet effet est faible puisque en réalité la différence de marche due à la rugosité n'est pas une quantité qui dépend de δ , comme dans le calcul précédent, mais de $2\delta \sin(\theta)$ du fait de la réflexion rasante des faisceaux x sur les miroirs, avec des angles compris entre $\theta = 0.2^\circ$ et $\theta = 0.6^\circ$ (voir figure 2.10a). Pour des longueurs d'onde et des rugosités de l'ordre de l'angstroem, l'influence de la rugosité sur un cliché de diffraction est négligeable.

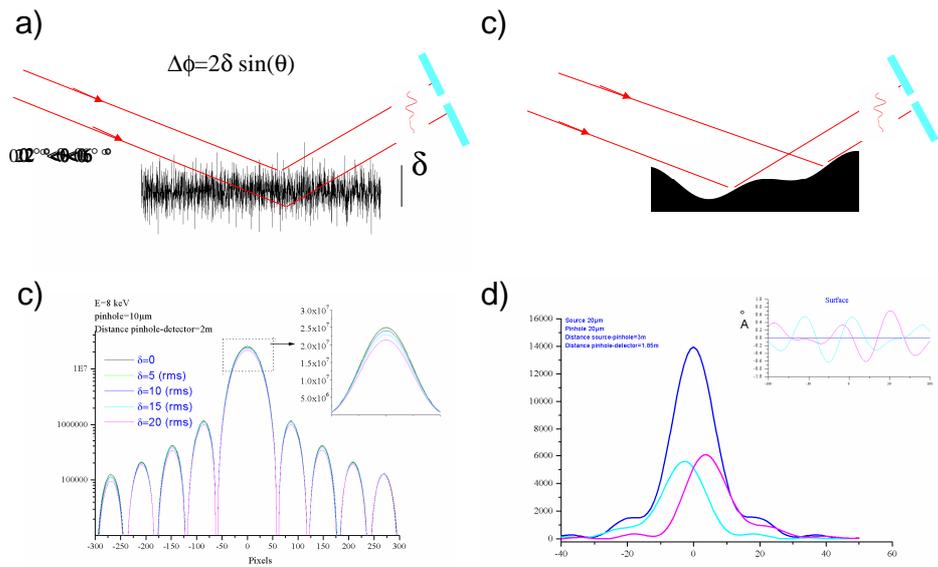


FIG. 2.10 – Effet de la a) rugosité b) et des erreurs de pente des miroirs sur la diffraction de fente. c) La rugosité des miroirs atténue l'intensité diffractée tout en conservant le profil de franges. d) Les erreurs de pente peuvent perturber profondément le profil de la diffraction : dans l'encadré est représenté des exemples de profils de miroir. L'influence de ces profils sur la figure de diffraction de fente (avec les couleurs correspondantes) est présentée sur la figure principale.

Moyenner ainsi les amplitudes est, en toute rigueur, une approche fautive puisqu'elle entraîne une perte irrémédiable des interférences. Néanmoins, cette moyenne spatiale se justifie par le fait que chaque point de la source étant indépendant, les interférences se moyennent les unes les autres. Par contre, lorsque les points de la source sont corrélés sur de grandes distances, les effets sur la diffraction peuvent être dramatiques puisque les corrélations générées se reflètent dans le cliché de diffraction. On peut s'en convaincre assez facilement en prenant par exemple une modulation sinusoïdale de la surface d'un miroir :

$$\rho(x_1) = A_1 \exp(iq_1 x_1 + \Phi_1),$$

qui entraîne une amplitude diffractée :

$$A(x) = \sum_n J_n(qA_1) e^{in\Phi_1} \int e^{-i(q_n - q_1 n)}.$$

Plusieurs exemples de l'influence des erreurs de pente d'un miroir sur la diffraction d'une fente sont illustrés sur la figure 2.10d. Non seulement une erreur de pente des miroirs peut rendre asymétrique la figure de diffraction de fente, mais elle peut aussi déplacer son centre.

En pratique, les aberrations optiques les plus importantes sont souvent liées à la présence de fenêtres de béryllium non polies. Leur état de surface, qui se dégrade très vite avec le temps sous l'effet de l'irradiation, peut avoir des conséquences dramatiques pour la cohérence⁷. Le deuxième point important est la qualité des miroirs. Le jeu consiste à sélectionner la partie des miroirs la plus parfaite à l'aide des fentes secondaires placées juste avant ou juste après l'optique. Il faut surtout veiller à ce qu'un seul faisceau passe à travers les fentes échantillons fermées à quelques microns. Il n'est pas rare en effet que les imperfections des miroirs divisent le faisceau.

2.1.5 Diffraction cohérente x d'une fente rectangulaire

Finalement, en prenant en compte les deux longueurs de cohérence, la position des deux régimes, en veillant aux aberrations optiques et en utilisant des optiques et des fentes de qualité suffisante, nous obtenons des figures

⁷Sur la ligne ID01 à l'ESRF, nous avons soit retiré les fenêtres quand il était possible de le faire, soit nous les avons remplacé par des fenêtres de Be polies amovibles. Sur la ligne Cristal de Soleil, la ligne a été conçue pour travailler sans fenêtres

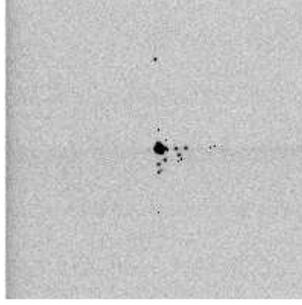


FIG. 2.11 – Illustration de la dualité onde-particule. Des acquisitions courtes (de 0.1s) permettent de voir les photons individuels. Image obtenue à l'aide d'une caméra CCD, placée à 1m50 derrière une fente fermée à quelques microns. Le faisceau direct correspond à la tâche noire au centre de la caméra. Les points noirs, correspondant aux photons isolés, sont visibles au delà du point central. La somme de milliers d'images de ce type donne la figure suivante.

de diffraction semblables à celle de la figure 2.12. Les premiers profils de diffraction x de fentes ont été observés en (1997) par un détecteur ponctuel[14, 15]. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé une caméra CCD avec la configuration et les fentes décrites sur la figure 2.6 et 2.9[13].

Dans les conditions expérimentales de la figure 2.6, nous obtenons des figures de diffraction tout à fait comparables à celles obtenues par la lumière visible (voir figure 2.12). Cette figure est asymétrique. Ceci est lié au fait que pour fermer des fentes à quelques microns, il est préférable de décaler les rouleaux pour éviter qu'ils se touchent, comme le montre la figure 2.13. L'asymétrie de la figure de diffraction résulte donc de l'asymétrie de l'objet qui lui a donné naissance⁸.

Les franges se resserrent pour les positions basses du détecteur. Ceci s'explique par le fait que chaque point du détecteur ne 'voit' pas la même ouverture. Elle apparaît d'autant plus grande que les points se trouvent en bas du détecteur. Pour reproduire l'asymétrie de cette figure, il suffit de reprendre l'équation 2.3 de la diffraction d'une fente symétrique et d'y ajouter une largeur de fente a' qui dépend de la position x sur le détecteur :

$$I(x) = \psi_0^2 a^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\pi a'}{\lambda z} \cdot x \right) \quad (2.24)$$

⁸Lors de mon passage à l'ESRF, il n'existait pas de fentes, compactes, capables de se fermer à quelques microns (reproductibles à $0.5\mu m$) et de s'ouvrir à quelques millimètres. L'ESRF a développé ce type de fente sur lesquelles nous avons rajouté des bords à rouleaux de Mo polies.

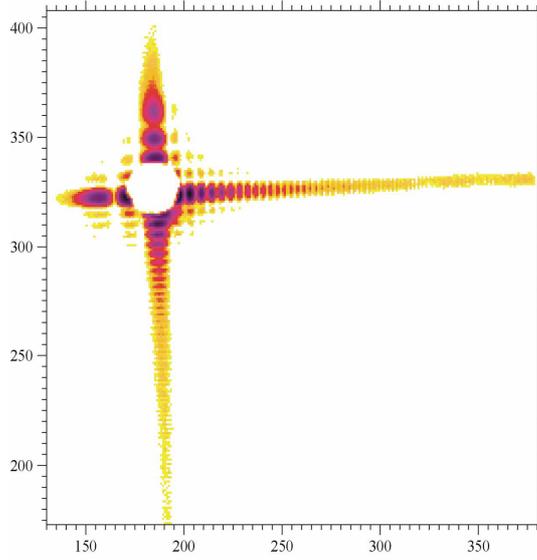


FIG. 2.12 – Cliché de diffraction d'une fente rectangulaire fermée à $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) (échelle Log). Un puits cylindrique protège la caméra CCD du faisceau direct.

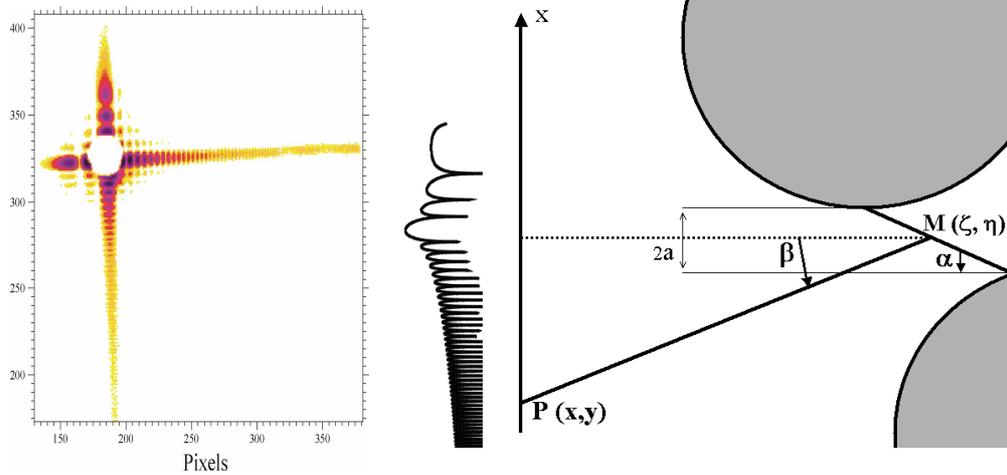


FIG. 2.13 – a) L'asymétrie de la figure de diffraction résulte donc de l'asymétrie de l'objet qui lui a donné naissance. Cliché de diffraction asymétrique lié à b) l'asymétrie des fentes.

avec, au premier ordre :

$$a' = a - \frac{xh}{4s_0}$$

avec les notations de la figure 2.13[13].

2.2 Etude des défauts de phase isolés en volume

Quelques degrés au dessus d'une transition ordre-désordre, le système peut schématiquement être décrit comme un ensemble de domaines ordonnés, répartis aléatoirement dans une matrice désordonnée (voir fig.2.14). Dans les expériences classiques de diffraction, l'intensité diffractée résulte d'une moyenne statistique

$$I = \langle AA^* \rangle .$$

Nous obtenons ici l'intensité totale en sommant sur les n domaines ordonnés :

$$A = \sum_{i=1,n} a_i.$$

Cette moyenne spatiale aura pour effet d'annuler tous les termes croisés $a_i \cdot a_j^*$ (c'est à dire toutes les interférences entre domaine) si bien que l'intensité correspondra à la somme des intensités issues de chaque domaine :

$$I = \sum_{i=1,n} a_i a_i^* = \sum_{i=1,n} I_i.$$

Les profils de diffraction auront des contours continus, le plus souvent de forme Gaussienne ou Lorentzienne suivant l'origine physique du phénomène.

Dans le cas de la diffraction cohérente, la situation est bien différente puisque l'absence de moyenne spatiale fait apparaître une contribution non nulle des termes croisés. Ce sont ces termes d'interférence qui sont à l'origine des tavelures mesurées par diffraction cohérente[17, 18, 19]. Les interférences constructives ou destructives obtenues résultent alors de la différence de marche entre ces différents trajets optiques (voir l'exemple d'une transition displacive dans $SrTiO_3$ sur figure 2.15). La diffraction cohérente est également particulièrement sensible aux défauts de phase isolés de la matière. L'objet de ce chapitre est de montrer combien les défauts de phase d'une modulation peuvent engendrer des franges d'interférence, et ceci, quelque soit le type de la modulation (structurale, magnétique ou de densité de charge).

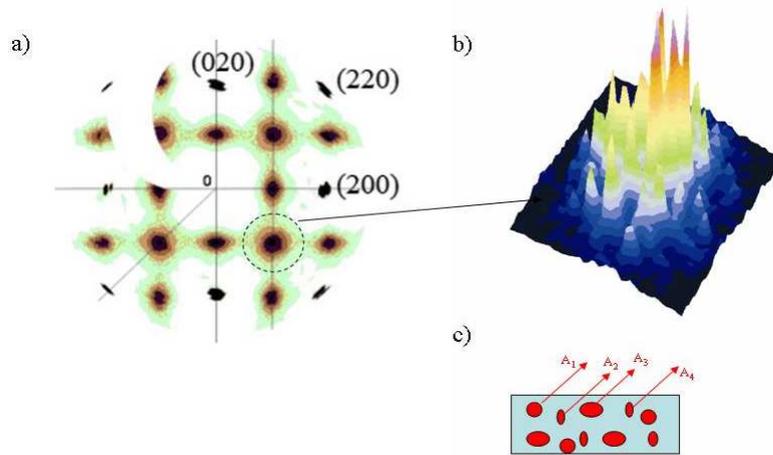


FIG. 2.14 – a) Diffusion diffuse dans l’alliage métallique Pt_4V à $T=1219K$ dans le plan (001) mesurée par diffusion de neutrons d’après [44]. Les profils continus de la diffusion diffuse s’opposent aux tavelures obtenues par diffraction cohérente. b) Exemple de la diffraction cohérente de la surstructure $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ de $AuAgZn_2$ dans la phase basse température (d’après F. Livet).

