



HAL
open science

Etude théorique de la propagation des électrons rapides dans les alliages: application à la microscopie électronique en transmission

Cyrille Barreteau

► **To cite this version:**

Cyrille Barreteau. Etude théorique de la propagation des électrons rapides dans les alliages: application à la microscopie électronique en transmission. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1995. Français. NNT : . tel-00002096

HAL Id: tel-00002096

<https://theses.hal.science/tel-00002096>

Submitted on 9 Dec 2002

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.

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité: PHYSIQUE

Présentée par

Cyrille BARRETEAU

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS 6
TITRE DE LA THESE

**Etude théorique de la propagation des électrons rapides dans les alliages:
application à la microscopie électronique en transmission.**

Soutenue le 28 Septembre 1995 devant la Commission d'examen

Présidente: Jacqueline PETIAU

Rapporteurs: Pierre STADELMANN
Dirk VAN DYCK

Examineurs: François DUCASTELLE
Denis GRATIAS
Jean Michel PENISSON

Etude théorique de la propagation des électrons
rapides dans les alliages : application à la
microscopie électronique en transmission

Cyrille BARRETEAU

1991-1995

Matière à rire

Vous savez que j'ai un esprit scientifique.
Or, récemment, j'ai fait une découverte bouleversante !
En observant la matière de plus près...
j'ai vu des atomes...
qui jouaient entre eux...
et qui se tordaient de rire !
Ils s'esclaffaient !
Vous vous rendez compte...
des conséquences incalculables que cela peut avoir ?
Je n'ose pas trop en parler, parce que
j'entends d'ici les savants !
- Monsieur, le rire est le propre de l'homme !
Eh oui !...
Et pourtant !
Moi j'ai vu de mes yeux vu...
des atomes qui : "Ha ! ha ! ha !"
Maintenant, de qui riaient-ils ?
Peut-être de moi ?
Mais je n'en suis pas sûr !
Il serait intéressant de le savoir.
Parce que si l'on savait ce qui amuse les atomes,
on leur fournirait matière à rire...
Si bien qu'on ne les ferait plus éclater que de rire.
Alors, me direz vous, que deviendrait la fission
nucléaire ?
Une explosion de joie !

Raymond Devos, *Matière à rire*, L'intégrale.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire de Physique du Solide de l'ONERA. Elle a été financée par l'ONERA.

Au début de ma thèse mes notions de physique étaient balbutiantes, je n'avais qu'une très vague idée de la mécanique quantique, de la physique du solide (etc...) et ma vision de la recherche était pour le moins sommaire. C'est au contact de François Ducastelle qui a dirigé ma thèse que j'ai véritablement commencé à découvrir ces domaines, tant par les (très) nombreuses discussions scientifiques que j'ai eues avec lui, que par ses conseils bibliographiques toujours très avisés, qui m'ont permis de prendre goût à la lecture scientifique (que l'enseignement académique français traditionnel a souvent tendance à nous passer sous silence). C'est donc à François Ducastelle que vont mes plus chaleureux remerciements, pour sa patience à répondre à mes incessantes questions naïves, et pour ses conseils scientifiques qui m'ont été du plus grand bénéfice pour mener à bien ce travail de thèse.

Je suis très reconnaissant à tous les chercheurs du laboratoire. Alphonse Finel pour son aide précieuse en informatique, Annick Loiseau pour m'avoir fait partager ses connaissances de la microscopie électronique et pour sa relecture attentive de ma thèse, et René Caudron pour être toujours prêt à répondre à mes questions les plus saugrenues sur les techniques expérimentales...

Au cours de cette thèse j'ai eu la chance de faire plusieurs séjours scientifiques au sein du laboratoire de microscopie électronique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Je remercie donc le laboratoire de m'avoir gentiment accueilli, et plus particulièrement Pierre Stadelmann avec qui j'ai travaillé et dont l'enthousiasme pour mon travail et sa gentillesse me font chaud au coeur. Je suis d'autant plus heureux qu'il ait accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je remercie également Denis Gratias, directeur de cette thèse, dont les travaux importants en théorie dynamique de la diffraction électronique ont été essentiels pour aborder

cette discipline, je le remercie aussi pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail.

Les échanges scientifiques avec le professeur Van Dyck à l'occasion de ma visite à l'Université d'Anvers, m'ont été du plus grand intérêt et je l'en remercie beaucoup, d'autant qu'il m'a fait l'honneur d'être rapporteur de cette thèse.

Que les autres membres de mon jury reçoivent mes plus sincères remerciements. Jacqueline Petiau pour être présidente du jury, et pour les cours que j'ai eu la chance de suivre avec elle. Et Jean Michel Pénisson dont le travail expérimental et les discussions scientifiques m'ont été très utiles pour mes recherches et la mise au point de mon manuscrit.

Je ne voudrais pas oublier tous les membres (présents ou passés) du laboratoire de Physique du Solide : R. Caudron, F. Ducastelle, A. Finel, A. Loiseau, M. Barrachin, E. Cabet, D. Le Bolloc'h, D. Le Floc'h, L. Potez, D. Régen, C. Ricolleau, G. Rubin pour leur présence amicale pendant le déroulement de ma thèse.

Enfin je remercie Katherine qui a eu l'infinie patience de me faire comprendre que le doute n'est pas un obstacle à la connaissance, mais bien au contraire le moteur de toute démarche pour appréhender le monde sensible et intellectuel, en d'autres termes que la question est souvent bien plus importante que la réponse.

Table des matières

0	Introduction	1
1	Théorie Dynamique	9
1.1	Introduction	9
1.2	Formalisme général	11
1.2.1	Equation de Schrödinger bidimensionnelle	13
1.2.2	Potentiel projeté	14
1.2.3	Intégration formelle des équations de la diffraction	15
1.2.4	Image et Diffraction	17
1.2.5	Potentiel cristallin et facteurs de diffusion atomique	19
1.3	Périodicité et théorie de Bloch	25
1.3.1	Hamiltonien d’une structure périodique	25
1.3.2	Structure de bande	25
1.3.3	Analyse d’une structure simple	27
1.3.4	Densité d’état “totale”	30
1.3.5	Les états de “coeur”	35
1.4	Diffraction et image	39
1.4.1	Limites basse et haute énergie	40
1.4.2	Diffraction	43
1.4.3	Images	55
1.5	Les ondes planes orthogonalisées	78
1.5.1	Introduction : le cas des structures simples	78
1.5.2	Principe de la méthode	79
1.5.3	Mise en oeuvre pratique de la méthode	85
1.5.4	Résultats et discussion	89
2	Les alliages ordonnés	95
2.1	Introduction	95

2.2	Potentiel cristallin d'un alliage ordonné	96
2.2.1	Définitions et notations	96
2.2.2	Structures construites sur un réseau fixe	97
2.2.3	La structure $L1_2$	99
2.3	Etude de l'Hamiltonien de la structure $L1_2$	101
2.3.1	Généralités	101
2.3.2	Quelques exemples	105
2.4	Diffraction et Images	120
2.4.1	Diffraction	120
2.4.2	Image	130
2.5	Conclusion sur les alliages ordonnés	141
3	Alliages désordonnés	143
3.1	Introduction	143
3.2	Position du problème	144
3.3	Formalisme des alliages	147
3.4	La théorie de la canalisation	152
3.4.1	Les bases physiques de la canalisation et l'approximation de la colonne	153
3.4.2	L'approximation de la colonne atomique itérée (IACA)	158
3.4.3	L'approximation de la colonne simplifiée (SACA)	161
3.5	Espace réel et fluctuations	165
3.5.1	Densité électronique dans le formalisme SACA	165
3.5.2	Application : l'étude des interfaces	170
3.6	Diffusion diffuse	178
3.6.1	Approximation de la colonne et facteur de diffusion dynamique	179
3.6.2	Formalisme de la diffusion diffuse	181
3.6.3	Diffusion diffuse dans le formalisme SACA	182
3.6.4	Discussion physique	195
3.7	validité de l'ACA	203
4	Retour au "réel" et perspectives	207
4.1	Le transfert	207
4.1.1	Position du problème	207
4.1.2	Un cas particulier simple	209
4.1.3	Le cas général	210
4.2	Remarques sur les travaux similaires	213
4.2.1	Travaux d'Ourmazd	213

4.2.2	Travaux de Van Dyck	216
4.2.3	Domaine de validité des méthodes et lien avec notre démarche	217
4.3	Perspectives	217
4.4	Conclusion	221
A	Les différentes méthodes de calcul	225
A.1	La méthode de Bloch	225
A.1.1	Principe de la méthode	225
A.1.2	Discussion algorithmique	231
A.2	La méthode multislice	232
A.2.1	Dérivation de la méthode multislice	232
A.2.2	Mise en oeuvre pratique de la méthode multislice	238
A.2.3	Discussion algorithmique	241
A.3	La méthode “espace réel”	244
A.4	Les équations de Howie-Whelan	245
B	Intensité de Bragg dans le formalisme IACA	247
B.1	Rappels du formalisme IACA	247
B.2	L’intensité de Bragg	248
B.3	Calcul de l’opérateur d’évolution	249
B.3.1	Algèbre des matrices 2×2	250
B.3.2	Calcul de R^n	252
B.3.3	Calcul de l’opérateur d’évolution	252
B.4	Intensité de Bragg fonction de l’épaisseur	253
B.5	L’intensité de Laue	254
B.6	Conclusion	256

Chapitre 0

Introduction

The purpose of art is to lay bare the questions which have been hidden by the answers.

James Baldwin

Les certitudes ont toujours été les plus sûres façon de se tromper. Laisse-les (les hommes) s'épanouir dans leurs certitudes et le doute leur viendra comme un suprême couronnement. Laisse-les s'enivrer de dureté, de force, d'acier : c'est le goût de la fragilité qui les attend au bout.

Romain Gary, *Les clowns lyriques*

Contexte général

Un de mes professeurs de mathématique avait coutume de dire que les Mathématiques viennent de la terre, cette phrase m'a longtemps intrigué car j'avais à l'époque une fausse idée du scientifique qui invente des théories "*ex nihilo*" pour expliquer la nature, comme si le scientifique par son imagination donnait une justification à la nature des choses, allant même jusqu'à prévoir des phénomènes nouveaux qui n'existaient pas avant leur théorie. Ma confrontation avec le monde de la recherche m'a montré que tout est toujours beaucoup plus complexe que l'on ne l'imagine, et qu'il faut savoir rester extrêmement modeste. Il est arrivé dans certains cas que la théorie précède l'observation mais ceci est plutôt l'exception que la règle, par contre l'imagination de la nature dépasse souvent les cerveaux les plus fous, et c'est cette complexité foisonnante qui attise notre curiosité et pose des problèmes nouveaux.

Le sujet de cette thèse trouve son origine dans une situation expérimentale paradoxale.

L'activité du laboratoire est essentiellement dédiée à l'étude des alliages cristallins et en particulier aux transitions de phase ordre-désordre dans ces alliages. Le désordre accompagnant ces transitions de phase apparaît souvent au niveau de défauts de la structure cristalline, notamment au niveau de parois d'antiphase (en anglais "Antiphase Boundary" : APB). La couche désordonnée qui se crée autour de la paroi s'élargit à l'approche de la transition, et l'évolution de la largeur de la paroi avec la température fournit des renseignements physiques importants caractéristiques de la transition de phase (premier ordre, second ordre). La mesure de la largeur d'une paroi par microscopie électronique peut se faire en utilisant soit le mode de contraste de diffraction, soit le mode Haute-Résolution (HR) où l'on visualise en quelque sorte les colonnes atomiques, la paroi désordonnée est alors caractérisée par une zone d'image fluctuante un peu floue. Le problème est de savoir si la mesure de la largeur apparente de la paroi sur une image de microscopie reflète fidèlement la largeur réelle de la paroi.

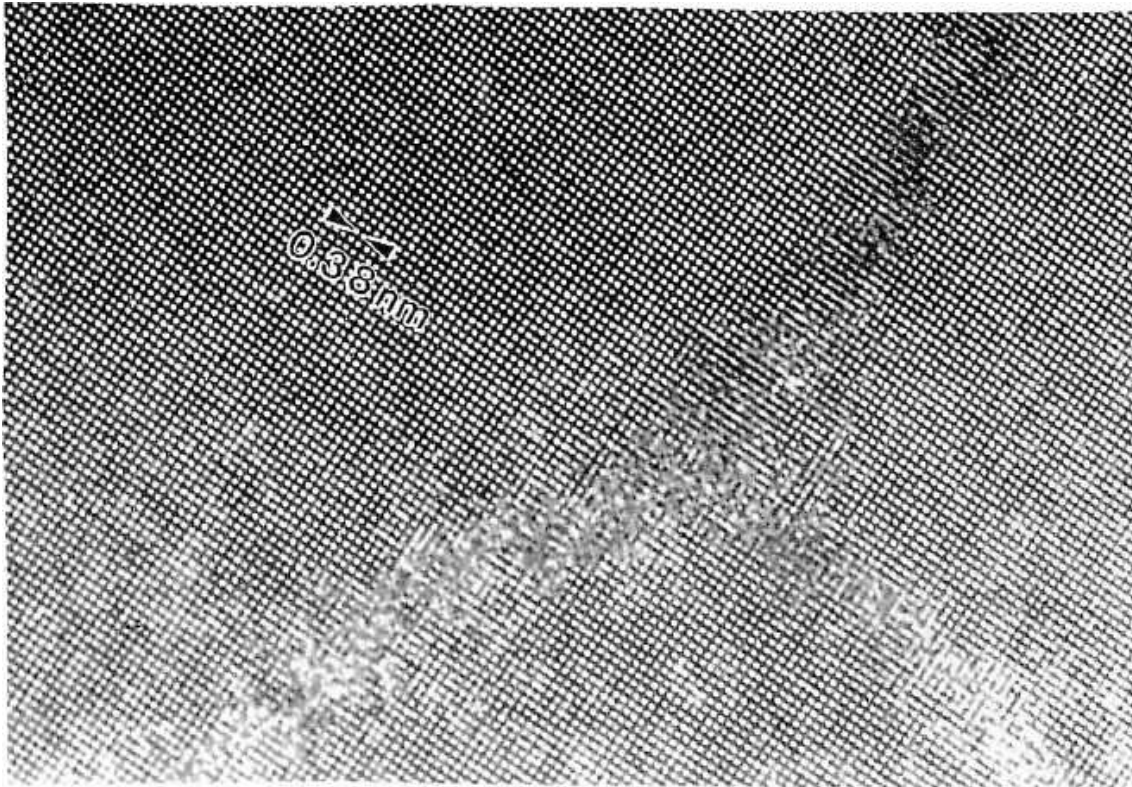


Image Haute Résolution d'une paroi d'antiphase élargie dans $CoPt_3$. La résolution du microscope (Jeol 4000FX) est de 2.3\AA . Tiré de F. Ducastelle C. Ricolleau et A. Loiseau, Proceedings of the International Colloquium : "Diffusion-Reaction in Phase Transformations in Solids" Aussois 1993.

Une étude détaillée a été faite pour un problème similaire¹ : il s'agissait de la mesure de largeur de parois dans des structures à longue période², formées d'une répétition périodique de parois. La comparaison des résultats obtenus à partir de l'analyse d'images HR et de diffraction par rayons X et neutrons conduisaient à des largeurs de paroi différentes. Ceci semblait montrer que les images HR ne répondent pas linéairement au désordre chimique. En particulier dans le cas étudié (Cu_3Pd) l'image HR donnait parfois une mesure de la largeur de la paroi désordonnée inférieure à la largeur réelle, comme si l'image HR ne "voyait" pas le désordre dans certaines circonstances. D'autres observations du même type commençaient également à se faire de plus en plus fréquentes dans la littérature. Ces constatations un peu étranges ont alors incité le laboratoire à s'intéresser de plus près aux effets du désordre chimique sur la diffraction dynamique (c'est à dire prenant en compte les diffusions multiples) des électrons rapides. Ce sujet de recherche revêtait d'autant plus d'intérêt que des travaux parallèles commençaient à s'intéresser de près à ce problème.

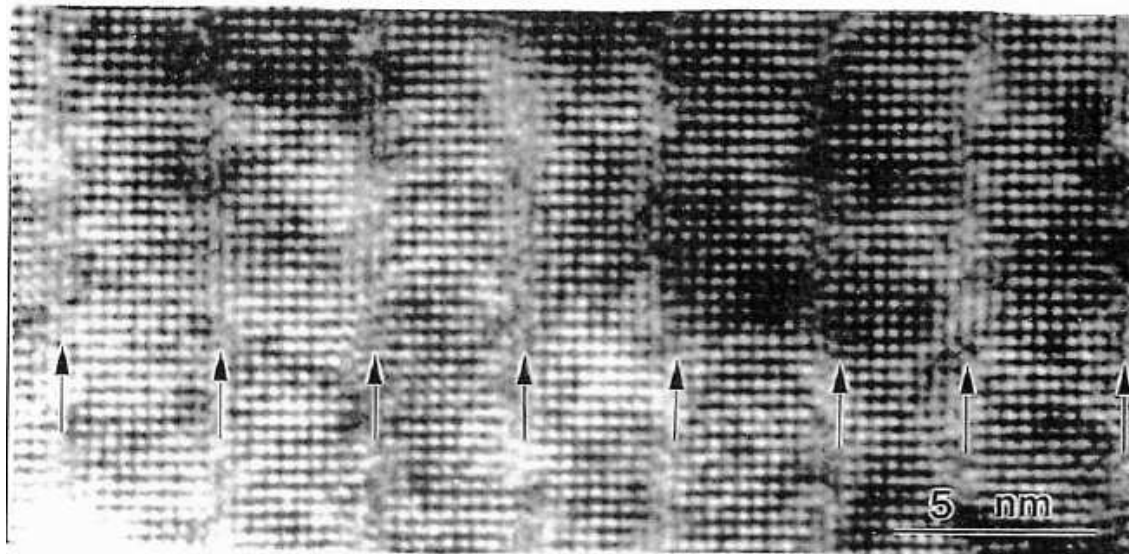


Image Haute Résolution d'une structure à longue période dans Cu_3Pd à 485 °C. Les parois s'étendent sur environ quatre plans atomiques. Tiré de A. Loiseau, Proceedings of the Indo-French School on Electron Microscopy : "Long Period Antiphase Boundary Structures in Alloys" Delhi(India) 1990.