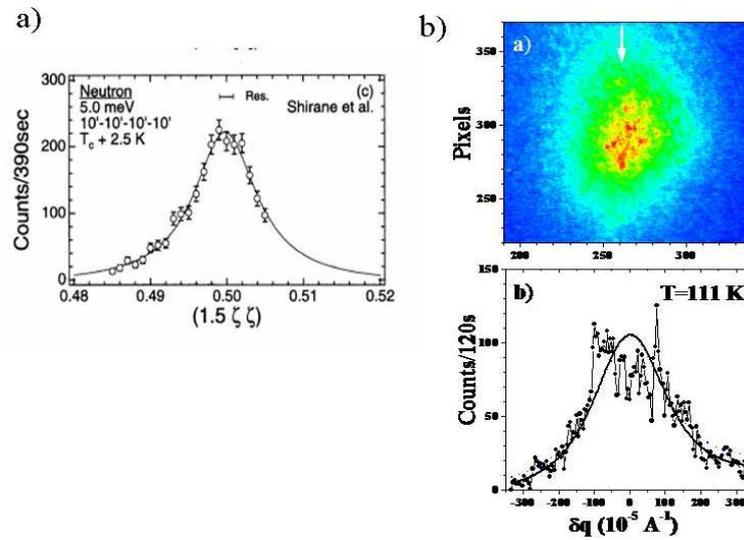


FIG. 2.15 – a) Profil de la composante large mesuré à la position $(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ dans $SrTiO_3$, au dessus la transition, par diffusion de neutrons (d’après [40]). b) même raie, mesurée 10K au dessus de T_c , par diffraction cohérente X (d’après [16]).

Cette constatation m'a amené à étudier trois défauts de phase différents : les dislocations atomiques dans le silicium, les dislocations d'une onde de densité de spin dans le chrome et les dislocations électroniques d'une onde de densité de charge dans le bronze bleu.

Par la suite, nous considérerons que le faisceau incident est monochromatique et l'équivalent d'une onde plane. Le calcul de l'intensité mesurée en diffraction cohérente se résume alors à calculer des transformées de Fourier sans moyenne spatiale.

2.2.1 Diffraction d'une chaîne contenant un ordre chimique

Afin de comprendre l'influence d'un défaut de phase sur la diffraction cohérente, prenons l'exemple d'une chaîne linéaire, de paramètre a , constituée de N sites, contenant deux espèces atomiques en nombre égal et considérons le cas ordonné où chaque atome s'entoure de l'autre espèce atomique (transitions ordre-désordre rencontrées dans de nombreux alliages métalliques à basse température, voir par exemple [43, 44]). Nous considérons dans cette partie une onde parfaitement plane et monochromatique (et donc cohérente en transverse et longitudinale). L'amplitude diffractée s'écrit alors comme une Transformée de Fourier, sans moyenne spatiale :

$$A(q) = \sum_n f_n e^{iqna} \quad (2.25)$$

Le facteur de structure f_n prend ici la valeur f_a ou f_b suivant que le site n est occupé par un atome du type a ou du type b . Soit, dans le cas d'une alternance sans faille des deux atomes (fig. 2.16), et en prenant autant d'atomes A que d'atomes B :

$$A(q) = (f_a + f_b e^{iqa}) \frac{1 - \exp(iqaN)}{1 - \exp(i2qa)} \quad (2.26)$$

L'intensité s'écrit :

$$I(q) = |A(q)|^2 = (f_a^2 + f_b^2 + 2f_a f_b \cos(qa))^2 \left(\frac{\sin[q\frac{a}{2}N]}{\sin[qa]} \right)^2 \quad (2.27)$$

On reconnaît alors (fig. 2.16) les raies fondamentales en $q = 2\pi/a$ associées au réseau hôte et les raies de surstructures en $q = \pi/a$ dont l'intensité maximale

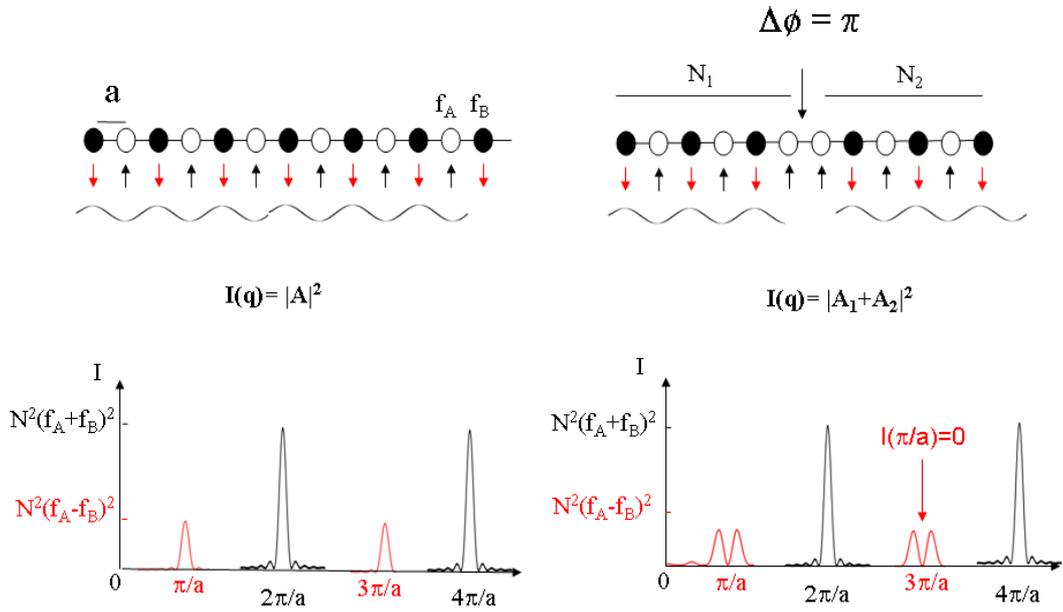


FIG. 2.16 – a) Profil de diffraction d'une chaîne parfaite contenant un ordre chimique et b) contenant un saut de phase de π au milieu de la chaîne.

est égale à $(f_a - f_b)^2$. Les largeurs respectives des raies satellites et des raies fondamentales sont égales, inversement proportionnelle à la taille de la chaîne ($2\pi/N$).

Si maintenant nous introduisons un défaut de phase de π sur cette chaîne, séparant la chaîne en deux parties, l'une constituée de N_1 atomes et l'autre de N_2 , l'amplitude diffractée s'écrit⁹ :

$$\begin{aligned}
 A(q) &= \frac{1 - \exp[iqaN_1]}{1 - \exp[2iqa]} (f_a + e^{iqa} f_b) + \\
 &+ \frac{1 - \exp[iqaN_2]}{1 - \exp[2iqa]} \exp[iqaN_1] (f_b + e^{iqa} f_a) \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

$$= A_1(q)F(q) + A_2(q)F^*(q)e^{iqN_1a}e^{iqa} \quad (2.29)$$

avec $F(q) = f_a + f_b e^{iqa}$. L'amplitude totale résulte alors d'une somme de deux amplitudes, l'une dépendante du nombre N_1 , l'autre de N_2 . La deuxième amplitude est translatée de aN_1 par rapport à la première et déphasée de π .

⁹ Ajouter un défaut de phase change la concentration. Pour respecter la concentration, je prends ici un nombre N pair d'atomes

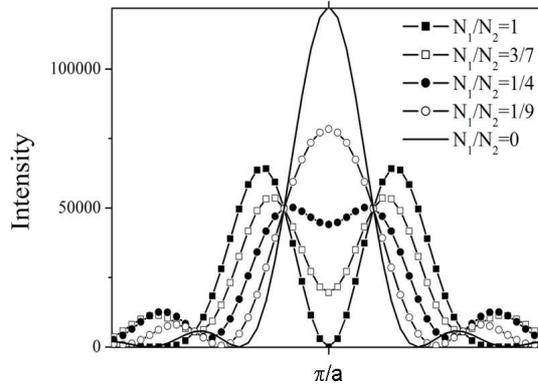


FIG. 2.17 – Profil de diffraction de la raie de surstructure en π/a en fonction de la position du saut de phase de π le long de la chaîne.

L'intensité totale peut donc s'écrire comme une somme de l'intensité issue des N_1 atomes, de l'intensité issue des N_2 atomes et d'un terme d'interférence :

$$I(q) = (I_1(q) + I_2(q))(f_a^2 + f_b^2 + 2f_a f_b \cos(qa)) \\ + 2\sqrt{I_1(q)}\sqrt{I_2(q)}(f_a^2 \cos(qa(\frac{N}{2} + 1)) + f_b^2 \cos(qa(\frac{N}{2} - 1)) + 2f_a f_b \cos(qa\frac{N}{2}))$$

avec $N = N_1 + N_2$ pair et

$$I_1(q) = |A_1(q)|^2 = \frac{\sin^2(\frac{qa}{2} N_1)}{\sin^2(qa)} \quad (2.30)$$

$$I_2(q) = |A_2(q)|^2 = \frac{\sin^2(\frac{qa}{2} N_2)}{\sin^2(qa)} \quad (2.31)$$

Si le déphasage se situe au milieu de la chaîne ($N_1 = N_2 = n$), nous obtenons :

$$I(q) = 2I(q)(f_a^2 + f_b^2 + 2f_a f_b \cos(qa)) + \\ + 2I(q)(f_a^2 \cos(qa(n + 1)) + f_b^2 \cos(qa(n - 1)) + 2f_a f_b \cos(qan))$$

Cette expression s'annule pour $q = \frac{\pi}{a}$. Alors que ce saut de phase ne change pas la raie fondamentale (le réseau hôte garde sa cohérence), il perturbe profondément la raie de surstructure. On constate qu'elle s'annule exactement à l'endroit même où cette raie est maximale sans défaut ($I(q/a) = 0$) (figures 2.16 et 2.17). Ceci s'explique par le fait que nous sommes deux amplitudes,

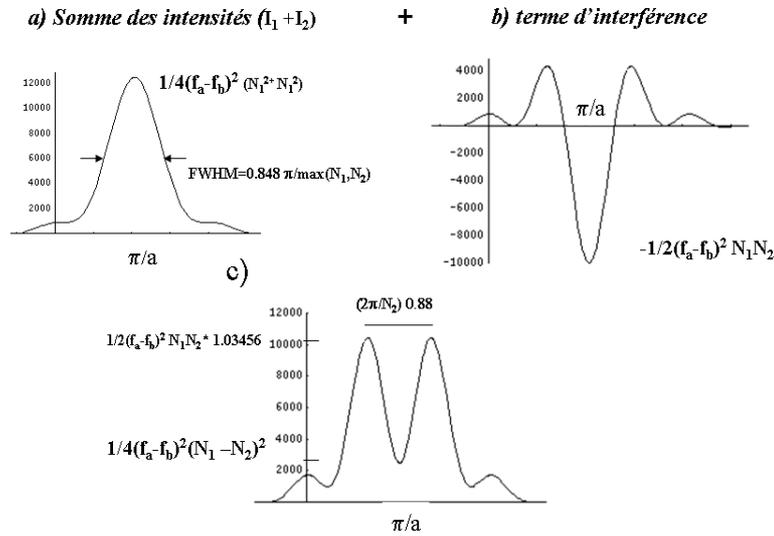


FIG. 2.18 – Profil de diffraction d’une chaîne contenant un défaut de phase de π séparant la chaîne en deux parties contenant N_1 et N_2 atomes. a) somme des intensités des deux domaines b) terme d’interférence entre les deux domaines et c) la somme des deux contributions.

l’une provenant de la partie droite et l’autre de la gauche de la chaîne. Lorsque le défaut de phase est placé au milieu de la chaîne et que le défaut introduit un déphasage de π , ces deux amplitudes sont en opposition de phase et l’intensité s’annule exactement en $q = \frac{\pi}{a}$.

On peut imaginer d’autres types de défauts de phase comme l’illustre la figure 2.19b) et c). Un défaut de phase de $\pi/4$ ou de $3\pi/4$ sur une modulation qui s’étend sur 4 paramètres de maille engendre des franges d’interférence qui ne sont plus symétriques. La présence de plusieurs défauts sur une même chaîne engendre aussi des figures de diffraction particulières. Le nombre de franges dans ce cas, est relié au nombre de défaut sur la chaîne (fig. 2.19a)).

Cette diffraction est assez atypique. Cette brusque variation de la phase de l’ordre chimique n’engendre aucun élargissement de raie. Les deux franges obtenues sur la figure 2.16 gardent la même largeur, proportionnelle à $2\pi/N$. C’est une remarque importante pour la suite et qui reste vraie à trois dimensions. D’un point de vue expérimental, dans le cas d’un système totalement ordonné et d’un échantillon plus grand que le faisceau, cette largeur est donnée par la taille du faisceau direct. Nous n’observons pas la diffraction de

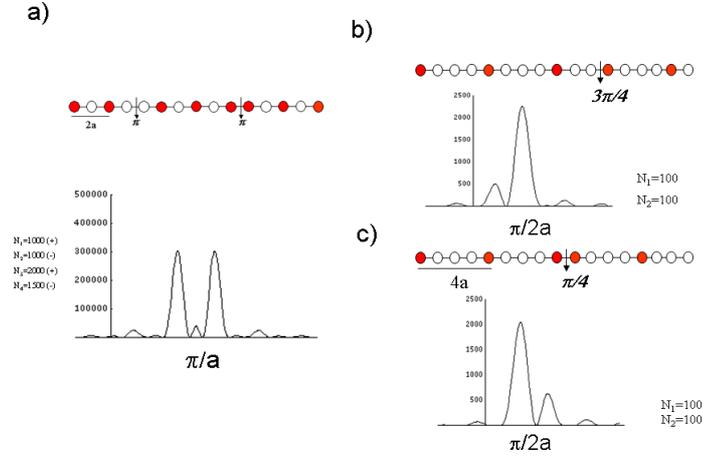


FIG. 2.19 – Profil de diffraction de la raie de surstructure à π/a en fonction du nombre et du type de défaut : a) deux sauts de phase de π , b) un saut de phase de $3\pi/4$ et c) de $\pi/4$.

la dislocation elle-même, mais l'interférence de deux domaines déphasés du fait de la présence de la dislocation. Cette remarque implique que la diffraction cohérente peut être sensible à la présence d'une seule dislocation dans le volume sondé.