¹A. Loiseau J.M. Pénisson et J. Planès : Quantitative Chemical Analysis at Interfaces by Lattice Imaging Simulations. J. Interface Science vol.3, 1995

²L'origine du phénomène physique n'est pas le même que pour les transitions de phase mais sur le plan de la diffraction cela n'a aucune importance.

La démarche adoptée pour traiter le problème a été tout d'abord d'inscrire clairement la diffraction électronique dans le cadre plus général de la physique du solide. Cela se traduit notamment par l'utilisation d'outils classiques de la physique du solide, bien maîtrisés au laboratoire qui s'est spécialisé dans l'étude de la structure électronique : structure de bandes, densité d'état, densité spectrale, règle de sélection etc. Cette démarche n'apporte sans doute rien de fondamentalement nouveau, mais elle permet de donner des interprétations claires, avec des outils et un vocabulaire plus familiers aux physiciens du solide, du comportement de la fonction d'onde électronique. Par ailleurs nous avons opté pour une simplification maximale du problème de façon à avoir le formalisme le plus "propre" possible, mais aussi et surtout pour essayer d'obtenir une formulation analytique simple nous permettant de mettre en évidence les phénomènes essentiels et de faire des prévisions. Pour cela nous nous sommes placés dans des conditions idéales de diffraction : faisceau d'électrons parfaitement parallèle (l'onde incidente est une onde plane), surface du cristal totalement plane, rétrodiffusion, absorption et vibrations du réseau négligés, prise en compte de la première zone de Laue uniquement (ce qui signifie que l'on applique l'approximation du potentiel projeté). Ne pas faire ces approximations simplificatrices est possible au prix de complications plus ou moins importantes du formalisme, qui auront surtout pour conséquence principale d'empêcher l'utilisation de toute expression analytique simple. Certains phénomènes sont même loin d'être éclaircis précisément, notamment l'absorption et les vibrations du réseau sont souvent traités de façon simpliste : pour l'absorption cela s'explique par le fait que l'on sait mal la traiter quantitativement, tandis que pour les vibrations du réseau le formalisme utilisé jusqu'à présent s'applique à l'approximation cinématique (par l'introduction d'un facteur de Debye-Waller), mais rien de très précis n'a encore été fait pour traiter les effets certainement importants dûs aux diffusions multiples.

Le fait de ne pas prendre en compte ces phénomènes secondaires (mais importants dans certaines conditions) n'a pas d'incidence sur l'interprétation physique des effets principaux que l'on souhaite mettre en évidence, d'autant plus que nous nous sommes intéressés essentiellement au mode Haute-Résolution pour lequel ces phénomènes interviennent peu.

Par ailleurs il sera assez peu question du rôle joué par la fonction de transfert du microscope ce qui étonnera peut-être les microscopistes étant donné son importance dans la formation de l'image HR. Nous nous sommes surtout attachés à décrire la véritable fonction d'onde des électrons à la sortie de la lame avant de considérer sa détérioration par le transfert. Par exemple la fonction d'onde électronique possède toujours un *maximum* à l'aplomb de toutes les colonnes atomiques tandis que le transfert peut "déplacer" la position des *extrema* d'intensité entre les colonnes. Il est même fréquent que certaines

colonnes atomiques dans des alliages ordonnés ne soient pas visibles, ce qui complique sérieusement l'analyse des images (du moins l'analyse chimique) car il y a une sorte de "mélange" d'information venant de différentes colonnes atomiques. Mais l'analyse des images ne peut se faire qu'après une bonne compréhension du comportement de la densité électronique, l'effet du transfert étant essentiellement une perte d'information (quoique parfois utile dans certains cas : les images sont souvent plus simples et cela n'est pas toujours un désavantage). De plus l'évolution constante des performances du microscope électronique laisse espérer que l'on pourra améliorer les fonctions de transfert et obtenir des images plus fidèles de la densité électronique.

Ajoutons également que notre étude s'applique aux structures cristallines simples qui "vues" selon certaines orientations apparaissent comme des colonnes atomiques bien séparées, ce qui regroupe en fait une grande classe de matériaux cristallins courants. Nous avons en particulier beaucoup étudié les alliages cristallisés selon la structure cubique face centrée (CFC) car elle est très répandue. Mais la plupart de nos arguments sont valables pour toute structure formée de colonnes atomiques bien séparées.

Une part importante de la thèse a été consacrée à la mise au point de programmes de simulation de diffraction électronique. Au début de ma thèse il existait déjà de nombreux programmes de simulation très complets, notamment celui de Stadelmann, mais afin de pouvoir contrôler tous les paramètres du problème, j'ai préféré écrire un nouveau programme certes moins général (applicable à des structures simples et négligeant tous les phénomènes décrits précédemment), mais beaucoup plus maniable. Je trouve également qu'il est très formateur d'écrire soi-même un programme car cela oblige à comprendre chaque étape du formalisme. Par contre il ne faut pas que cela devienne une fin en soi, mais plutôt un outil pour faire des expériences numériques qui nous permet de toucher véritablement du doigt les problèmes, et souvent aussi de deviner un résultat plus général. Par exemple il aurait été très difficile, voire impossible, de développer et de valider l'approximation de la colonne atomique sans avoir recours aux simulations.

Dans le cadre du développement des programmes de simulation j'ai été amené à écrire des programmes qui n'étaient plus tout à fait en rapport direct avec le sujet initial de la thèse ; en particulier j'ai écrit un programme de simulation de franges engendrées par les parois d'antiphase en microscopie électronique conventionnelle (champ sombre dynamique, faisceau faible). Les résultats correspondant à ce travail n'ont pas été présentés dans cette thèse par souci de cohérence, et pour ne pas alourdir encore cette thèse qui est assez chargée en équations. Ces résultats sont présentés dans un article de colloque assez détaillé³.

³Barreteau *et al.* Journal de Physique IV, C3-65.

Plan de la thèse

Le premier chapitre décrit de façon très détaillée le formalisme de la théorie dynamique de la diffraction des électrons. Ce chapitre pose les bases pour la compréhension de la suite, il est extrêmement détaillé car j'ai souhaité faire une description la plus "propre" possible afin que le lecteur puisse refaire facilement les calculs par lui-même. Tout n'est donc pas absolument nécessaire dans ce chapitre pour aborder les chapitres suivants. Le formalisme développé a été placé volontairement dans le cadre de la physique du solide, il est donc possible que cela ne corresponde pas tout à fait aux présentations plus traditionnelles rencontrées habituellement, mais en principe elles sont toutes équivalentes (si les hypothèses simplificatrices sont les mêmes). Une étude du cas des structures simples monoatomiques est présentée, celle-ci n'est sans doute pas d'un grand intérêt pratique pour les microscopistes qui étudient des objets beaucoup plus complexes, mais cela permet de bien poser les bases pour la suite de l'étude. La dernière section est consacrée à une méthode classique de la physique du solide (ondes planes orthogonalisées) qui s'applique parfaitement à la diffraction électronique, c'est la partie de ce chapitre qui correspond à un véritable apport personnel en théorie dynamique.

Le deuxième chapitre étudie la diffraction des alliages ordonnés. C'est un chapitre également assez touffu, où j'ai essayé de tirer un maximum de conclusions physiques générales, permettant d'aborder plus facilement le cœur de la problématique de cette thèse : l'effet du désordre chimique. Le fait que l'analyse des alliages ordonnés soit plus simple que celui des alliages désordonnés permet de faire des calculs exacts et de mettre en évidence des phénomènes assez fins (par exemple le couplage entre les différents états de valence pour les alliages lourds). Cela permet aussi de fixer un peu les limites des approximations que l'on introduit dans le troisième chapitre, c'est à dire les limites de ce que l'on est capable de dire pour le moment sur l'effet du désordre chimique.

Le troisième chapitre traite du cœur du sujet. L'approximation (approximation de la colonne atomique) utilisée pour traiter l'effet du désordre chimique est maintenant assez classique en microscopie électronique, mais son utilisation systématique dans les alliages désordonnés n'avait pas été faite précisément jusqu'à présent. Certaines études importantes avaient été réalisées mais aucune ne décrivait de façon générale et prédictive le comportement de la fonction d'onde électronique en présence de désordre. Par ailleurs les analyses faites s'appliquent souvent à des cas particuliers et les limites de validité des méthodes utilisées ne sont pas bien définies. Dans ce chapitre j'ai développé un modèle physique le plus simple possible qui puisse traiter correctement les effets dynamiques en présence de désordre. Ce modèle met en évidence les paramètres physiques pertinents pour l'analyse des phénomènes, et permet de traiter l'effet du désordre chimique aussi

bien en mode image HR qu'en mode diffraction. En image le désordre apparaît sous la forme de fluctuations locales reliées directement à un paramètre physique σ caractéristique du matériau, en diffraction le désordre se traduit par l'apparition d'une diffusion diffuse dont on donne une formulation explicite. Des exemples précis d'un intérêt physique particulier (par exemple les interfaces dans les semi-conducteurs) ont été traités en détail. L'avantage de notre démarche est de permettre de faire des prévisions assez générales et de fixer les limites de validité des différentes méthodes proposées jusqu'à présent.

Le quatrième chapitre qui tient lieu de conclusion s'attache à la fois, à faire le lien avec les problèmes expérimentaux rencontrés par les microscopistes, comme la fonction de transfert, mais aussi à mettre en relation les différentes approches proposées jusqu'à présent, avec le formalisme exposé dans cette thèse. Je montre également comment ce formalisme peut être appliqué à de nombreux autres problèmes physiques, en particulier à la détermination des effets de vibrations du réseau sur la diffraction électronique, ce qui pourrait permettre de définir par exemple un facteur de Debye-Waller dynamique. La méthode développée au cours de cette thèse permet également d'envisager de multiples applications à des situations expérimentales assez diverses.

En annexe de cette thèse j'ai décrit de façon assez détaillé les méthodes de calcul utilisées en microscopie électronique, ce n'est pas fondamental pour la compréhension de la thèse, mais ayant acquis une bonne connaissance pratique des différents algorithmes les plus répandus, j'ai estimé utile de mettre à plat mes connaissances sur le sujet, en espérant que cela sera utile aux chercheurs qui veulent obtenir un "panorama" à peu près complet des différentes méthodes ainsi que leurs limites. J'ai également fait figurer en annexe un calcul un peu long et technique sur la détermination de la diffraction par un alliage désordonné (Bragg et diffus) dans l'approximation de la colonne itérée dont le formalisme est développé dans le troisième chapitre.

Avertissement au lecteur

Dans cette thèse j'ai eu recours assez fréquemment aux notes de bas de page pour faire des remarques assez générales, mais j'ai aussi utilisé un procédé un peu moins courant pour faire des remarques plus pointues :

◇ ces remarques sont écrites avec une police de caractère différentes du texte principal et précédées du signe ◇, elles pourront aisément être sautées en première lecture sans problème de compréhension pour la suite.

Chapitre 1

Théorie Dynamique

Après de longues réflexions, je ne peux qu'être convaincu qu'il n'existe aucune tendance innée menant à un progrès dans le développement.

Darwin

Le piédestal ne sera pas renversé tant que nous n'aurons pas abandonné l'idée de progrès et de complexification, et que nous ne considérerons pas Homo sapiens comme un fétu tardif dans le buisson touffu des formes de la vie, comme une minuscule ramification qui n'apparaîtrait certainement pas une seconde fois si nous replantions la graine du buisson et si nous le laissons repousser.

Stephen Jay Gould, Pour la Science décembre 1994

1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrire les bases de la théorie dynamique de la diffraction élastique des électrons rapides. C'est une théorie actuellement quasiment achevée et qui ne recèle pas de difficultés particulières mais il existe plusieurs approches possibles. L'une est plutôt basée sur un langage d'optique, son origine s'explique de façon évidente par la nature de l'instrument utilisant ces phénomènes de diffraction électronique : le microscope électronique. L'autre est basée sur la mécanique quantique. L'équivalence entre ces deux approches a été démontrée assez tard dans les années soixante-dix quatre-vingts [1] Goodman et Moodie 1974, [2] Van Dyck 1975 et [3] Van Dyck 1980¹ ce qui peut surprendre *a priori* puisque des équivalences de ce type avaient été démontrées très tôt dès

¹De nombreux articles et livres ont par la suite été publiés explicitant en détail le formalisme : [4] Gratias et Portier 1983, Van Dyck [5] 1985, [6] 1987, [7] 1989, [8] 1992, [9] Portier 1991, [10] Vaïnstein 1987, [11] Amelinckx et Van Dyck 1993, [12] Wang 1995.

les débuts de la mécanique quantique. Ceci est cependant un phénomène très classique dans l'histoire des sciences dont l'évolution est loin d'être logique et linéaire.

Aujourd'hui encore cette équivalence ne semble toujours pas être très utilisée dans le monde de la microscopie électronique. De plus il existe des modes de microscopie très différents correspondant en fait à des approximations distinctes de la physique électronique : électrons presque libres (théorie cinématique ou théorie dynamique à 2 ondes) ou liaisons fortes (mode haute résolution) qui contribuent un peu plus à semer le trouble. Des théories simples ont été développées dans le cadre de la microscopie conventionnelle en champ sombre ou champ clair et le lien avec la théorie des électrons presque libres a été fait assez tôt ([13] Howie et Whelan 1967, [14] Cowley 1981). En revanche malgré plusieurs travaux importants ([15] Kambe, Lehmfuhl et Fujimoto 1974, [16] Fujimoto 1978, [17] Buxton, Loveluck et Steeds 1978, [18] Kambe 1982, [19] Van Dyck 1989) les analyses similaires concernant l'imagerie haute résolution n'ont pas été tellement développées.

Actuellement il existe de nombreux programmes de simulation basés sur l'une ou l'autre des approches : les programmes "multislice" plutôt de type "optique" ([20] Cowley 1957, [21] Ishizuka et Uyeda 1977, [22] Ishizuka 1982, [23] Van Dyck 1982, [24],[25] Coene et Van Dyck 1984, [26] De Jong Coene et Van Dyck 1987) et les programmes utilisant le formalisme des fonctions de Bloch([27] Bethe 1928, [28] Metherell 1975,[29] Chukhovskii et Vergasov 1990, [14] Cowley 1981). Chacun ayant leurs avantages et leurs inconvénients ([30] Self *et al.* 1983, [31] et [32] Stadelmann 1987,1993) : les premiers sont plus efficaces au sens algorithmique (bien que souffrant parfois de certaines instabilités numériques), mais leur interprétation physique est difficile, et ils ne peuvent être utilisés que comme une "boite noire" nous fournissant un résultat final sans beaucoup de détails physiques intermédiaires ; les seconds sont basés sur un formalisme synthétique utilisant le langage traditionnel de la mécanique quantique, mais ils souffrent d'un manque d'efficacité algorithmique.

De manière générale malgré leur utilité pratique évidente (simulation de situations complexes) ces programmes ne permettent pas de comprendre physiquement les phénomènes. Il est alors indispensable de construire des modèles simples nous permettant d'analyser et d'interpréter le résultat de calculs numériques lourds, et d'aborder des phénomènes complexes tels que le désordre chimique ou les déplacements dans les matériaux. Par exemple il est intéressant de savoir si les images obtenues en Haute Résolution (HR) peuvent nous permettre d'obtenir une information au moins semi-quantitative sur les déplacements ou sur des concentrations locales dans les échantillon comportant un certain désordre chimique. Le problème crucial est de savoir si les images HR répondent plus ou moins linéairement au désordre à l'intérieur de l'échantillon.

La difficulté du problème réside dans le fait que les électrons interagissent fortement avec la matière, si bien qu'un grand nombre de diffusions répétées vont avoir lieu dans le cristal. Il n'est donc pas possible de se contenter de la première approximation de Born qui revient à ne considérer que les diffusions simples, la fonction d'onde étant alors directement proportionnelle au potentiel d'interaction. Dans ce cas la "réaction" de la fonction d'onde à un désordre sera nécessairement linéaire, et il est relativement simple de remonter à l'information sur l'intérieur du cristal à partir de la fonction d'onde. En revanche si des diffusions multiples interviennent la dépendance de la fonction d'onde vis à vis d'un désordre sera *a priori* beaucoup plus complexe. C'est l'objet de cette thèse de traiter l'effet du désordre chimique (essentiellement) sur le comportement de la fonction d'onde.

De nombreuses techniques de structure électronique ont été développées pour traiter l'effet du désordre sur le comportement des électrons dans les matériaux. Ces techniques utilisent des modèles simples (liaisons fortes, électrons presque libres) ou plus sophistiqués (fonctions de Green, KKR etc). L'approximation du potentiel cohérent (CPA : Coherent Potential Approximation) en particulier est un outil extrêmement efficace pour traiter le désordre chimique ([33] Ducastelle 1991). Ces techniques ont été utilisées dans de nombreux domaines et notamment dans le cadre de la diffraction des électrons lents (LEED).