2.2.2 Dislocation

La diffraction cohérente d'une dislocation à trois dimensions a des propriétés similaires au cas à une dimension traité précédemment[45]. Nous devons maintenant ajouter des constantes de force (k_x, k_y, k_z) dans les trois directions prenant en compte l'anisotropie du matériau. Pour une modulation continue du type :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} + \Phi(\vec{r})),$$

la théorie de l'élasticité (voir par exemple [45]) impose que la phase Φ vérifie l'équation différentielle :

$$K_x \left(\frac{d^2 \Phi}{d^2 x} \right) + K_y \left(\frac{d^2 \Phi}{d^2 y} \right) + K_z \left(\frac{d^2 \Phi}{d^2 z} \right) = 0,$$

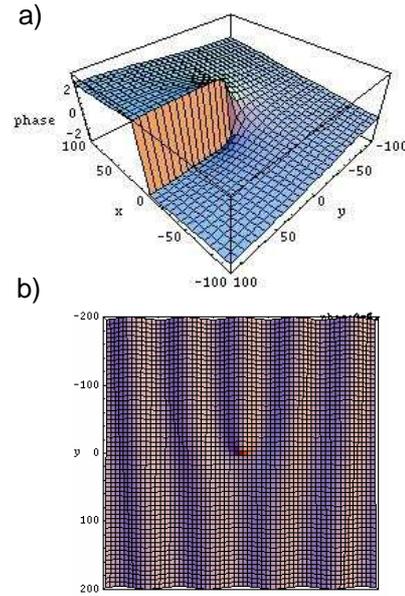


FIG. 2.20 – a) Comportement de la phase $\Phi(\vec{r})$ (correspondant à un saut de 2π suivant x (en $y=0$) et de π suivant y (en $x=0$)) qui engendre une dislocation coin représentée en b)

dont les solutions sont du type :

$$\Phi = \tan^{-1}\left(\sqrt{\frac{K_x}{K_y}} \frac{y}{x}\right)$$

Si le vecteur d'onde de la modulation est parallèle à l'axe x ($\vec{q} = q_0\vec{x}$), il s'agira d'une dislocation coin qui est représentée sur la figure 2.20. La figure 2.21 représente les figures de diffraction correspondantes en fonction du rapport des constantes de forces. Lorsque le coeur de la dislocation se situe au milieu du volume sondé, nous obtenons une intensité nulle en \vec{q} , similaire au cas à une dimension. Il est remarquable de constater que la figure est très sensible au rapport des constantes de force. L'intensité diffractée sera plus intense dans la direction où la courbure des plans est la plus prononcée, c'est à dire selon la direction où la constante de force est la plus faible. Les franges apparaîtront donc toujours dans les directions les plus molles du système. Dans le cas de l'onde de densité de charge dans le bronze bleu, nous verrons que les franges apparaissent toujours dans la direction transverse aux chaînes (voir figure 3.8).

En conclusion, la présence de défauts de phase dans la matière engendre des tavelures en diffraction cohérente. Cependant, il n'est pas aisé de remonter

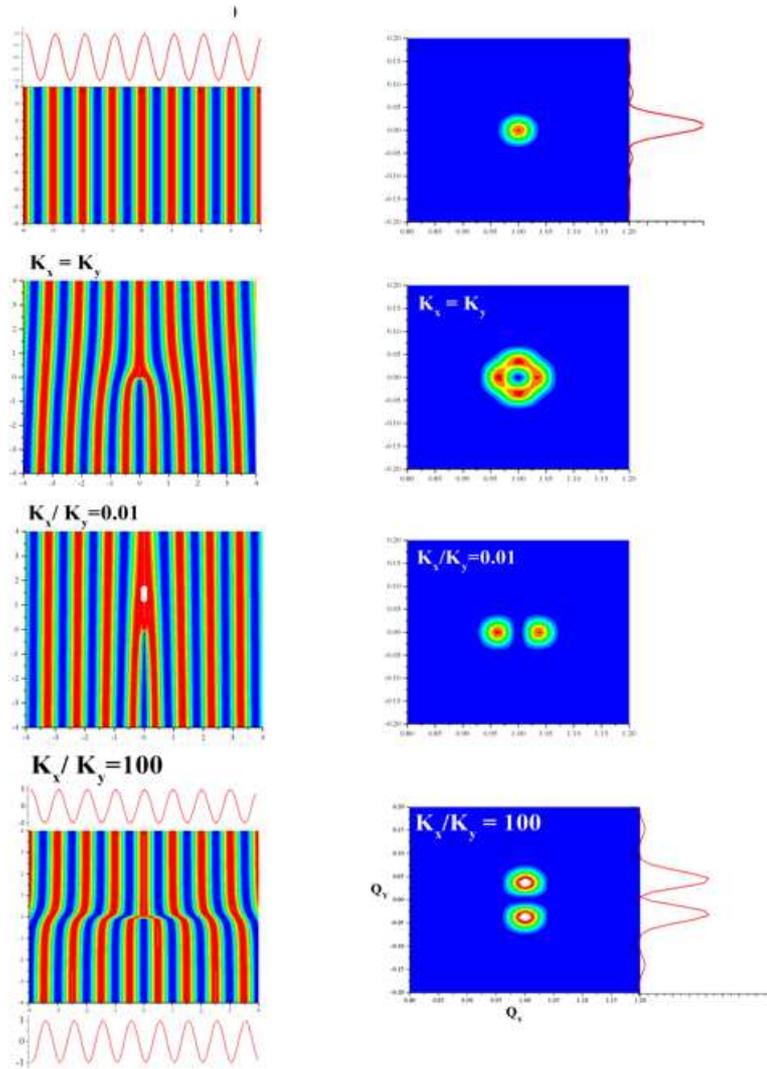


FIG. 2.21 – Diffraction cohérente d’une modulation unidimensionnelle ($\vec{q} = q_0\vec{x}$) contenant une dislocation coin, en fonction du rapport des constantes de force. Le profil de diffraction est particulièrement sensible à la courbure des plans autour du cœur de la relaxation.

aux caractéristiques de ces défauts à partir de tels clichés de diffraction. Les tavelures dépendent du nombre de défauts présents, du type de défaut (dislocation vis, coin et de l'orientation du cœur), mais aussi de leur position dans le volume sondé. Nous avons pu remonter à la phase de l'objet dans deux cas exposés dans le chapitre suivant (le cas du silicium et du bronze bleu). Ceci n'a été possible que grâce à la qualité cristalline remarquable de ces deux systèmes, contenant peu de défauts de phase.

2.3 Propagation d'un faisceau partiellement cohérent

Je décris dans ce chapitre la théorie de la propagation des longueurs de cohérence dans le cas général d'un faisceau partiellement cohérent. Si le faisceau est considéré de forme Gaussienne et si sa fonction d'autocorrélation est elle aussi Gaussienne¹⁰, nous obtenons des équations analytiques¹¹ qui permettent de mieux comprendre comment se propage un faisceau partiellement cohérent. Nous retrouverons les conclusions obtenues intuitivement dans le chapitre 2.1.1 dans le cas d'un faisceau complètement cohérent.

La propagation des longueurs de cohérence d'un faisceau partiellement cohérent s'obtient à partir de la fonction de corrélation mutuelle

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, z_0) = \langle \Psi(\vec{r}_1) \Psi^*(\vec{r}_2) \rangle$$

qui caractérise la corrélation entre deux points (\vec{r}_1, \vec{r}_2) situés dans un plan perpendiculaire à la propagation à la position z_0 [1]. Les crochets représentent une moyenne d'ensemble. L'intensité s'obtient en chaque point à partir de Γ :

$$I(\vec{r}) = \Gamma(\vec{r}, \vec{r}).$$

La valeur de la fonction de corrélation mutuelle $\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, z_1)$ à une distance plus éloignée z_1 se calcule à partir de sa valeur à la position z_0 dans l'ap-

¹⁰dans l'approximation de Shell.

¹¹Les calculs qui suivent peuvent paraître longs et fastidieux, mais n'ont rien de difficile dans le principe.

proximation de Huygens-Fresnel[1]¹²

$$\Gamma(\vec{r}_1, z_1, \vec{r}_2, z_2) = \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{l_1} \frac{1}{l_2} \iint \Gamma(\vec{r}'_1, z'_1, \vec{r}'_2, z'_2) \exp[-i\frac{2\pi}{\lambda}\Delta l] d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 \quad (2.32)$$

avec $l_1 = \|\vec{r}_1 - \vec{r}'_1\|$, $l_2 = \|\vec{r}_2 - \vec{r}'_2\|$. Nous pouvons travailler aussi bien dans le régime de Fresnel que dans celui de Fraunhofer. Dans le régime de Fraunhofer, cette différence de chemin optique s'écrit :

$$\Delta l = l_1 - l_2 \approx (\vec{r}_1 - \vec{r}'_1)^2/2z_1 - (\vec{r}_2 - \vec{r}'_2)^2/2z_2.$$

Nous pouvons traiter aussi bien la propagation de la cohérence transverse ($\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$ et $z_1 = z_2$) que la propagation de la cohérence longitudinale ($\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ et $z_1 \neq z_2$).

2.3.1 Propagation de la cohérence transverse

Considérons dans un premier temps la propagation de la cohérence transverse seule dans le régime de Fraunhofer (cas où $z_1 = z_2 = z$) :

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, z) = \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{l_1} \frac{1}{l_2} \iint \Gamma(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, z_0) e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}\Delta l} d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 \quad (2.33)$$

avec

$$\Delta l = \frac{1}{2z} [(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1)^2 - (\vec{r}_2 - \vec{r}'_2)^2],$$

ou encore :

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, z) \approx \frac{1}{\lambda^2 z^2} \iint \Gamma(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, z_0) e^{-\frac{i\pi}{\lambda z} [(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1)^2 - (\vec{r}_2 - \vec{r}'_2)^2]} d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 \quad (2.34)$$

¹²Plus précisément, le champ électromagnétique $V(\vec{r})$ vérifie l'équation d'Helmholtz $(\nabla^2 + k^2)V(\vec{r})$, dont les solutions sont du type $V(\vec{r}) = \eta(\vec{r}_1, z) \exp(ikz)$ où \vec{r}_1 représente un vecteur dans le plan transverse à la propagation. Dans l'approximation paraxiale (une fonction $\eta(\vec{r}, z)$ variant lentement avec z : $\delta^2\eta/\delta z^2 = 0$), nous obtenons pour le champ électromagnétique :

$$(\nabla_{\vec{r}_1}^2 + 2ik\frac{\delta}{\delta z})\eta(\vec{r}_1, z) = 0,$$

et pour la fonction de corrélation mutuelle Γ :

$$(\nabla_{\vec{r}_1}^2 - 2ik\frac{\delta}{\delta z_1})(\nabla_{\vec{r}_2}^2 + 2ik\frac{\delta}{\delta z_2})\Gamma(\vec{r}_1, z_1, \vec{r}_2, z_2) = 0$$

dont la solution générale est donnée par la relation 2.32.

Si nous utilisons le modèle Gaussien dans l'approximation de Schell[2], l'intensité totale peut se calculer analytiquement. La fonction de corrélation mutuelle s'écrit alors[9] :

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, z) = \sqrt{I(\vec{r}_1)}\sqrt{I(\vec{r}_2)}\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.35)$$

$$= \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(r_1^2 + r_2^2)\right] \exp\left[-\frac{1}{2\xi^2}(r_1 - r_2)^2\right] \quad (2.36)$$

Nous considérons donc ici que l'intensité du faisceau suit un profil Gaussien à la sortie des fentes :

$$I(\vec{r}) = \Gamma(\vec{r}, \vec{r}) = \exp\left[-\frac{r^2}{\sigma^2}\right],$$

dont la largeur totale à mi hauteur (FWHM) peut être comparée à l'ouverture de la fente a :

$$2\sigma\sqrt{Ln2} \equiv a. \quad (2.37)$$

La fonction $\mu(x, y)$ (Eq.2.35), appelée degré de cohérence spectrale, caractérise la cohérence du faisceau sous la forme d'une fonction Gaussienne qui ne dépend que de la différence $(x - y)$ et de la longueur de cohérence transverse ξ . Le degré de cohérence spectral $\mu(x, y)$ vaudra 1 si le faisceau est parfaitement cohérent et $\delta(x - y)$ si le faisceau est parfaitement incohérent.

Pour simplifier l'écriture, nous ne considérons que le cas à deux dimensions. La valeur de $\Gamma(x_1, x_2, z)$ pour deux points (x_1, x_2) situés sur la ligne perpendiculaire à la direction z peut être déterminée à partir des eq.2.35 et eq.2.34.

$$\begin{aligned} \Gamma(x_1, x_2, z) = & \frac{1}{\lambda^2 z^2} \iint \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(x_1'^2 + x_2'^2)\right] \exp\left[-\frac{1}{\xi^2}(x_1' - x_2')^2\right] \\ & \times \exp\left[-\frac{i\pi}{\lambda z}[(x_1 - x_1')^2 - (x_2 - x_2')^2]\right] dx_1' dx_2' \quad (2.38) \end{aligned}$$

La résolution de cette double intégrale s'exprime comme :

$$\Gamma(x_1, x_2, z) \propto \exp\left[-\frac{(x_1^2 + x_2^2)}{2\sigma^2(z)}\right] \exp\left[-\frac{(x_1 - x_2)^2}{2\xi^2(z)}\right] \exp\left[i\frac{(x_1^2 - x_2^2)}{2R(z)}\right] \quad (2.39)$$

Nous obtenons alors l'évolution de la taille du faisceau $\sigma(z)$ en fonction de z ¹³ :

$$\sigma^2(z) = \sigma^2 + \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{\xi^2 + 2\sigma^2}{\sigma^2\xi^2}\right) \quad (2.41)$$

$$\sigma^2(z) = \sigma^2 + \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right)^2 \gamma^{-2} \quad (2.42)$$

$$\text{avec } \frac{1}{\gamma^2} = \frac{1}{\sigma^2} + \frac{2}{\xi^2}, \quad (2.43)$$

et l'évolution de la longueur de cohérence transverse $\xi(z)$:

$$\xi^2(z) = \xi^2 + \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{\xi^2 + 2\sigma^2}{\sigma^4}\right) \quad (2.44)$$

Cette dernière équation qui régit l'évolution de ξ est intéressante. Nous constatons que même si la source est complètement incohérente ($\xi = 0$), le faisceau ne l'est plus à la position $z \neq 0$: $\xi(z) = \left(\frac{z\lambda}{\pi}\right) \left(\frac{1}{\sigma}\right)$. Nous pouvons donc obtenir un faisceau cohérent à partir d'une source complètement incohérente.

Dans le cas d'une source complètement cohérente ($\xi = \sigma$),

$$\sigma(z) = \xi(z) = \sqrt{\sigma^2 + \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{3}{\sigma^2}\right)}$$

soit

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \xi(z) = \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right) \left(\frac{\sqrt{3}}{\sigma}\right)$$

nous obtenons un comportement similaire à celui obtenu intuitivement dans le chapitre II (Eq. 2.11). Les différences sont discutées dans la partie suivante.