Avant de développer de telles méthodes, qui bien que certainement très adaptées à notre problème n'en sont pas moins extrêmement lourdes et difficiles à programmer, il est préférable d'étudier en détail les équations de diffraction dynamique afin d'en tirer tous les paramètres physiques pertinents. Notre objectif dans ce chapitre sera donc de montrer qu'une analyse en terme de structure électronique standard permet de décrire de façon un peu unifiée les différents domaines de la diffraction élastique, et fournit une description simple du comportement des électrons dans un échantillon. Tous les arguments avancés dans ce chapitre ne sont pas nouveaux (à l'exception de la partie concernant la méthode des ondes planes orthogonalisée introduite en fin de chapitre), le but étant de fournir un exposé simple et concis d'une théorie qui souffre parfois d'une certaine confusion. Après avoir posé les bases de la théorie de la diffraction des électrons rapides nous pourrons alors aborder, dans les chapitres suivants, des situations plus complexes.

1.2 Formalisme général

L'équation générale qui décrit la diffusion élastique des électrons par un potentiel V s'écrit ([34] Howie 1970) :

$$(\Delta + k_i^2)\Phi = V\Phi \quad (1.1)$$

où k_i^2 est le module du vecteur d'onde incident :

$$k_i = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_o e U_o + \frac{e^2 U_o^2}{c^2}} \quad (1.2)$$

m_o est la masse au repos de l'électron, e la (valeur absolue de la) charge électronique, c la vitesse de la lumière dans le vide et U_o la tension accélératrice. L'énergie potentielle V dans l'échantillon est reliée très simplement au potentielle électrostatique W par la relation :

$$V = -\frac{2m}{\hbar^2} eW \quad (1.3)$$

où m est la masse relativiste

$$m = \gamma m_o \quad ; \quad \gamma = 1 + \frac{eU_o}{m_o c^2} = 1 + 1.958 \cdot 10^{-3} U_o (\text{kilo-Volt}) \quad (1.4)$$

Notons que dans ce système d'unités V a la dimension de l'inverse d'une longueur au carré, nous utiliserons généralement les \AA^{-2} (eW par contre a la dimension d'une énergie que l'on exprime généralement en électron-volt). On peut exprimer les \AA^{-2} dans le système plus classique en structure électronique, l'électron-volt ; ainsi on a $1 \text{\AA}^{-2} = 3.82/\gamma \text{ eV}$, cette équivalence dépend explicitement de la tension accélératrice par le coefficient relativiste γ . D'autre part on remarque que la tension accélératrice U_o intervient à deux niveaux : elle apparaît de façon évidente dans l'expression du vecteur d'onde mais également dans l'expression de l'énergie potentielle V par l'intermédiaire du facteur relativiste. Cette correction relativiste n'est pas évidente a priori car le mariage de la mécanique quantique et de la relativité se fait par l'intermédiaire de l'équation de Dirac ([35] Dirac 1930)). Si dans notre cas la correction se fait de façon aussi simple c'est qu'implicitement il a été tenu compte du fait que le mouvement est relativiste dans une direction de propagation privilégiée (l'axe du microscope), tandis que le mouvement transverse (dans le plan de l'échantillon) fait intervenir des énergies beaucoup plus faibles ([36] Fujiwara 1961). La correction relativiste n'en est pas pour autant négligeable, on voit en effet d'après la formule (1.3) que le potentiel est multiplié par γ et donc fictivement les électrons vont voir un potentiel plus attractif à forte énergie.

Dans le tableau ci dessous nous avons donné les ordres de grandeur du facteur relativiste en fonction du potentiel accélérateur, qui nous montre que dans les conditions usuelles de microscopie les électrons sont relativistes.

$U_o(kV)$	γ
50	1.098
100	1.195
200	1.391
500	1.978
1000	2.957

1.2.1 Equation de Schrödinger bidimensionnelle

Une des caractéristiques essentielles de la microscopie électronique à transmission est que l'isotropie spatiale est brisée. En effet l'espace peut être décomposé en une direction z selon l'axe optique et un plan (x, y) perpendiculaire à z : les variables x et y d'une part et z d'autre part sont appelées à jouer des rôles distincts dans le formalisme. C'est l'approximation des petits angles qui distingue la direction z ([4] Gratias et Portier 1983).

Essayons d'être un peu plus précis sur la géométrie du problème. Il est très pratique de choisir comme direction z , non pas la direction initiale de propagation des électrons i.e. le vecteur d'onde incident \vec{k}_i , mais plutôt de se repérer par rapport à un axe de zone (axe de forte symétrie par exemple [001]) du cristal qui est le plus proche de la direction incidente. En fait ce choix correspond à la démarche du microscopiste qui commence par se placer en axe de zone afin de pouvoir se "repérer" dans le cristal. Ensuite selon le mode de microscopie utilisé il va incliner l'échantillon ou l'aligner parfaitement sur l'axe de zone. C'est donc cet axe que l'on choisit comme direction Oz , le plan (x, y) étant perpendiculaire. Le vecteur d'onde incident \vec{k}_i qui n'est plus nécessairement exactement suivant Oz (mais doit en être proche) a une composante dans le plan (x, y) que l'on notera \vec{q}_i soit $\vec{k}_i = (\vec{q}_i, k_i^z)$ (cf. fig. 1.1).

Pour tenir compte de l'anisotropie du problème dans les équations on isole le terme $e^{ik_i^z z}$ qui oscille fortement selon Oz , du fait de la petite longueur d'onde des électrons, et on écrit Φ sous la forme :

$$\Phi(\vec{r}) = e^{ik_i^z z} \Psi(\vec{\rho}, z) \quad \text{avec} \quad \vec{\rho} = (x, y) \quad (1.5)$$

Par construction \vec{k}_i est proche de l'axe de zone Oz donc $\Psi(\vec{\rho}, z)$ doit varier lentement avec z . En reportant (1.5) dans (1.1) et négligeant $\partial^2 \Psi / \partial z^2$ ce qui revient à négliger la rétrodiffusion des électrons on obtient :

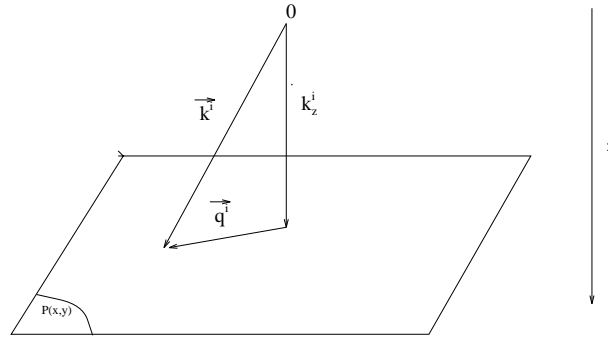


FIG. 1.1 – Géométrie de la diffraction : l'axe Oz est l'axe de zone de référence.

$$\begin{cases} i\partial\Psi/\partial z = \mathcal{H}\Psi \\ \mathcal{H} = (-\Delta_{\vec{p}} - q_i^2 + V)/2k_i^z \end{cases} \quad (1.6)$$

$\Delta_{\vec{p}} = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ est l'opérateur énergie cinétique transverse. Il est également pratique de définir un autre Hamiltonien H :

$$\begin{cases} H = -\Delta_{\vec{p}} + V \\ \mathcal{H} = (H - q_i^2)/2k_i^z \end{cases} \quad (1.7)$$

Comme cela a été remarqué par plusieurs auteurs ([3] Van Dyck 1980, [4] Gratiás et Portier 1983, [37] Watanabe *et al.* 1990) l'équation (1.6) est équivalente à une équation de Schrödinger bidimensionnelle dépendant du temps où l'épaisseur z joue le rôle du temps.

1.2.2 Potentiel projeté

En général le potentiel V dépend de z et donc l'Hamiltonien dépend du "temps" z ce qui *a priori* rend le problème plus compliqué. Mais l'approximation courante consiste à remplacer le potentiel par sa projection le long de l'axe Oz . Ceci est possible du moins sur une faible épaisseur d . En général cette approximation s'applique bien pour des épaisseurs de l'ordre de 4-5 Å. Si la structure est périodique selon z , projeter sur une couche équivaut à projeter sur toute l'épaisseur du cristal, mais dans le cas général on peut appliquer successivement l'approximation du potentiel projeté. Sur la couche de projection le potentiel $V(\vec{p}, z)$ peut alors être remplacé par :

$$V(\vec{p}) = \frac{1}{d} \int_0^d V(\vec{p}, z) dz \quad (1.8)$$

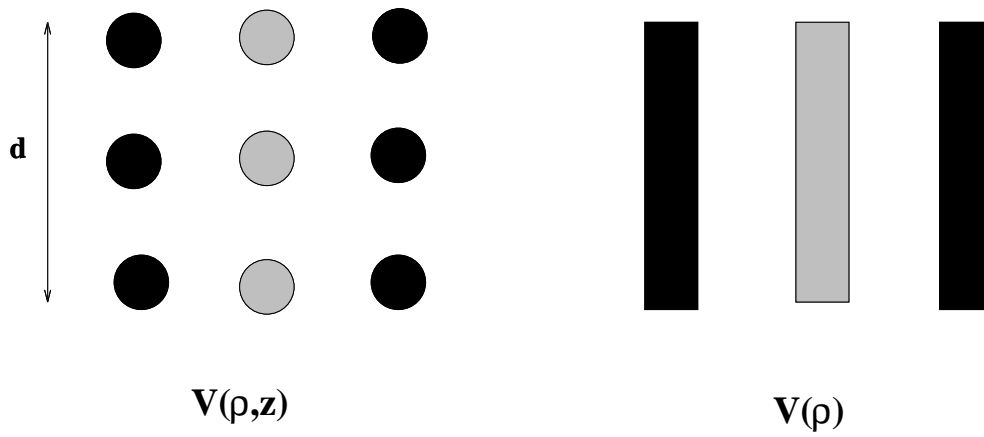


FIG. 1.2 – Potentiel réel $V(\vec{\rho}, z)$ et potentiel projeté $V(\vec{\rho}) = 1/d \int_0^d V(\vec{\rho}, z) dz$.

1.2.3 Intégration formelle des équations de la diffraction

L'intégration formelle de l'équation de Schrödinger bidimensionnelle (1.6) est immédiate en terme d'opérateur d'évolution U .

$$\Psi(\vec{\rho}, z) = U(z, 0)\Psi(\vec{\rho}, 0) \quad \text{avec} \quad U(z, 0) = e^{-i\mathcal{H}z} \quad (1.9)$$

$\Psi(\vec{\rho}, 0)$ est la fonction d'onde des électrons à l'entrée de l'échantillon ($z = 0$). Cette écriture pour l'instant est purement formelle mais elle permet d'avoir une expression compacte et élégante. Il reste à noter que cette expression n'est valable que dans le domaine de validité du potentiel projeté. Si l'on applique cette approximation sur les couches successives $(0, z_1), (z_1, z_2), \dots, (z_{n-1}, z_n)$ l'opérateur d'évolution total s'écrit alors :

$$U(z_n, 0) = U(z_n, z_{n-1}), \dots, U(z_1, 0) \quad (1.10)$$

où l'approximation du potentiel projeté a été utilisée pour chaque couche.

Il est alors très pratique d'utiliser le formalisme opératoire de la mécanique quantique avec les notations de Dirac en bra $|\rangle$ et ket $\langle|$ ([35] Dirac 1930, [38] Messiah 1959, [39] Schiff 1968, [40] Cohen Tannoudji *et al.* 1975). L'état initial est noté $|\Psi_0\rangle$, la fonction d'onde correspondante²s'écrit dans l'espace réel $\Psi(\vec{\rho}, 0) = \langle \vec{\rho} | \Psi_0 \rangle$; de même à l'épaisseur z le vecteur d'état est noté $|\Psi_z\rangle$ et alors $\Psi(\vec{\rho}, z) = \langle \vec{\rho} | \Psi_z \rangle$.

²Il faut bien distinguer le vecteur d'état $|\Psi\rangle$ et sa représentation dans une base particulière. En particulier dans l'espace réel $\Psi(\vec{\rho}, 0) = \langle \vec{\rho} | \Psi \rangle$ est la "traditionnelle" fonction d'onde que l'on doit bien différencier du vecteur d'état. On essaiera au cours de cette thèse d'être le plus précis possible sur ces définitions qui ne sont pas uniquement des questions de vocabulaire.

◇ Avec les notations de Dirac toute base orthonormée $|i\rangle$ vérifie une relation appelée communément relation de fermeture qui s'écrit symboliquement : $\sum_i |i\rangle\langle i| = 1$. Ce qui est une façon élégante (et utile dans les calculs) d'écrire l'opérateur unité dans une base orthonormée. Notons tout de même que le fait de considérer une base orthonormée est crucial car dans ce cas la base directe et la base duale coïncident. Si l'on doit manipuler des bases quelconques il faut être extrêmement prudent dans la manipulation des relations de fermetures. De manière générale en représentation $|i\rangle$ tout opérateur o s'écrit simplement $o = \sum_{i,j} |i\rangle\langle i| o |j\rangle\langle j|$. Si cette base est de plus une base de vecteurs propres de o alors l'opérateur devient diagonal $\langle i|o|j\rangle = \delta_{i,j} o_{i,i}$ dans cette représentation.

Avec ces notations de Dirac l'équation d'évolution (1.9) s'écrit formellement.

$$|\Psi_z\rangle = U(z, 0)|\Psi_0\rangle \quad (1.11)$$

Le problème est alors de calculer l'opérateur d'évolution $U(z, 0)$. Il existe des méthodes numériques itératives consistant à approcher $U(z, 0)$ le mieux possible, mais dans ce cas aucune information autre que numérique ne peut être tirée du calcul. Il est cependant possible de poursuivre le calcul plus loin en utilisant le fait que H est un opérateur hermitique et donc diagonalisable dans sa base de vecteurs propres $|\alpha\rangle$, de valeurs propres associées ε_α .

$$H|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\alpha\rangle \quad (1.12)$$

et l'on a de façon évidente pour l'Hamiltonien \mathcal{H} :

$$\mathcal{H}|\alpha\rangle = \gamma_\alpha|\alpha\rangle \quad \text{avec} \quad \gamma_\alpha = \frac{\varepsilon_\alpha - q_i^2}{2k_i^z} \quad (1.13)$$

L'opérateur d'évolution $U(z, 0) = e^{-i\mathcal{H}z}$ est un opérateur unitaire qui s'exprime très simplement dans la base propre³ :

$$\begin{cases} U(z, 0) &= \sum_{\alpha} |\alpha\rangle e^{-i\gamma_\alpha z} \langle \alpha| \\ |\Psi_z\rangle &= \sum_{\alpha} |\alpha\rangle e^{-i\gamma_\alpha z} \langle \alpha|\Psi_0\rangle \end{cases} \quad (1.14)$$

Toute la dépendance du vecteur d'état avec l'épaisseur se trouve dans les termes exponentiels $e^{-i\gamma_\alpha z}$, la dépendance spatiale transverse s'exprime par l'intermédiaire des vecteurs propres bidimensionnels.

³Dans le cas général la base des vecteurs propres du Hamiltonien n'a aucune raison d'être discrète, mais afin de ne pas alourdir les notations, et à chaque fois que le caractère continu ou discret des états propres n'est pas fondamental pour la discussion physique, nous écrivons toujours des sommes discrètes.

1.2.4 Image et Diffraction

En mécanique quantique les deux grandes bases de représentation des opérateurs sont la représentation dans l'espace réel $|\vec{p}\rangle$ et la représentation dans l'espace réciproque⁴ $|\vec{q}\rangle$. On utilise souvent les conventions de la physique du solide en se servant des conditions aux limites périodiques (aussi appelées conditions de Born-Von Karman : BVK) essentiellement pour des raisons de facilité d'utilisation⁵. Avec ces conventions les vecteurs $|\vec{q}\rangle$ prennent des valeurs discrètes (infiniment proches les unes des autres) et les états $|\vec{q}\rangle$ sont normalisés à une fonction δ de Kronecker $\langle \vec{q} | \vec{q}' \rangle = \delta_{\vec{q}, \vec{q}'}$. Dans l'espace réel les ondes planes s'écrivent sous la forme :

$$\langle \vec{p} | \vec{q} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{p}} \quad (1.15)$$

où Ω_s est l'aire du plan (x, y) . Les cristallographes préfèrent souvent écrire $2\pi\vec{q}$ à la place de \vec{q} . Avec notre convention la longueur d'onde s'exprime sous la forme $\lambda = 2\pi/q$.

◇ *Le fait de choisir d'écrire les ondes planes dans l'espace réel sous la forme $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{p})$ impose que l'on définisse la transformée de Fourier d'une fonction $f(\vec{p})$ par :*

$$f(\vec{q}) = \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{p}) f(\vec{p}) d\vec{p}$$

et la transformée inverse :

$$f(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \exp(i\vec{q} \cdot \vec{p}) f(\vec{q}) d\vec{q}$$

On montre aussi que la transformée de Fourier d'une onde plane est égale à une distribution de Dirac :

$$\int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{p}) d\vec{p} = (2\pi)^2 \delta(\vec{q})$$

et symétriquement :

$$\int \exp(i\vec{q} \cdot \vec{p}) d\vec{q} = (2\pi)^2 \delta(\vec{p})$$

En réalité avec le formalisme de la physique du solide ces relations s'écrivent de façon légèrement différente. Un vecteur d'état $|\Psi\rangle$ s'écrit dans l'espace réciproque :

$$\langle \vec{q} | \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \int_{\Omega_s} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{p}) \langle \vec{p} | \Psi \rangle d\vec{p}$$

⁴L'espace réciproque est aussi appelé espace dual, espace de Fourier ou base d'ondes planes.

⁵Les conditions BVK permettent en particulier de ne pas avoir à utiliser les fonctions δ de Dirac ([35] Dirac 1930) et les distributions.