¹³ $R(z)$ correspond au diamètre du faisceau :

$$\begin{aligned} R(z) &= \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right) \left[1 + \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right)^{-2} \frac{\xi^2\sigma^4}{\xi^2 + 2\sigma^2} \right] \\ R(z) &= \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right) \frac{\sigma^2(z)}{\sigma(z)^2 - \sigma^2} \\ R(z) &= \left(\frac{z\lambda}{2\pi}\right) \frac{\xi^2(z)}{\xi(z)^2 - \xi^2} \end{aligned} \quad (2.40)$$

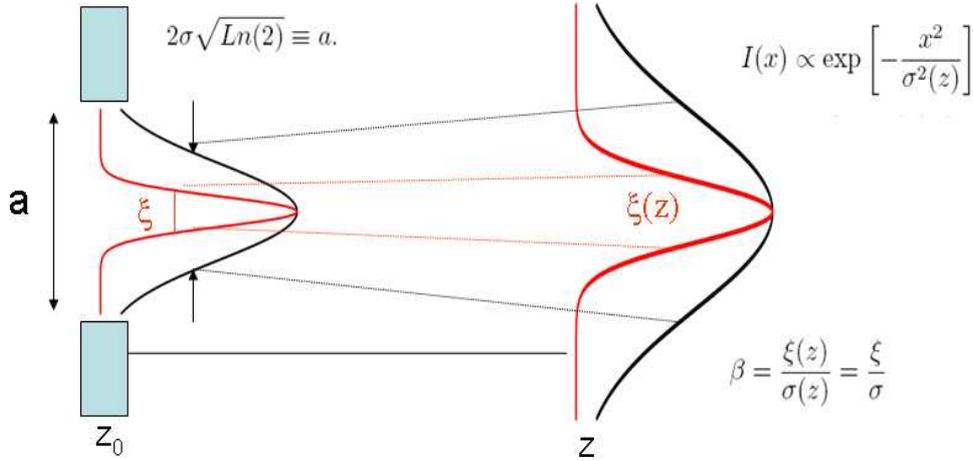


FIG. 2.22 – Propagation de la cohérence partielle dans le modèle Gaussien. Le degré de cohérence reste constant lors de la propagation.

Le plus remarquable, c'est que la taille du faisceau $\sigma(z)$ et la longueur de cohérence $\xi(z)$ croissent de façon similaire (eq. 2.41 et 2.44) et que le rapport

$$\frac{\xi^2(z) - \xi^2}{\sigma^2(z) - \sigma^2} = \frac{\xi^2}{\sigma^2} \quad (2.45)$$

ou

$$\beta = \frac{\xi(z)}{\sigma(z)} = \frac{\xi}{\sigma}, \quad (2.46)$$

reste toujours constant au cours de la propagation. Ce rapport β est appelé le degré de cohérence du faisceau[22].

Il est semble alors facile d'obtenir un faisceau cohérent x à partir de sources qui le sont peu. Il suffit de laisser se propager le plus longtemps possible la longueur de cohérence transverse ξ et de limiter la taille du faisceau σ pour obtenir un degré de cohérence β raisonnable.

2.3.2 Validité du modèle Gaussien

Le modèle Gaussien permet d'obtenir une expression analytique de la propagation de la longueur de cohérence transverse. Il comporte cependant certaines approximations. Ses résultats sont ici comparés à ceux (exactes) de la diffraction d'une fente, obtenus par simulation numérique dans le chapitre

2.1.1. En premier lieu, le faisceau reste de forme Gaussienne tout au long de la propagation puisque :

$$I(x, z) \propto \exp \left[-\frac{x^2}{\sigma^2(z)} \right] \quad (\forall z) \quad (2.47)$$

Il ne peut donc pas décrire le domaine de Fresnel (voir figure 2.3).

Dans le régime de Fraunhofer, pour une distance z suffisamment grande, le comportement du faisceau est correct. Il surestime toutefois la taille réelle du faisceau. En effet, dans le cas cohérent ($\xi = \sigma$), nous obtenons d'après (2.41) :

$$\sigma^2(z) = \sigma^2 + \left(\frac{z\lambda}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{3}{\sigma^2} \right). \quad (2.48)$$

Soit, dans le régime de Fraunhofer et lorsque la taille du faisceau devient grande par rapport à l'ouverture de la fente :

$$\sigma(z) \approx \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(\frac{z\lambda}{\sigma} \right), \quad (2.49)$$

C'est à dire, une largeur à mi-hauteur d'après la relation (2.37) :

$$a(z) = \frac{2\sqrt{3}Ln(2)}{\pi} \left(\frac{z\lambda}{a} \right) = 0.764 \left(\frac{z\lambda}{a} \right). \quad (2.50)$$

Cette expression reste identique dans sa forme à celle obtenue plus précisément par résolution de l'intégrale de Kirchhoff dans le régime de Fraunhofer :

$$\sigma(z) = 0.88 \left(\frac{z\lambda}{a} \right)$$

d'après les éq. 2.1 et 2.5. Cependant, dans le cas d'un faisceau complètement cohérent, le modèle Gaussien sous-estime la taille du faisceau de 15%.

L'approximation du faisceau Gaussien permet d'obtenir des expressions analytiques et de comprendre, dans les grandes lignes, les propriétés de cohérence d'un faisceau. Dans le domaine des x , cette approximation pose toutefois un problème, car nos échantillons sont systématiquement placés dans le régime de Fresnel, là où cette approche est la plus approximative. La forme

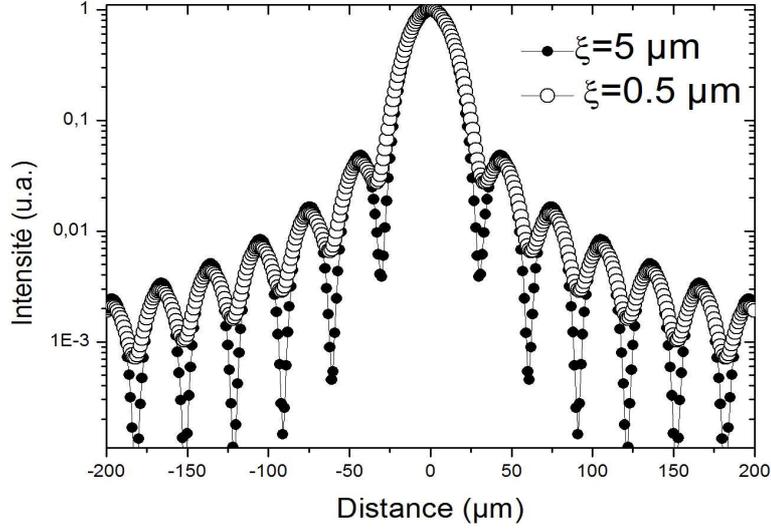


FIG. 2.23 – Diffraction d’une fente rectangulaire suivant le degré de cohérence transverse du faisceau à partir de l’Eq.2.51 avec $\lambda = 1.5\text{\AA}$, distance fente-échantillon=2m, ouverture de la fente= $10\mu\text{m}$.

gaussienne du faisceau quelle que soit la valeur de z (équation 2.47), est très éloignée de la réalité dans le régime de Fresnel (voir figure 2.4).

Une autre limitation de ce modèle concerne l’effet de coupure : la coupure du front d’onde ne se fait pas au maximum d’intensité ce qui a quelques incidences sur les franges d’interférences.

Une analyse plus réaliste consiste à prendre une fonction de transmission non plus Gaussienne mais rectangulaire correspondant à l’ouverture de la fente. La fonction de corrélation mutuelle à proximité d’une fente de largeur a s’écrit alors :

$$\Gamma(x_1, x_2, z_0 + \epsilon) = I_0 \text{Rect}\left(\frac{x_1}{a}\right) \text{Rect}\left(\frac{x_2}{a}\right) \mu(x_1 - x_2) \quad (2.51)$$

où la fonction de transmission Rect est une fonction rectangulaire qui est nulle partout sauf entre $[-a/2, a/2]$ où elle vaut 1. Dans le cas où la source est parfaitement cohérente, $\mu(x_1 - x_2) = 1$, on retrouve l’équation de Kirchhoff (eq.2.1) :

$$\begin{aligned} I(x, z) &= \frac{1}{\lambda^2 z^2} \iint \text{Rect}\left(\frac{x_1}{a}\right) \text{Rect}\left(\frac{x_2}{a}\right) \exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda}\Delta l\right] dx_1 dx_2 \quad (2.52) \\ &= \varphi(x)\varphi(x)^* \end{aligned}$$

avec

$$\varphi(x) = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \exp[-i\frac{2\pi}{\lambda}l]dx \quad (2.53)$$

Dans le cas parfaitement incohérent $\mu(x_a - x_b) = \delta(x_a - x_b)$, la fonction $\Gamma(x_1, x_2, z)$ au point z après la fente vaut, à partir de l'intégrale (2.32)[11] :

$$\Gamma(x, y, z) = \frac{I_0}{\lambda z} \iint e^{-\frac{i\pi}{\lambda z}[(x-x_1)^2 - (y-x_2)^2]} \text{Rect}\left(\frac{x_1}{a}\right) dx_1 \quad (2.54)$$

$$= \frac{I_0 a}{\lambda z} \text{sinc}\left[\frac{a(x-y)}{\lambda z}\right] e^{i\frac{\pi}{\lambda z}(x^2 - y^2)} \quad (2.55)$$

La résolution analytique n'est malheureusement possible que pour ces deux cas limites.

2.3.3 Propagation de la cohérence transverse en diffraction.

Reprenons le calcul précédent appliqué cette fois-ci à la diffraction d'un échantillon, en considérant toujours l'approximation du faisceau Gaussien (voir équation 2.35) :

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, z = 0) = \Psi(\vec{r}_1)\Psi^*(\vec{r}_2)g(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (2.56)$$

$$= \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(r_1^2 - r_2^2)\right] \exp\left[-\frac{1}{\xi^2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2\right] \quad (2.57)$$

Prenons maintenant en compte le fait que la source n'est pas parfaitement monochromatique en rajoutant une dépendance temporelle sous la forme d'une exponentielle décroissante¹⁴ :

$$\Gamma(\vec{s}, \vec{s}', \tau) \propto \Psi(\vec{s})\Psi^*(\vec{s}')g(\vec{s} - \vec{s}')F(\tau)$$

avec

$$F(\tau) = \exp[-\tau/\tau_l].$$

et $\tau_l = \xi_l/c$ où ξ_l est la longueur de cohérence longitudinale. L'amplitude

¹⁴la plupart des expériences qui seront décrites par la suite ont été réalisées à 8keV en utilisant un double monochromateur de silicium. Dans ces conditions, la monochromaticité du faisceau est définie par $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 10^{-4}$

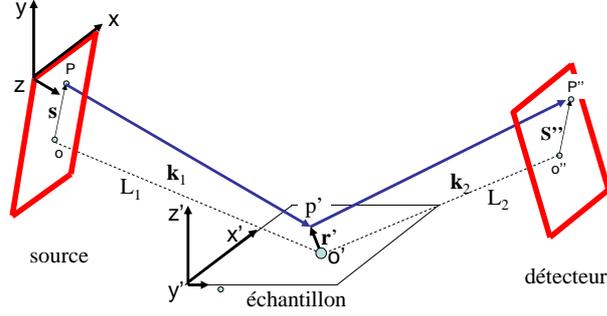


FIG. 2.24 – Géométrie de la diffraction.

diffractée à l'instant t (voir figure 2.24), par une onde du type $U(\vec{s}, t) = A(\vec{s}, t) \exp(-i\omega t)$ provenant d'une source S , dans un élément de surface d'un détecteur défini par \vec{u} , par un élément de volume $d\vec{r}$ d'un échantillon de densité électronique $\rho(\vec{r})$ s'écrit alors¹⁵[3, 20, 21, 23] :

$$V(\vec{u}, t) = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{i}{\lambda} \rho(\vec{r}) d\vec{r} A[\vec{s}, t - \delta t] \frac{1}{pp'} \frac{1}{p'p''} \exp[-i\omega(t - \delta t)] d\vec{s} \quad (2.58)$$

avec

$$\delta t = \frac{pp' + p'p''}{c}$$

L'intensité totale obtenue au temps t par élément de surface du détecteur est alors le module au carré de cette amplitude :

$$I_t(\vec{Q}) = \langle |V(\vec{u}, t)|^2 \rangle = \Gamma(\vec{u}, \vec{u}, 0)$$

avec

$$\Gamma(\vec{u}, \vec{u}', \tau) = \langle V(\vec{u}, t) V^*(\vec{u}', t + \tau) \rangle.$$

Cette expression¹⁶ résulte d'une moyenne sur le temps.

La fonction de cohérence mutuelle entre deux points \vec{u} et \vec{u}' du détecteur, s'écrit[6] :

$$\Gamma(\vec{u}, \vec{u}', \tau) = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{\lambda^2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \times \quad (2.59)$$

¹⁵Nous considérons ici que la polarisation du faisceau est normale au plan de diffraction de la figure 2.24, c'est à dire que le préfacteur $\cos(2\alpha)=1$.

¹⁶la notation $\langle f(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T f(t) dt$, définit une moyenne temporelle, avec $T \gg 1/\omega$.

$$\begin{aligned} & \times \iint d\vec{s}d\vec{s}' \langle A[\vec{s}, t - \delta t] A^*[\vec{s}', t + \tau - \delta t'] \rangle \\ & \times \exp \{i\omega(\delta t - \delta t')\} \exp(i\omega\tau) \times \frac{1}{pp'} \frac{1}{p'p''} \frac{1}{qq'} \frac{1}{q'q''} \end{aligned}$$

avec

$$\delta t' = \frac{qq' + q'q''}{c}.$$

La densité électronique à la position \vec{r} est représentée par $\rho(\vec{r})$. Si nous posons (voir figure 2.24) :

$$\frac{1}{p'p''} \frac{1}{qq'} \frac{1}{q'q''} \approx \frac{1}{l_1^2} \frac{1}{l_2^2}$$

et

$$\Gamma(\vec{s}, \vec{s}', \tau + \delta t - \delta t') = \langle A[\vec{s}, t - \delta t] A^*[\vec{s}', t + \tau - \delta t'] \rangle,$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{u}, \vec{u}', \tau) &= \frac{1}{l_1^2} \frac{1}{l_2^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{\lambda^2} \iint d\vec{r}d\vec{r}' \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \quad (2.60) \\ &\times \iint d\vec{s}d\vec{s}' \Gamma(\vec{s}, \vec{s}', \tau + \delta t - \delta t') \exp \{i\omega(\delta t - \delta t')\} \exp(i\omega\tau) \end{aligned}$$

La différence de chemin optique Δl entre les chemins $pp'p''$ et $qq'q''$ (fig. 2.24) s'écrit, dans la limite où l_1 et l_2 sont grands devant Δl :

$$\begin{aligned} \Delta l &= pp' + p'p'' - (qq' + q'q'') \quad (2.61) \\ \Delta l &= \vec{q} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}) \\ &+ \frac{1}{2l_1} [(\vec{r} - \vec{s})^2 - (\vec{r}' - \vec{s}')^2] + (\vec{r}' \cdot \vec{k}_1)^2 - (\vec{r} \cdot \vec{k}_1)^2 \\ &+ \frac{1}{2l_2} [(\vec{r} - \vec{u})^2 - (\vec{r}' - \vec{u}')^2] + (\vec{r}' \cdot \vec{k}_2)^2 - (\vec{r} \cdot \vec{k}_2)^2 \end{aligned}$$

en posant $\vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ comme le vecteur d'onde unitaire de diffraction et $\vec{Q} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{q}$.