Et dans l'espace réel :

$$\langle \vec{\rho} | \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\vec{q}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{\rho}) \langle \vec{q} | \Psi \rangle$$

Les valeurs prises par les vecteurs \vec{q} étant discrètes mais infiniment proches les unes des autres, on peut transformer la somme discrète en intégrale. Ce qui donne en utilisant les conditions de BVK et la relation $\sum_{\vec{q}} = \frac{\Omega_s}{(2\pi)^2} \int d\vec{q}$:

$$\langle \vec{\rho} | \Psi \rangle = \frac{\sqrt{\Omega_s}}{(2\pi)^2} \int \exp(i\vec{q} \cdot \vec{\rho}) \langle \vec{q} | \Psi \rangle d\vec{q}$$

D'autre part la relation d'orthonormalisation des ondes planes $\langle \vec{q} | \vec{q}' \rangle = \delta_{\vec{q}, \vec{q}'}$ peut également s'écrire en introduisant la relation de fermeture dans l'espace réel, ce qui donne :

$$\langle \vec{q} | \vec{q}' \rangle = \frac{1}{\Omega_s} \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{\rho}) \exp(i\vec{q}' \cdot \vec{\rho}) d\vec{\rho} = \frac{(2\pi)^2}{\Omega_s} \delta(\vec{q} - \vec{q}')$$

d'où l'équivalence formelle pour passer d'une représentation d'un cristal infini utilisant les distributions δ de Dirac, à la représentation de physique du solide avec les conditions périodiques de BVK utilisant les fonctions discrètes δ de Kronecker :

$$\delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \iff \frac{(2\pi)^2}{\Omega_s} \delta(\vec{q} - \vec{q}')$$

Dans l'espace réel (mode image) la densité électronique à la sortie de l'échantillon s'écrit :

$$I(\vec{\rho}, z) = |\Psi(\vec{\rho}, z)|^2 \quad ; \quad \Psi(\vec{\rho}, z) = \sum_{\alpha} \langle \vec{\rho} | \alpha \rangle e^{-i\gamma_{\alpha} z} \langle \alpha | \Psi_0 \rangle \quad (1.16)$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{\rho}, z)$ peut s'écrire de façon plus explicite :

$$\Psi(\vec{\rho}, z) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^* \phi_{\alpha}(\vec{\rho}) e^{-i\gamma_{\alpha} z} \quad (1.17)$$

avec par définition

$$C_{\alpha} = \langle \Psi_0 | \alpha \rangle \quad ; \quad \phi_{\alpha}(\vec{\rho}) = \langle \vec{\rho} | \alpha \rangle \quad (1.18)$$

L'intensité diffractée $I(\vec{q}, z)$ carré de l'amplitude diffractée $\Psi(\vec{q}, z)$ dans la direction $\vec{k} = (\vec{q}, k_i^z)$ s'écrit :

$$I(\vec{q}, z) = |\Psi(\vec{q}, z)|^2 \quad ; \quad \Psi(\vec{q}, z) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^* \phi_{\alpha}(\vec{q}) e^{-i\gamma_{\alpha} z} \quad (1.19)$$

avec

$$\phi_{\alpha}(\vec{q}) = \langle \vec{q} | \alpha \rangle = \int \frac{d\vec{\rho}}{\sqrt{\Omega_s}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\rho}} \phi_{\alpha}(\vec{\rho}) \quad (1.20)$$

En microscopie “traditionnelle” l’état incident $|\Psi_0 \rangle$ est une onde plane “pure” $|\vec{q}_i \rangle$; et la grandeur $C_{\alpha} = \phi_{\alpha}(\vec{q})$ est communément appelée coefficient d’excitation.

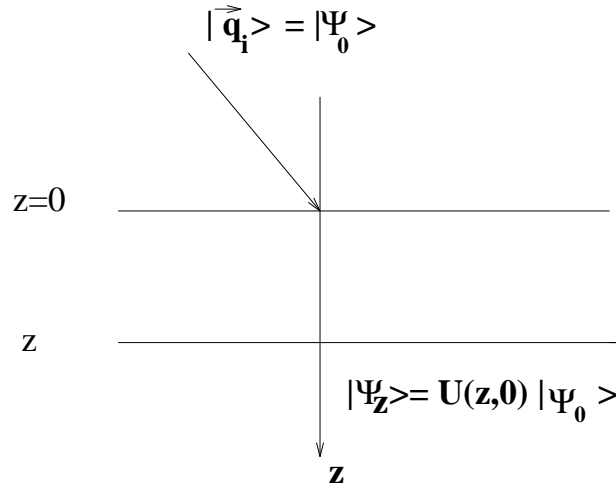


FIG. 1.3 – Représentation schématique des vecteurs d’états de l’équation de Schrödinger bidimensionnelle : $(0z)$ est l’axe de zone, $z = 0$ est la face d’entrée du cristal et $|\Psi_0 \rangle = |\vec{q}_i \rangle$ est l’onde plane incidente. $|\Psi_z \rangle$ est le vecteur d’état après une propagation sur une épaisseur z de cristal.

1.2.5 Potentiel cristallin et facteurs de diffusion atomique

Considérons une structure simple avec un axe Oz d’orientation simple selon lequel la structure apparaît comme des colonnes bien séparées. Par exemple la structure CFC vue selon l’axe Oz parallèle à $[001]$. Le potentiel tridimensionnel $V(\vec{r})$ est la superposition de potentiels atomiques $V(\vec{r}) = \sum_{at} \mathcal{V}_{at}(\vec{r})$. La structure CFC vue selon l’axe Oz est formée d’un réseau carré de paramètre de maille $a/2$. On peut appliquer l’approximation du potentiel projeté sur un seul plan atomique ($d = a/2$) auquel cas chaque maille doit être “coupée” en deux et l’on doit considérer deux réseaux bidimensionnels carrés

(de maille $\sqrt{2}/2a$) identiques mais décalés l'un de l'autre d'un vecteur de translation $\vec{\tau} = a/2(1, 0, 0)$. En fait dans la très grande majorité des cas la projection sur une double couche atomique de l'épaisseur d'une maille CFC ($d = a$) est une très bonne approximation (figure 1.4)⁶.

Considérons tout d'abord un solide monoatomique. Le potentiel projeté s'écrit :

$$V = \sum_{\vec{n}} V_{\vec{n}} \quad ; \quad V_{\vec{n}}(\vec{\rho}) = \mathcal{V}(\vec{\rho} - \vec{n}) \quad (1.21)$$

où $\mathcal{V}(\vec{\rho} - \vec{n})$ est le potentiel projeté de la colonne \vec{n} . Pour l'instant nous avons exprimé V dans l'espace réel car c'est la représentation la plus immédiate physiquement, mais la représentation dans la base des ondes planes est également très utile pour tous les phénomènes de diffraction pour lesquels c'est la base la plus adaptée. Dans la base $|\vec{q}\rangle$ le potentiel V s'écrit de façon générale :

$$V = \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} |\vec{q}\rangle \langle \vec{q}| V |\vec{q}'\rangle \langle \vec{q}'| \quad (1.22)$$

et l'élément de matrice $\langle \vec{q}| V |\vec{q}'\rangle$ est donné par

$$\langle \vec{q}| V |\vec{q}'\rangle \equiv V(\vec{q} - \vec{q}') = S(\vec{q} - \vec{q}') \int \frac{d\vec{\rho}}{\omega_s} e^{-i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{\rho}} \mathcal{V}(\vec{\rho}) \quad (1.23)$$

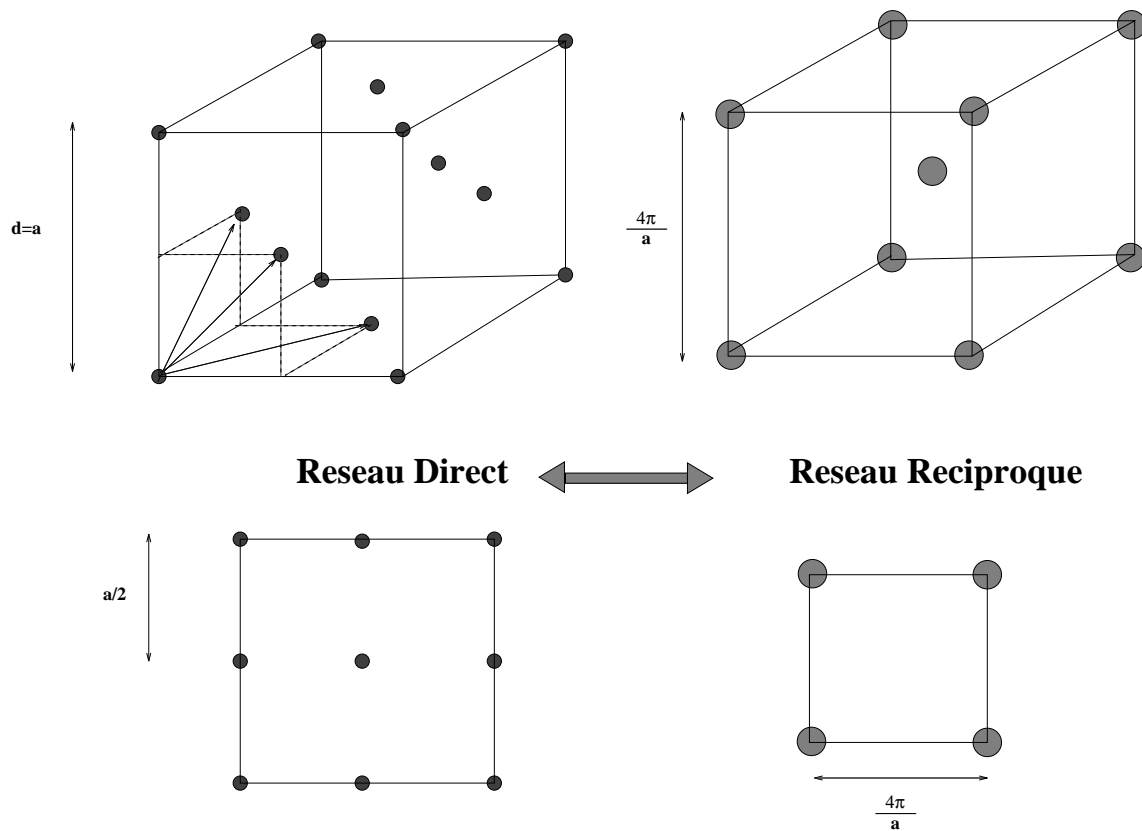
où $S(\vec{q} - \vec{q}')$ est le facteur de structure du cristal tout entier :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} \quad (1.24)$$