En utilisant l'expression (2.56), nous obtenons finalement :

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{u}, \vec{u}', \tau) &= \frac{1}{l_1^2} \frac{1}{l_2^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{\lambda^2} \iint d\vec{r}d\vec{r}' \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \quad (2.62) \\ &\iint d\vec{s}d\vec{s}' \Psi(\vec{s}) \Psi^*(\vec{s}') g(\vec{s} - \vec{s}') F(\tau + \Delta l/c) \exp(i\frac{2\pi}{\lambda} \Delta l) \exp(i\omega\tau) \end{aligned}$$

Nous pouvons tirer de cette expression (un peu lourde) plusieurs enseignements. Revenons au calcul de $\Gamma(\vec{u}, \vec{u}, 0)$ afin de remonter à $I(\vec{Q})$:

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{u}, \vec{u}, 0) &\propto \iint d\vec{r}d\vec{r}' \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') & (2.63) \\ &\times \iint d\vec{s}d\vec{s}' \Psi(\vec{s})\Psi^*(\vec{s}')g(\vec{s} - \vec{s}')F(\Delta l/c) \exp(i\frac{2\pi}{\lambda}\Delta l) \end{aligned}$$

avec

$$F(\Delta l/c) = \exp(-\tau/\tau_l) = \exp(-\Delta l/\xi_l) = \exp\left(-\frac{\vec{q} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})}{\xi_l}\right) \quad (2.64)$$

On reconnaît bien dans cette expression le facteur de structure habituel $S(\vec{Q})$. Si nous ne prenons en compte que le premier ordre de l'expression 2.61 ($\Delta l = \vec{q} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})$) et si nous considérons la source ponctuelle :

$$\Gamma(\vec{u}, \vec{u}, 0) = S(\vec{Q}) \propto \iint d\vec{r}d\vec{r}' \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})) \quad (2.65)$$

Chapitre 3

Trois études : fluctuations, défauts ponctuels et mise en ordre

3.1 Fluctuations à l'approche d'une transition de phase : la transition displacive de SrTiO₃

La transition de phase du titanate de strontium SrTiO₃ fait peut-être partie des transitions de phase les plus étudiées par diffraction en matière condensée depuis plus de 50 ans. Ce composé est l'archétype d'une transition dite *displacive* (qui s'oppose aux transitions du type ordre-désordre). L'histoire de l'étude de ce composé est passionnante. Elle se résume en une succession d'allers-retours très fructueuse entre la théorie et l'expérience.

Cette transition se produit en dessous d'une température critique (T_c) comprise entre 100 et 105K suivant les échantillons. Elle consiste en une modification structurale caractérisée par une rotation des octaèdres d'oxygène (fig. 3.1). Dans les années 1960, Cochran et Anderson avancent l'idée selon laquelle l'instabilité structurale d'une telle transition est pilotée par l'amollissement d'un mode de vibration du réseau, un phonon ayant la bonne symétrie. Les déplacements atomiques de la phase basse température correspondent au champ de déplacement associé à un phonon de la phase haute température. Cette hypothèse a été très vite confirmée par de superbes expériences de diffusion inélastique de neutrons [34], capables de suivre précisément le ralentissement de ces vibrations, quelques degrés au-dessus de la transition. Dans SrTiO₃, par exemple, c'est un mode optique qui s'amollit en bord de zone de Brillouin à l'approche de la transition, à l'endroit où apparaît la

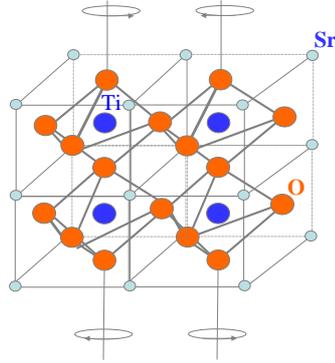


FIG. 3.1 – Transition antiferrodistorsive de SrTiO_3 : en dessous de 100 K les octaèdres d’oxygène entourant chaque atome de titane subissent une rotation de petite amplitude.

surstructure de la phase basse température. Dans l’approche de Cochran, les défauts ne jouent aucun rôle. Or il se trouve que ces transitions de phase displacives sont très sensibles aux défauts. Les expérimentateurs ont observé deux contributions bien distinctes.

Dix ans plus tard, des mesures de diffusion de neutrons (Riste 1971)[33] ont révélé l’apparition d’une contribution intense, appelée *pic central*, déjà bien visible 15 degrés au-dessus de la transition et dont la contribution diverge en approchant T_c . L’origine de cette contribution a été beaucoup discutée. Elle provient du volume de l’échantillon et est de faible énergie. Sans pouvoir mesurer son énergie, les mesures de neutrons fixaient une limite haute à quelques μeV [35].

15 ans plus tard, toujours dans SrTiO_3 , des mesures de diffraction x ont observé l’apparition d’une *seconde longueur* dans la même gamme de température [38], qui s’est avérée bien différente de la contribution du pic central mesurée en neutrons : cette contribution intense, de forme Lorentzienne au carré, s’est avérée provenir de la *peau* de l’échantillon [39] (de $10\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ suivant les échantillons), sans relation directe avec le pic central, qui provenait lui du volume. Il est maintenant bien établi que l’origine de la seconde longueur provient de contraintes locales dues à la présence de dislocations, toujours plus nombreuses dans la peau de l’échantillon[36, 37, 39]. Ces deux contributions, le pic central et la seconde longueur, ont été observées pour la première fois dans SrTiO_3 , et sont caractéristiques de bien d’autres transitions. Précédemment, le pic central n’était observé qu’en neutrons, la seconde

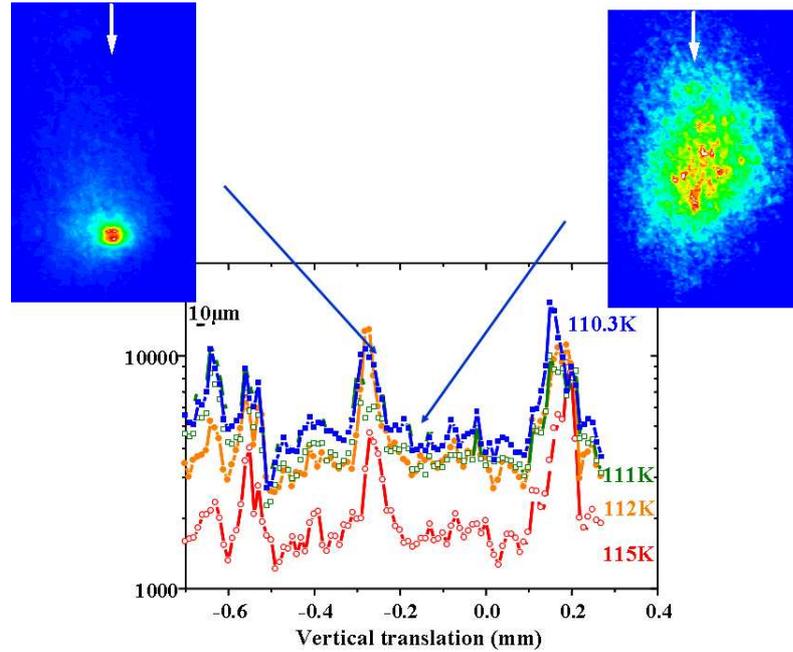


FIG. 3.2 – Le profil correspond à l’intensité intégrée sur la CCD du satellite $(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ en fonction de la position du faisceau le long de l’échantillon avec un pas de $10\mu m$ qui correspond à la taille du faisceau ($T=T_c+10$ K) (ces variations ne dépendent pas de l’angle θ). Les maxima d’intensité correspondent à un pic étroit et intense, signature de la seconde longueur. $50\mu m$ plus loin, la contribution de la seconde longueur n’est plus présente. Seule la contribution de la composante large est visible. Elle comporte des tavelures.

longueur qu’en rayons x.

Profitant de la taille réduite de notre faisceau ($10\mu m \times 10\mu m$), nous avons pu séparer une composante large d’une composante étroite (fig. 3.2). Suivant la position de notre micro-faisceau, nous observons soit une composante large seule, soit cette même composante large qui se superpose à une composante étroite, bien plus intense. La composante large contient les deux contributions provenant du volume de l’échantillon : l’amollissement de phonons et la contribution du pic central. La composante étroite quant à elle, est la signature de la seconde longueur provenant de la peau de l’échantillon.

Cette dernière semble être liée à des micro-domaines, déjà bien ordonnés¹ 10 degrés au-dessus de la température critique et statiques à l’échelle de la minute. Ces domaines de taille micrométrique se situent proches de zones très perturbées, ce qui semble confirmer que leur existence est liée aux contraintes

¹Le paramètre d’ordre de la transition correspond ici à l’amplitude de rotation des octaèdres d’oxygènes.

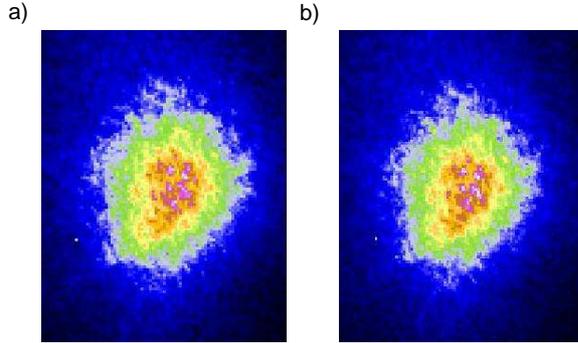


FIG. 3.3 – Tavelure obtenue sur le satellite $(\frac{3}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ de SrTiO_3 , sur la composante large uniquement à $T=T_c+10$ K. La figure a) correspond à un temps d'accumulation de 200 secondes et la figure b) à un temps d'accumulation sur les 200s suivantes. La similitude des tavelures en fonction du temps semble indiquer que la composante du pic central est statique sur plusieurs minutes.

à longue distance générées par des défauts de structure comme par exemple des dislocations.

D'autres zones de l'échantillon ne présentent quant à elles que la seule composante large, sans la contribution de la seconde longueur. Elles laissent apparaître des tavelures statiques sur plusieurs minutes (fig. 3.3). Ces tavelures ne pouvant pas provenir de la contribution de l'amollissement de phonons (même mou, la contribution du phonon donnerait un profil continu compte tenu que de le temps d'acquisition pour une image est bien supérieur au temps caractéristiques de ces phonons), elles sont la signature de la contribution du pic central. Ces tavelures correspondent à des nano-objets ordonnés, statiques à l'échelle de la minute, dont l'origine est sans doute liée à la présence de défauts ponctuels de volume, comme par exemple des lacunes ou des interstitiels.

Pour plus de détails (voir article à la fin de ce manuscrit) :

SrTiO₃ displacive transition revisited via coherent X-ray diffraction

S. Ravy, D. Le Bolloc'h, R. Currat, A. Fluerasu, C. Mocuta and B. Dkhil, Phys. Rev. Lett. **98**, 105501 (2007).

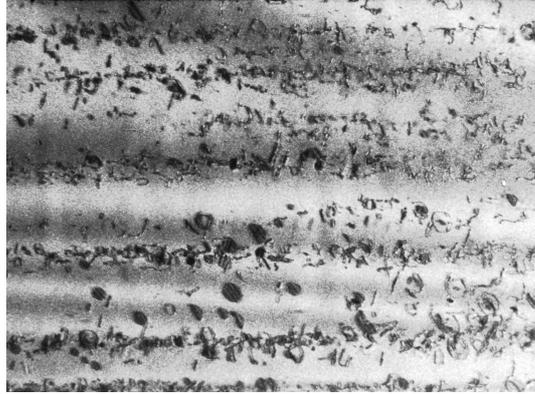


FIG. 3.4 – Images de topographie de la raie (111) obtenue par transmission sur la ligne ID19 de l’ESRF [42]. Après traitement thermique, le monocristal stabilise des boucles de Frank dans la direction (111) d’un diamètre d’environ $100\mu m$. Les orientations équivalentes sont visibles.

3.2 Etude de défauts de phase localisés en volume

Dans le chapitre 2.2, nous avons montré combien la diffraction cohérente est sensible aux défauts de phase de la matière et ceci quelque soit la nature de la modulation (atomique, magnétique ou de densité de charge). C’est cette constatation qui m’a amenée à étudier les trois sujets suivants. Dans un premier temps, nous présentons d’abord les premiers clichés de diffraction cohérente obtenus sur un cristal parfait de silicium contenant des boucles de dislocation[41]. Nous présenterons ensuite l’observation d’une dislocation d’une onde de densité de charge et d’une onde de densité de spin.

3.2.1 Une boucle de dislocation dans le Si

Il s’agit de l’étude d’un cristal de Si ne contenant que quelques boucles de dislocation. Il s’agit plus précisément de boucles de Frank orientées dans la direction $\langle 111 \rangle$ (et directions équivalentes), de diamètre d’environ $100\mu m$, qui sont très bien observées par des expériences de topographie (voir fig. 3.4). Nous avons étudié ce cristal dans des conditions de cohérence[41], en fermant les fentes à $5\mu m$ à $8keV$ en horizontal et en vertical (la configuration est représentée sur la figure 3.5). Du fait de la petite ouverture des fentes, l’échantillon se trouve au début du régime de Fraunhofer, soumis à

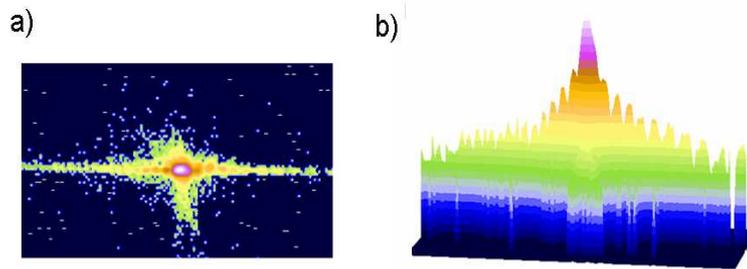


FIG. 3.6 – a) Cliché de diffraction de la raie (111) du silicium. Les franges issues de la diffraction de la fente d'entrée sont visibles dans la direction horizontale, mais ont disparues dans la direction verticale b) Profil le long de la direction horizontale. La disparition des franges verticales est due à la divergence du faisceau incident qui est supérieure à la largeur de Darwin du silicium.

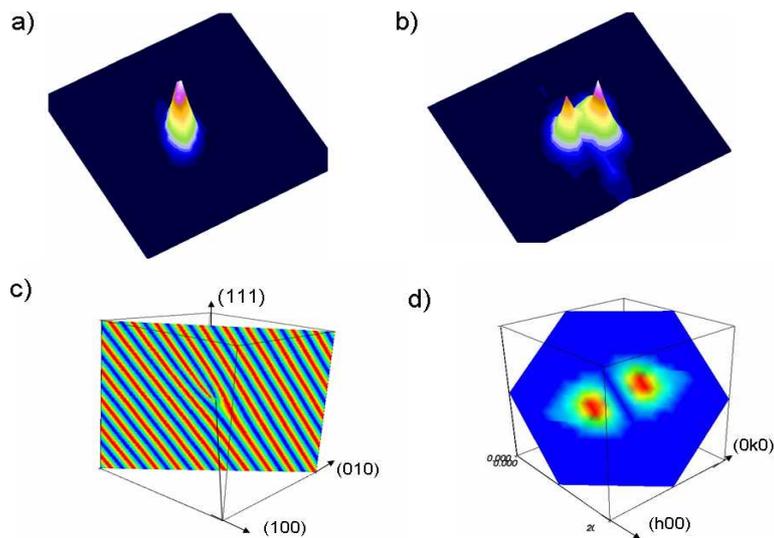


FIG. 3.7 – a) Cliché de diffraction de la raie (111) obtenue dans des conditions de cohérence (ligne D2AM à l'ESRF, pose fixe obtenue au maximum d'intensité). b) Même raie obtenue dans les mêmes conditions, à un autre endroit de l'échantillon. Nous observons un dédoublement de la raie. c) Simulations de la présence d'une dislocation correspondant à l'introduction d'un plan supplémentaire dans le plan (111). d) Diffraction simulée correspondante avec dédoublement de la raie, en accord avec la mesure expérimentale.

3.2.2 Une dislocation électronique d'une onde de densité de charge

La présence d'une dislocation du réseau atomique engendre une figure de diffraction cohérente bien particulière. Une dislocation d'une Onde de Densité de Charge (ODC)[46] devrait, de façon identique, engendrer une figure de diffraction particulière. Cet effet est cependant bien plus difficile à observer, principalement parce que la raie satellite associée à l'onde est environ 1000 fois moins intense qu'une raie de Bragg fondamentale.

En 1979, Lee et Rice [48] ont été les premiers à étudier la présence de défauts topologiques dans un cristal électronique : il ne s'agissait pas là de défauts d'un réseau d'atomes que l'on observe couramment, mais de défauts topologiques d'un ordre électronique. Plus tard, Gor'kov [49] et Ong and Maki [50] ont évoqué le rôle fondamental de la dynamique de ces défauts topologiques dans le glissement d'une onde de densité de charge. En effet, le glissement d'une l'onde de densité de charge sous l'effet d'un courant extérieur est un processus non conservatif et des montées de dislocations permettraient de former de nouveaux fronts d'onde et de convertir des électrons normaux en électrons condensés. La stabilité de ces dislocations chargées a aussi été étudiée par Friedel et Feinberg [51]. Aucune preuve expérimentale directe de la présence de ces dislocations n'existait jusqu'à présent. Seules des expériences de diffraction à haute résolution, mesurant une variation de la longueur d'onde de l'ODC proche des contacts, sont compatibles avec ce scénario[52, 53].

Tout défaut topologique se caractérise par un saut de phase de l'onde, qui devrait être mesurable par diffraction, si la source est cohérente. Nous avons donc entrepris des expériences de diffraction cohérente x à l'ESRF sur le bronze bleu[47], composé modèle présentant une onde de densité de charge (fig. 3.9). Par diffraction cohérente X , nous observons des profils de diffraction originaux des raies satellites associées à l'ODC. La figure 3.8 montre un exemple de cliché de diffraction obtenu sur la raie satellite (6 -2.248 -3.5) associée à l'ODC dans le bronze bleu ($T=75K$) dans des conditions de cohérence ($\lambda = 1.54A$, $\phi = 10\mu m$). Elle présente une succession de franges, de même largeur, correspondant à la taille du faisceau direct, suivant la direction transverse à l'axe des chaînes du bronze bleu. Cette figure de diffraction ne peut se comprendre qu'en prenant en compte une variation abrupte de la phase de la modulation électronique. Dans le cas de la figure 3.8, il s'agit très probablement d'une paroi d'antiphase de l'ODC.

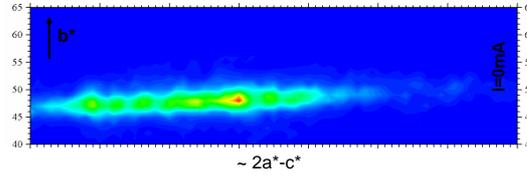


FIG. 3.8 – Image de diffraction de la raie de surstructure (6 -2.248 -3.5) en condition de cohérence à $T=75\text{K}$. Le profil est très anisotrope et présente des franges régulières le long de la direction transverse à l'onde de densité de charge.

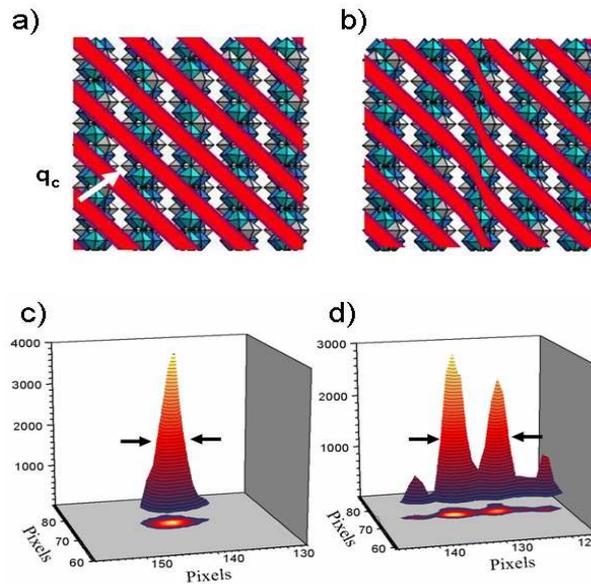


FIG. 3.9 – Signature de la présence d'une dislocation d'une ODC. a) la structure du bronze bleu est représentée, constituée d'amas de 3 types d'octaèdre d'oxygène, empilés le long de chaînes, définissant ainsi un système quasi-unidimensionnel. Les fronts d'onde de l'ODC qui apparaissent en dessous de 180K sont représentés en rouge. Ils sont inclinés par rapport à l'axe des chaînes à cause d'un effet Coulombien entre chaînes adjacentes c) Dans le cas sans défaut de l'ODC, le profil de diffraction de la surstructure associée à l'ODC correspond à l'image du faisceau direct. b) La présence d'une dislocation vis le long de la chaîne engendre un profil de diffraction (d) présentant des franges régulières de même largeur, dans la direction perpendiculaire à b^* , en accord avec les mesures expérimentales.

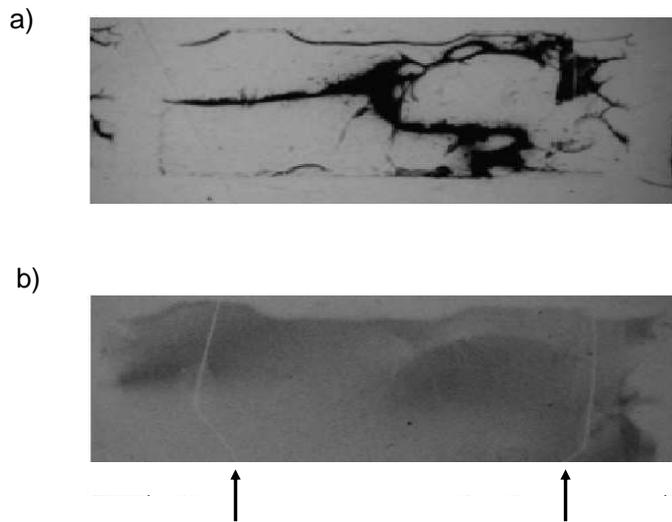


FIG. 3.10 – Image de topographie x réalisées sur la ligne ID19 à l'ESRF, à 30keV et à $T=81K$, par transmission sur a) la raie fondamentale (15 1 2) du bronze bleu et b) la raie de surstructure (15 1.248 2.5) associée à l'onde de densité de charge. Ces deux images révèlent la forme de l'échantillon (de 4.5mm de long et 0.5mm d'épaisseur). Le noir correspond à une absence d'intensité. Les mêmes défauts sont visibles sur les deux clichés et la trace des fils d'or utilisés comme contacts électriques est indiquée par des flèches.

Un autre exemple est présenté sur la figure 3.9. La réflexion satellite présente cette fois deux franges principales, toujours dans la même direction transverse à l'ODC. Chacune de ces franges reflète l'image du faisceau direct. Cette figure de diffraction est compatible avec la présence d'une dislocation du cristal d'électrons.

La détermination exacte du type de dislocation est plus délicate. Une dislocation d'ODC a la particularité d'être chargée. Un saut de phase local de l'onde engendre donc un dipôle, coûteux pour le système. Dans le cas du bronze bleu, le scénario le plus coûteux en termes d'énergie de Coulomb est la contraction de l'onde suivant les chaînes. La dislocation la plus favorable est une dislocation vis qui ne contracte pas l'onde suivant les chaînes (fig. 3.9)[51]. Or, dans le bronze bleu, la modulation électronique est inclinée par rapport à cet axe et à cause de son caractère unidimensionnel, toute dislocation aura un vecteur de Burgers parallèle à la modulation. Du fait que l'axe de la vis n'est pas parallèle au vecteur de Burgers, la dislocation la plus stable est une dislocation mixte (entre coin et vis). Ce type de dislocation est compatible avec nos mesures expérimentales.

La relation entre le réseau hôte et l'ODC n'est pas facile à mesurer. La figure 3.10 représente le résultat d'une expérience réalisée sur la ligne ID19 à l'ESRF[67]. Pour un tel faisceau, plus large que l'échantillon et dans le régime de Fresnel, la forme de l'échantillon ponctue l'intensité diffractée. La figure 3.10 présente deux clichés obtenus à des angles de diffraction fixes, au maximum d'intensité, l'une sur une raie fondamentale du réseau hôte et la deuxième sur une raie satellite. Nous observons alors que les mêmes défauts sont présents sur les deux clichés. Le réseau hôte est fortement distordu là où l'est aussi l'ODC. Par contre, l'ODC présente plus de défauts que le réseau hôte. Nous observons de grandes zones de l'échantillon en condition de Bragg parfaite pour la raie fondamentale, alors que ces mêmes zones présentent une intensité uniformément moins intense.

Pour plus de détails (voir article à la fin de ce manuscrit) :

Charge density wave dislocation as revealed by coherent X-ray diffraction

D. Le Bolloc'h, S. Ravy, J. Dumas, J. Marcus, F. Livet, C. Detlefs, F. Yakhou, and L. Paolasini, Phys. Rev. Lett. **95**, 116401 (2005).

3.2.3 La coexistence d'une onde de densité de spin et de charge dans le chrome

Après de nombreuses années de recherche, l'ordre magnétique du chrome est maintenant bien décrit[54]. Le chrome cristallise dans une structure cubique centrée et stabilise un ordre magnétique, en dessous de $T_N=311\text{K}$, qui correspond à une superposition de deux ondes : une onde anti-ferromagnétique de vecteur d'onde $q_a = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ qui double la période le long de la direction $\langle 111 \rangle$ et une modulation des moments magnétiques par une Onde de Densité de Spin (ODS)[55] de vecteur d'onde $q_s = (0, 0, \delta)$ [58, 57] :

$$\vec{M}(\vec{r}) \propto \vec{M}_0 \cos(\vec{q}_a \cdot \vec{r}) \times \cos(\vec{q}_s \cdot \vec{r} + \phi_s(\vec{r})),$$

avec des moments magnétiques \vec{M}_0 perpendiculaires à \vec{q}_s en dessous de T_N , puis parallèles à \vec{q}_s en dessous de la transition de spin-flip à $T_{SP}=123\text{K}$. La valeur de δ est incommensurable et correspond à environ 28 cubes dans le réseau réel. La phase $\Phi_s(\vec{r})$ est choisie comme une fonction dépendante de la variable d'espace \vec{r} afin d'introduire la présence de dislocations magnétiques. Dans le cas d'un seul domaine magnétique, cet ordre magnétique se caractérise en diffraction par la présence de satellites en $(0, 0, 1 \pm \delta)$. Notons que dans le chrome, l'ODS ne se contente pas de moduler les moments magnétiques, mais elle module aussi le signe des moments. Ceci explique l'absence

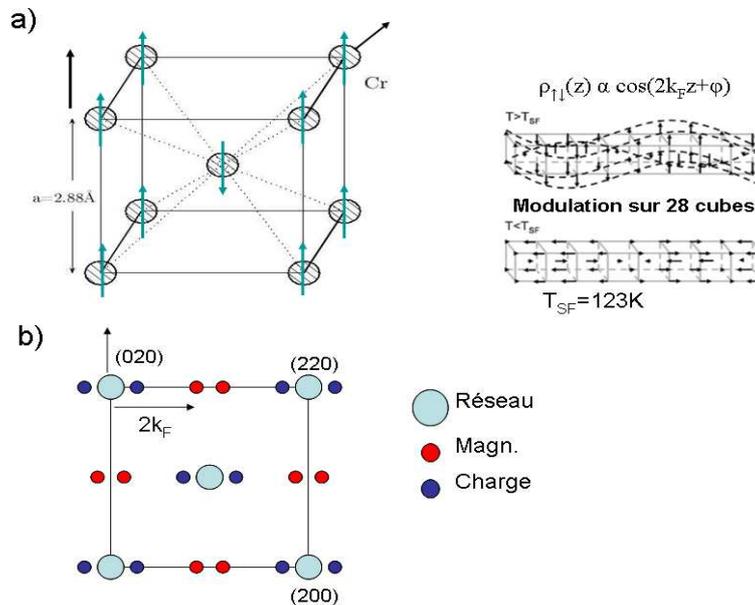


FIG. 3.11 – a) Réseau réel du chrome représentant l'onde de densité de spin dans la phase transverse (pas à l'échelle). b) Réseau réciproque du chrome représentant les raies fondamentales du réseau cubique centré, les satellites de l'ODC à $4k_F$ et ceux de l'ODS à $2k_F$ correspondant à un seul domaine magnétique le long de la direction $\langle 001 \rangle$.

du satellite en (001) associé à l'ordre antiferro seul. Le chrome a aussi la particularité de stabiliser une ODC, à un vecteur d'onde double de celui de l'ODS. L'espace réciproque et l'espace réel sont représentés sur la figure 3.11.

De façon générale, contrairement à une onde de densité de charge, ce n'est pas une interaction électron-phonon qui est à l'origine de l'ODS mais une interaction électron-électron. Cependant, les similitudes sont grandes entre les deux phénomènes puisqu'ils reposent tous deux sur des propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi. La température de transition est aussi donnée par le même rapport BCS dans les deux cas.

Le chrome est un cas bien particulier. Malgré l'absence d'une structure atomique unidimensionnelle, la surface de Fermi du chrome possède de larges poches de trous et d'électrons qui ont la propriété de s'emboîter les uns dans les autres dans la direction $\langle 001 \rangle$. La surface de Fermi est schématiquement représentée sur la figure 3.12 (la surface calculée peut être trouvée dans [56]). Elle contient une poche d'électrons et deux poches de trous plus grandes, de

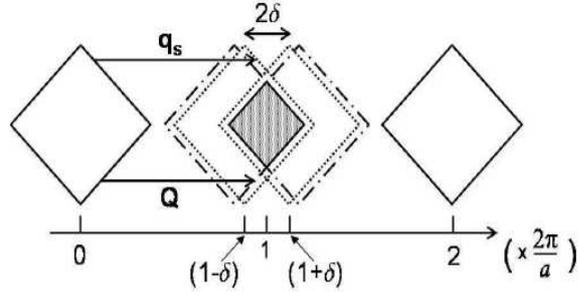


FIG. 3.12 – Surface (schématique) de Fermi du chrome.

forme octaédrique.

Deux théories sont en contradiction. La théorie de Young et Sokoloff[59] est une approche à trois bandes. Un premier emboîtement entre la poche de trous et celle des d'électrons (interaction attractive) conduit à l'apparition de l'onde de densité de spin, incommensurable, à $2k_F = (0, 0, 1 - \delta)$. L'existence d'une seconde harmonique, un emboîtement cette fois entre les deux poches de trous (interaction répulsive), conduit à l'apparition de l'ODC dans le chrome à $4k_F = (0, 0, 2 - 2\delta)$. Plus généralement, les harmoniques paires sont des ondes de densité de charge et les impaires des ondes de densité de spin. Cette approche repose totalement sur des notions d'emboîtement (imparfait) de la surface de Fermi.

Par ailleurs, la plupart des publications justifient l'existence de l'ODC dans le chrome par un effet de magnétostriction. Dans cette deuxième approche, la présence de l'ODS créerait une modulation de déplacement périodique de longueur d'onde deux fois plus petite que la période de l'ODS dans l'espace réel.

Le magnétisme du chrome peut être sondé à partir des rayons x juste en dessous du seuil K du chrome situé à 5.989 keV[63, 65, 64]. Cette énergie est aussi très bien adaptée pour la cohérence² puisque la cohérence transverse d'un faisceau est proportionnelle à la longueur d'onde (voir eq.2.11). Plus l'énergie est basse, plus la longueur de cohérence transverse du faisceau est grande. Avant chaque expérience, la qualité de la cohérence est testée en mesurant la diffraction d'une fente fermée à $2\mu m \times 2\mu m$. La présence de

²Ce travail fait intégralement partie de la thèse de V. Jacques et sera publié prochainement.

franges d'interférence atteste de la bonne cohérence transverse du faisceau et de la bonne qualité des fentes (voir la figure de présentation p.4).

Du point de vue de la diffraction magnétique, nous n'avons pas analysé la polarisation du faisceau diffracté. Puisque la polarisation du faisceau incident est dans le plan de diffraction, que le moment orbital L du chrome ainsi que la polarisation transverse sont nuls ($L=S_z=0$)[64], l'amplitude magnétique diffusée est proportionnelle à :

$$A \propto S_x \sin(2\theta) - 2S_y \sin(\theta)^2 \cos(\theta)$$

Nous avons travaillé à 100eV en dessous du seuil K du chrome à 140K, sur un échantillon de bonne qualité cristalline (pour un métal). L'expérience a été réalisée à l'ESRF sur la ligne ID20. La principale difficulté de cette expérience a été la faible intensité de réflexion magnétique. Elle est presque cent fois moins intense que la réflexion associée à l'ODC (qui est elle-même mille fois moins intense que les raies fondamentales). Finalement, nous avons obtenu 0.07 cts/s sur le satellite magnétique $(0, 0, 1 - \delta)$ avec un degré de cohérence raisonnable de 18%.

La comparaison entre les deux types de réflexions, la raie $(0, 0, 1 - \delta)$ associée à l'ODS et la raie $(0, 0, 2 - 2\delta)$ associée à l'ODC a été une surprise. La raie magnétique en $(0, 0, 1 - \delta)$ est très fine et reflète l'image du faisceau direct (fig .3.13). Sans échantillon, le faisceau a la même largeur transverse à la même distance (dans la direction longitudinale, la largeur de la raie dépend de la pénétration μ^{-1} et de l'angle de Bragg $\theta : 1/(\mu^{-1} \sin \theta)$). Ceci implique que l'ordre magnétique est plus grand que la taille du faisceau sur l'échantillon, soit supérieur à $20\mu m$. Ce n'est pas le cas du satellite associé à l'ODC en $(0, 0, 2 - 2\delta)$ qui présente lui une tavelure caractéristique d'une structure désordonnée, contenant plusieurs sauts de phase. Bien que les deux modulations soient corrélées[66], il semble que l'accrochage de l'ODS ou de l'ODC sur les défauts ponctuels du réseau (des lacunes par exemple) ne soit pas du tout du même type. C'est un point surprenant, car si la magnétostriction était à l'origine de l'ODC dans le chrome, nous devrions observer le même type de profils pour les deux modulations : un saut de phase de l'une des modulations devrait engendrer un saut de phase de l'autre.

Peut-on étudier plus précisément les défauts de phase d'une onde de densité de spin ? Nous avons effectué plusieurs mesures du satellite $(0, 0, 1 - \delta)$ en fonction de la position du faisceau sur la surface de l'échantillon. La figure 3.14 correspond aux différentes figures de diffraction obtenues en translatant

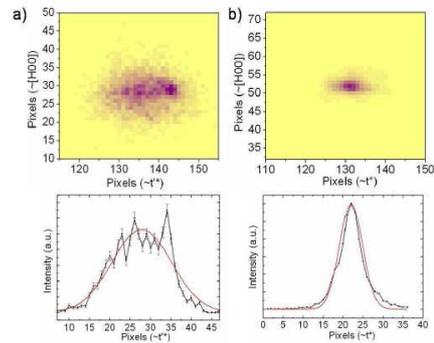


FIG. 3.13 – a) Diffraction cohérente du satellite associée à l'ODC en $(0, 0, 2 - 2\delta)$
 b) Diffraction cohérente du satellite associée à l'ODS en $(0, 0, 1 - \delta)$. L'une contient des tavelures, pas la seconde.

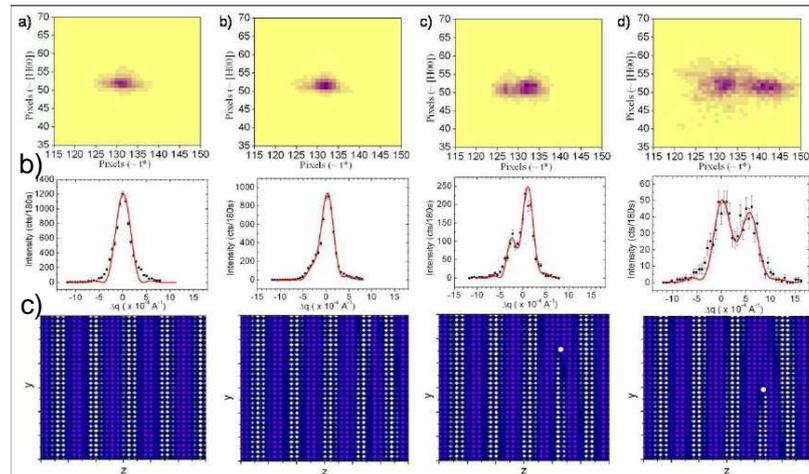


FIG. 3.14 – a) Figure de diffraction du satellite magnétique $(0, 0, 1 - \delta)$ pour différentes positions du faisceau sur l'échantillon. Chaque image correspond à une translation de $20\mu\text{m}$ de l'échantillon. Le point remarquable est qu'une fois dédoublés, les pics ne s'élargissent pas. b) Profils correspondants aux images 2D de dessus, le long de la direction radiale. Les profils en rouge correspondent aux simulations numériques de la figure de dessous. c) Simulation d'une dislocation magnétique dans le plan (001) . Les fronts d'onde magnétiques sont représentés en jaune, les points correspondent aux atomes de Cr. Les simulations ont été réalisées sur une boîte de $60 \times 60 \times 60$ atomes. La largeur des profils simulés a été ajustée par un même facteur d'échelle pour les ajuster aux largeurs des profils expérimentaux.

l'échantillon de $20\mu m$ entre chaque image ($20\mu m$ correspond à la taille de notre faisceau). La première correspond à l'image du faisceau direct : l'ordre magnétique est encore plus grand que la taille du faisceau. $20\mu m$ plus loin, le pic s'élargit et finit par se dédoubler $40\mu m$ plus loin dans la direction radiale. Le point remarquable est qu'une fois dédoublés, les pics ne s'élargissent pas et gardent la même largeur fixée par la taille du faisceau direct. Il ne s'agit pas d'un désordre conventionnel qui engendrerait des tavelures, ou de la présence de deux domaines ayant une modulation différente. De notre point de vue, la seule façon de reproduire ces figures est de prendre en compte la présence d'une dislocation de l'ODS, i.e. d'une brusque variation de la phase de la modulation magnétique.

La présence d'une dislocation coin magnétique est la situation la plus proche de nos mesures. Elle est représentée sur la figure 3.14. Lorsque le coeur de la dislocation est éloigné du volume sondé par le faisceau, le satellite n'est que très peu perturbé. Lorsque le faisceau se rapproche du coeur de la dislocation, le profil de diffraction s'élargit. Ce n'est que quand le coeur est proche du milieu du volume sondé par les rayons x que le dédoublement est observé. Les profils simulés sont représentés en rouge sur la figure 3.14 et reproduisent bien les profils mesurés. De plus, la translation nécessaire dans nos simulations pour passer d'une image à la seconde correspond à un intervalle de $18\mu m$, proche de la translation réelle de $20\mu m$ faite pendant l'expérience (en prenant évidemment en compte le même facteur d'échelle).

Nous pouvons aussi remonter à la relaxation élastique autour du coeur de la dislocation à partir des profils mesurés. Nous déterminons ainsi le rapport des constantes de forces : $K_y/K_z = 7$. Sachant que le vecteur d'onde de l'ODS est parallèle à l'axe z, les constantes de forces sont plus faibles le long du vecteur d'onde. C'est une situation qui peut sembler curieuse puisque dans un système à ODC comme le bronze bleu par exemple, des mesures de diffusion inélastique de neutrons montraient que la situation était inverse. Puisque les franges apparaissent toujours dans la direction la plus molle, la diffraction cohérente donnait des franges dans la direction perpendiculaire aux chaînes (voir fig 3.8). Nous sommes ici confrontés à la situation inverse pour laquelle les franges apparaissent dans la direction parallèle à la modulation. En recherchant une explication dans la littérature, nous nous sommes arrêtés sur un article théorique de Fishman[60, 61, 62] prédisant justement que grâce à des excitations magnétiques, appelées wavons, une telle anisotropie était prévisible.

En conclusion, ce travail souligne l'intérêt de sonder des ordres magné-

tiques par diffraction x cohérente. Dans le cas du chrome, cette approche nous a permis de comparer les défauts d'une ODS avec celui d'une ODC. Il nous a permis de déterminer la présence et les grands traits d'une dislocation magnétique enfouie à plusieurs microns de la surface. C'est la seule technique expérimentale capable de le faire.

Il reste beaucoup de choses à améliorer pour obtenir des résultats plus précis. Le manque d'intensité est le point le plus délicat. Dans les prochaines années, nous devons améliorer les conditions expérimentales pour obtenir un meilleur signal. Cette étude vient d'être publiée [73].

3.3 Comportement d'une onde de densité de charge sous courant : un nouvel ordre électronique engendré par le glissement d'une onde de densité de charge

Observer un mouvement collectif d'électrons a toujours été une entreprise difficile. Par exemple, une onde de densité de charge a la faculté, sous l'effet d'un courant électrique extérieur, de *glisser* sur le réseau d'atomes. Ce glissement n'a été observé que par quelques expériences seulement. Les mesures de transport de courant ont été les premières expériences à mettre en évidence une signature précise de ce mouvement collectif : lorsque l'onde glisse, la loi d'Ohm n'est plus vérifiée (le courant n'est plus proportionnel à la tension électrique appliquée) et un bruit électronique très particulier apparaît. Les matériaux dans lesquels ces phénomènes apparaissent, comme dans le bronze bleu, sont souvent hétérogènes, si bien que ces mesures macroscopiques apportent peu d'information sur l'origine du mouvement à l'échelle de l'atome.

Il semble alors naturel de compléter ces mesures par des méthodes de diffraction des rayons x, bien adaptées aux ondes de densité de charge. Cette approche se heurte malheureusement au *problème de la phase* en cristallographie, qui empêche l'observation d'une translation globale d'un système ordonné. Cependant, nous montrons dans cette étude que le glissement perturbe l'ordre à longue distance de l'ODC ce qui engendre une signature mesurable par diffraction si des faisceaux x intenses et de petite taille sont utilisés. Plusieurs mesures de diffraction classique confirment que lorsque l'onde glisse, la taille des domaines diminue dans la direction transverse au

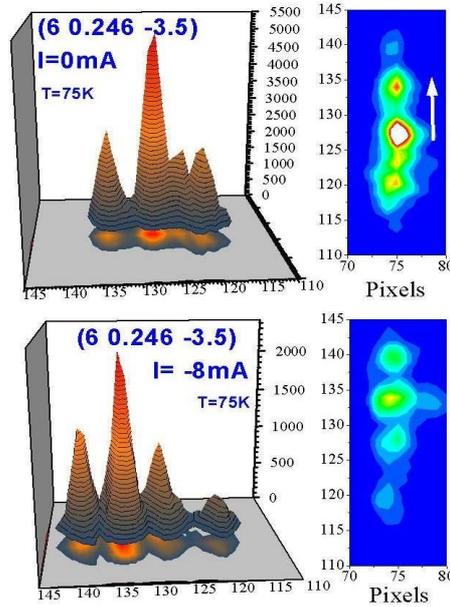


FIG. 3.15 – Comportement d’une dislocation d’ODC sous l’effet d’un courant électrique. Sans courant, des franges de même largeur sont visibles. Sous l’effet d’un courant extérieur, au dessus du champ seuil, les franges restent présentes mais une forte redistribution de l’intensité est visible.

glissement. Autre conséquence : le comportement de l’onde semble bien différent lorsqu’on se rapproche à quelques centaines de micromètres des contacts électriques.

Pour notre part, nous avons utilisé un faisceau partiellement cohérent large de $10\mu m$, au synchrotron Européen de Grenoble sur la ligne ID20. Une première tentative a été de suivre le comportement d’une dislocation d’ODC sous l’effet d’un courant électrique, dans le régime de glissement. Les résultats ne sont pas tous reproductibles, mais il est clair qu’il y a le plus souvent un brusque changement du profil de diffraction, sans que les franges ne disparaissent, comme l’illustre par exemple la figure 3.15. Dans des conditions de cohérence similaires, d’autres auteurs ont aussi observé que la tavelure allait même jusqu’à disparaître[68]. Nous nous sommes ensuite focalisé sur un endroit de l’échantillon qui semblait parfait (à l’échelle de notre faisceau, soit sur $10\mu m$). Nous avons alors observé que l’onde se module dans le sens du mouvement lors du glissement et que la période de la nouvelle modulation atteint le micromètre, soit une valeur 1000 fois plus grande que la

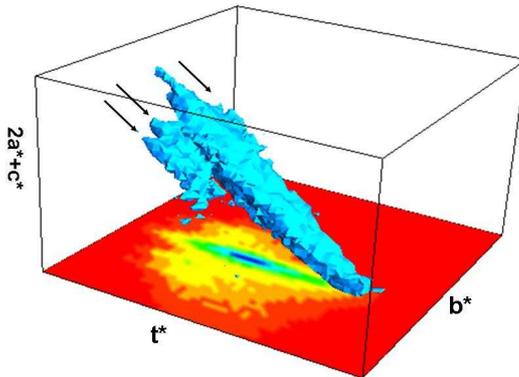


FIG. 3.16 – Volume à trois dimensions du réseau réciproque autour de la raie satellite (6 0.248 -3.5) du bronze bleu, obtenu pour un courant 16 fois supérieur au champ seuil. Dans le régime de glissement, apparaît des franges secondaires le long de la direction b^* des chaînes.

période de l'onde elle-même (voir figure 3.16). Des corrélations spatiales de la distribution électronique qui s'étendent sur de si grandes distances n'ont pas d'équivalent dans les systèmes électroniques. Une analogie avec les réseaux de vortex dans les supraconducteurs peut être faite, même si les différences sont nombreuses car il s'agit bien ici d'un nouvel ordre électronique engendré par un mouvement. Nous nous orientons maintenant vers une modulation de la phase, plutôt que de l'amplitude. Les franges secondaires résulteraient alors d'une mise en ordre des dislocations (dislocations du réseau d'électrons) sous l'effet du glissement.

Pour plus de détails (voir article à la fin du manuscrit) : *Observation of Correlations Up To the Micrometer Scale in Sliding Charge-Density Waves* D. Le Bolloc'h, V. L. Jacques, N. Kirova, J. Dumas, S. Ravy, J. Marcus, and F. Livet Phys. Rev. Lett. **100**, 096403 (2008).

Remerciements

A F. Livet, S. Ravy, N. Kirova, J. Dumas, V. Jacques, S. Brazovski, J.P. Pouget, P. Monceau, R. Curat, F. Ducastelle, A. Finel, R. Caudron, J. Marcus, aux rapporteurs et à bien d'autres.... Merci.

*Le miel sauvage sent la liberté,
La poussière un rayon de soleil,
La violette une bouche de fille,
L'or ne sent rien.*

A. Akchmatova "Roseau (extrait)"

Bibliographie

- [1] *Principles of optics*, M. Born and E. Wolf, Pergamon Press.
- [2] *Optical coherence and quantum optics*, L. Mandel and E. Wolf, Cambridge University Press (1995).
- [3] *Element of Modern X-Ray Physics*, J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Wiley (2001).
- [4] *Mécanique Quantique*, C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Deloë, Hermann (1977).
- [5] *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris (1959).
- [6] S.K. Sinha, M.Tolan and A. Gibaud, Phys. Rev. **B57** 2740 (1998).
- [7] S.K. Sinha, et al, Phys. Rev. **B5??** (2008).
- [8] H. Paul, Review of Modern Physics, vol.**58** (1986).
- [9] A.T. Fridberg and R.J. Sudol, Optics Communications **41**, 383 (1982).
- [10] F. Zernike, Physica **5**,785 (1938).
- [11] B. McMorrnan and D. Cronin, arXiv :0804.1162v2 (2008).
- [12] Expérience sur la ligne Cristal, synchrotron Soleil. Communication privée.
- [13] D. Le Bolloc'h, F. Livet, F. Bley, T. Schulli, M. Veron and T.H. Metzger, J. Synchrotron Rad. **9**, 258 (2002).
- [14] Libbert, J. L., Pitney, J. A. and Robinson, I. K., J. Synchrotron Rad. **4**, 125 (1997).
- [15] Vlieg, E., De Vries, S. A., Alvarez, J. and Ferrer, S., J. Synchrotron Rad. **4**, 210 (1997).
- [16] S. Ravy, D. Le Bolloc'h, R. Currat, A. Fluerasu, C. Mocuta and B. Dkhil, Phys. Rev. Lett. **98**, 105501 (2007).

- [17] M. Sutton, S. E. Nagler, S. G. J. Mochrie, T. Greytak, L. E. Bermann, G.Held, G. B. Stephenson, *Nature* **352**, 608 (1991).
- [18] F. Livet, F. Bley, J.P. Simon, R. Caudron, J. Mainville, M. Sutton and D. Le Bolloc'h, *Phys. Rev.* **b 66**, 134108 (2002).
- [19] K. Ludwig, F. Livet, F. Bley, J.P. Simon, R. Caudron, D. Le Bolloc'h and A. Moussaid, *Phys. Rev.* **b 72**, 144201 (2005).
- [20] James, R.W. *The optical principle of X-ray diffraction*, Ox-Bow Press, Woodbridge, Connecticut, (1984).
- [21] Warren, B.E. *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, (1969).
- [22] F. Livet, *Acta Crystallographica*, **A63**, 87, (2007).
- [23] Guinier A., *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris (1956).
- [24] Krivoglaz M.A., *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*, Plenum, New York, (1969).
- [25] S. Ravy, *J. Phys. IV France*, **12** (2002) Pr6-7.
- [26] S. Brazovskii, J.-P. Pouget, S. Ravy and S. Rouzière. *Phys. Rev. B* **55**, 3426 (1997).
- [27] A. Guinier, *C. R. Acad. Sci. Paris* **208**, 1972 (1938); G.D. Preston, *Philos. Mag.* **26**, 855 (1938).
- [28] J. M. Cowley, *Surf. Sci* **298**, 336 (1993).
- [29] D.K. Saldin and P.L. Andres, *Phys. Rev. Lett* **64**, 1270 (1990).
- [30] R.A. Cowley, *Adv. Phys.* **29**, 1 (1980); A.D. Bruce, *ibid.* **29**, 111 (1980); R.A. Cowley and A.D. Bruce, *ibid.* **29**, 219 (1980).
- [31] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London, 1955), 108.
- [32] D. Jérôme and H. J. Schulz, *Adv. Phys.* **31**, 299 (1982).
- [33] T. Riste, E. Samuelsen, K. Otnes and J. Feder, *Solid State Commun.* **9**, 1455 (1971).
- [34] S. Shapiro, J. D. Axe, G. Shirane and T. Riste, *Phys. Rev. B* **6**, 4332 (1972).
- [35] J. Töpler, B. Alefeld and A. Heidemann, *J. Phys. C* **10**, 635 (1977).

- [36] J.B. Hastings, S.M. Shapiro and B.C. Frazer, Phys. Rev. Lett. **40**, 237 (1978).
- [37] B. I. Halperin and C. M. Varma, Phys. Rev. B **14**, 4030 (1976).
- [38] S. Andrews, J. Phys. C **19**, 3721 (1986).
- [39] H. Hünnefeld, T. Niemöller, J. R. Schneider, U. Rütt, S. Rodewald, J. Fleig and G. Shirane, Phys. Rev. B **66**, 014113 (2002).
- [40] G. Shirane, R.A. Cowley, M. Matsuda and S.M. Shapiro, Phys. Rev. B **48**, 15595 (1993).
- [41] F. Livet, G. Roland, D. Le Bolloc'h, première expérience réalisée sur D2Am (ESRF), communication privée.
- [42] G. Roland, communication privée.
- [43] D. Le Bolloc'h, A. Finel, R. Caudron, Phys. Rev. B **57**, 2108 (1998).
- [44] D. Le Bolloc'h, R. Caudron, A. Finel, Phys. Rev. B **62**, 12082 (2000).
- [45] J. Friedel, *Dislocations* (Pergamon Press, Oxford, 1964)
- [46] R.E Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press (1955) p108 ; H. Frohlich, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A223**, 296 (1954).
- [47] For reviews on CDWs systems, see *Low Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, edited by C. Schlenker (Klüwer Academic, Dordrecht, 1989).
- [48] P. A. Lee, T. M. Rice, Phys. Rev. B, **19**, 3970 (1979).
- [49] L.P. Gor'kov, Pis'ma Zh. Eksp. Theor. Fiz. **38**, 76 (1983) [JETP Lett. **38**, 87 (1983)]
- [50] N.P. Ong, G. Verma, and K. Maki, Phys. Rev. Lett. **52**, 663 (1984) ; N.P. Ong and K. Maki, Phys. Rev. B **32**, 6582 (1985) ; S. Ramakrishna , Phys Rev. B **48**, 5025 (1993).
- [51] D. Feinberg and J. Friedel, in [47] p 407 ; D. Feinberg, J. Friedel , J. Physique (France) **49**, 485 (1988).
- [52] S. A. Brazovskii and S. I. Matvenko, Sov. Phys. JETP **72**, 860 (1991).
- [53] S. Brazovskii, N. Kirova, H. Requardt, F. Ya. Nad, P. Monceau, R. Currat, J. E. Lorenzo, G. Grübel and Ch. Vettier, Phys. Rev. B **61**, 10640 (2000) ; D. Rideau, O. Monceau, R. Currat, H. Requard, F. Nad, J.E. Lorenzo, S. Brazovski, C. Detlefs, and G. Grübel, Europhys. Lett. **56**, 289 (2001).

- [54] E. Fawcett, Rev. Mod. Phys. **60**, 209 (1988)
- [55] A.W. Overhauser, Phys. Rev. **128**, 1437 (1962)
- [56] J.L. Fry, N.E. Brener, D.G. Laurent, and J. Callaway, J. Appl. Phys. **52**(3), 2101 (1981)
- [57] D. Gibbs, K.M. Mohanty, and J. Bohr, Phys. Rev. B **37**, 562 (1988)
- [58] R. Pynn, W. Press and S.M. Shapiro, Phys. Rev. B **13**, 295 (1976)
- [59] C.Y. Young and J.B. Sokoloff, J. Phys. F : Metal Phys. **4**, 1304 (1974)
- [60] R.S. Fishman and S.H. Liu, Phys. Rev. B **47**, 11870 (1993)
- [61] R.S. Fishman and S.H. Liu, Phys. Rev. Lett. **76**, 2398 (1996)
- [62] X.W. Jiang and R.S. Fishman, J. Phys. : Condens. Matter **9**, 3417 (1997)
- [63] J.P. Hill, G. Helgesen, and D. Gibbs, Phys. Rev. B **51**, 1033 (1995)6
- [64] D. Mannix, P.C. de Camargo, C. Giles, A.J.A. de Oliveira, F. Yokai-chiya, and C. Vettier, Eur. Phys. J. B **20**, 19 (2001)
- [65] M. Blume and D. Gibbs, Phys. Rev. B **37**, 1779 (1988)
- [66] P.G. Evans, E.D. Isaacs, G. Aeppli, Z. Cai, and B. Lai, Science **295**, 1042 (2002)
- [67] C. Schlenker, M. Schlenker, J. Dumas, S. Ravy, D. Le bolloc'h, Marcus, communication privée.
- [68] M. Sutton, Y.Li, J.D. Brock, and R.E. Torne, J. Phys.IV France **12**, Pr9-3 (2002).
- [69] J.-P. Pouget, in "Low-dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides", Ed. by C. Schlenker, Kluwer Academic Publishers (1989).
- [70] J.-P. Pouget, S. Kagoshima, C. Schlenker and J. Marcus, J. de Physique Letters **44**, L113 (1983).
- [71] J. Rouxel and C. Schlenker, in "Charge Density Waves in Solids", L.P. Gor'kov and G. Grüner, "Modern Problems in Condensed Matter Sciences" (North Holland ; Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo).
- [72] Reviews on the Peierls transition are : a) G. Grüner, Density waves in Solids, Front. Phys. **89** (Addison-Wesley, 1994) ; b) J.-P. Pouget, dans "Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors", edited by C. Schlenker, (Plenum Press, NY, 1996).

- [73] Spin density wave dislocation in chromium probed by coherent X-ray diffraction V.L.R. Jacques, D. Le Bolloc'h, S. Ravy, C. Giles, F. Livet, S.B. Wilkins *Eur. Phys. J. B* 70 3 (2009) 317-325.