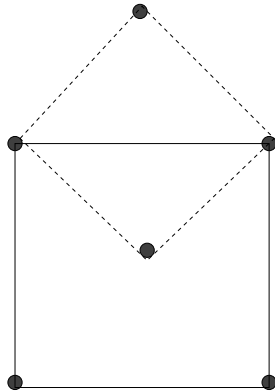
avec $\Omega_s = N_s \omega_s$, N_s étant le nombre d'atomes par plan, ω_s est donc l'aire d'une colonne atomique. Dans le cas de la structure [001] CFC on a $\omega_s = a^2/4$. D'autre part rappelons que le potentiel $\mathcal{V}(\vec{\rho})$ est le potentiel projeté sur une couche d'épaisseur $d = a/2$ ou a , mais dans les deux cas chaque colonne ne contient qu'un atome par couche. Et donc l'intégrale définissant le potentiel projeté (1.8) peut être étendue de moins l'infini à plus l'infini et l'on a :

$$\int d\vec{\rho} e^{-i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{\rho}} \mathcal{V}(\vec{\rho}) \simeq \frac{1}{d} \int d\vec{r} e^{-i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{r}} \mathcal{V}(\vec{r}) = \mathcal{V}(\vec{q} - \vec{q}')/d \quad (1.25)$$

⁶Aucune différence quantitative n'a pu être décelée dans tous les cas que nous avons traités, entre un calcul utilisant le potentiel projeté sur une maille CFC entière, ou en coupant la maille en deux. Pour que l'on commence à voir une différence il faudrait considérer des mailles compliquées et assez grandes.



Projection sur une double couche atomique $d=a$



Projection sur une simple couche atomique $d=a/2$

FIG. 1.4 – Structure CFC et structure projetée correspondante dans le cas d'une projection sur une simple couche atomique ($d = a/2$) et dans le cas d'une projection sur une double couche atomique ($d = a$). On a également représenté le réseau réciproque de la structure projetée qui correspond à une coupe du réseau réciproque tridimensionnel.

où $\mathcal{V}(\vec{r}) = \mathcal{V}(\vec{\rho}, z)$ est le potentiel atomique tridimensionnel et $\mathcal{V}(\vec{q})$ ⁷ sa transformée de Fourier tridimensionnelle mais évaluée en un vecteur bidimensionnel⁸ \vec{q} . L'approximation du potentiel projeté revient donc à faire une coupe dans le réseau réciproque c'est à dire que l'on ne prend en compte que les vecteurs du réseau réciproque appartenant au plan transverse ne possédant pas de composante selon $0z$, les microscopistes appellent généralement ce plan la première zone de Laue. Prendre en compte les zones de Laue supérieures revient à prendre en compte la dépendance en z du potentiel⁹.

Dans l'approximation du potentiel projeté l'élément de matrice du potentiel s'écrit :

$$V(\vec{q} - \vec{q}') = S(\vec{q} - \vec{q}') \frac{1}{\omega_s d} \mathcal{V}(\vec{q} - \vec{q}')$$

Rappelons que ceci n'est valable que pour des orientations pour lesquelles les colonnes sont bien séparées. Sinon il faut effectuer séparément la transformée de Fourier et l'intégrale en z .

A une constante multiplicative près¹⁰ $\mathcal{V}(\vec{q})$ est égal au facteur de diffusion atomique $f_e(\vec{q})$. On peut trouver $f_e(\vec{q})$ dans les tables de cristallographie standard [41] (voir aussi [14] Cowley 1981). En fait pour des raisons historiques on trouve dans les tables $f_{FB}(\vec{q}) = \frac{m_0 e}{2\pi\hbar^2} f_e(\vec{q})$ soit

$$\mathcal{V}(\vec{q}) = -4\pi\gamma f_{FB}(\vec{q})$$

En outre, le potentiel atomique $\mathcal{V}(\vec{\rho})$ est réel et à symétrie cylindrique, par conséquent sa transformée de Fourier est également réelle et à symétrie cylindrique, si bien que $\mathcal{V}(\vec{q})$ est en réalité une fonction de $|\vec{q}| \equiv q$. Les tables donnent généralement les facteurs de diffusion sous une forme analytique approchée, la plus courante exprime $f_{FB}(q)$ comme une somme de gaussiennes ([42] Doyle et Turner 1968, [43] Smith et Burge 1962, [44] Op de Beeck 1994) :

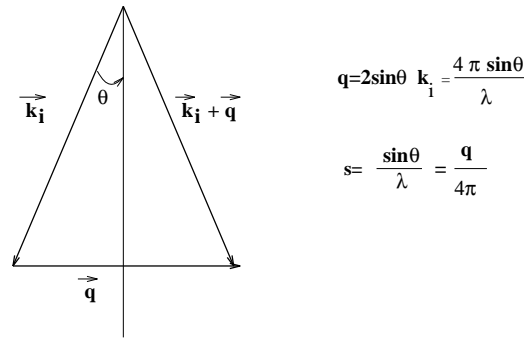
$$f_{FB}(s) = \sum_{i=1}^{3 \text{ ou } 4} a_i e^{-b_i s^2} \quad \text{avec} \quad s = \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{|\vec{q}|}{4\pi}$$

⁷ $\mathcal{V}(\vec{q})$ a la dimension d'une longueur.

⁸C'est une propriété bien connue des transformées de Fourier que les cristallographes ont l'habitude d'énoncer de façon un peu imagée en utilisant la formule consacrée : "à une projection dans l'espace réel correspond une coupe dans l'espace réciproque". C'est une propriété également très utile dans le domaine des quasi-cristaux car elle permet de démontrer simplement que la transformée de Fourier d'un réseau quasi-périodique est formé de pics de Dirac puisque les quasi-cristaux s'obtiennent par projection d'un réseau périodique de dimension supérieure.

⁹La prise en compte des zones de Laue supérieures peut se faire grâce à un calcul en perturbation dépendant du temps ($t = z$). Ceci est développé de façon très détaillée dans l'article [4] Gratias, Portier, 1983.

¹⁰ $\mathcal{V}(\vec{q}) = -\frac{2\gamma m_0 e}{\hbar^2} f_e(\vec{q})$ cf. (1.3).



$$q = 2 \sin \theta \quad k_i = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$s = \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{q}{4\pi}$$

FIG. 1.5 – Définition de $s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$

◇ Cette formulation présente non seulement l'avantage d'être simple mais également de fournir une expression analytique dans l'espace réel puisque la transformée de Fourier d'une gaussienne est une gaussienne. Cependant ces expressions analytiques sont bien sûr approchées, elles ne sont visiblement pas très valables pour les grands q puisque en raison du phénomène d'écrantage des électrons ([45] Ashcroft et Mermin 1975, [46] Ziman 1972 [47] Harrison 1979) le facteur de diffusion doit se comporter comme $1/(q^2 + c^2) \simeq 1/q^2$ à l'infini, alors que l'expression gaussienne prévoit évidemment une décroissance gaussienne. De plus à température finie il faut inclure les facteurs de Debye-Waller, et en principe cette correction n'est valable que dans l'approximation cinématique, ce qui n'est pas du tout notre cas ([44] Op de Beeck 1994). Il est cependant possible de tenir compte en partie de ces problèmes ([48] Weickenmeier et Khol 1991) mais cela donne des expressions beaucoup plus complexes, nous oublierons donc ces points épineux pour le moment. Nous nous contenterons du formalisme le plus simple possible.

Dans le cas des cristaux périodiques le facteur de structure du cristal $S(\vec{q} - \vec{q}')$ n'est non nul que si $(\vec{q} - \vec{q}')$ est égal à un vecteur \vec{g} du réseau réciproque du potentiel projeté. Si la couche est de l'épaisseur d'une maille selon Oz alors $\omega_s d$ est simplement le volume ω_{el} de la maille élémentaire. Dans ce cas le réseau réciproque est la coupe transversale à Oz du réseau réciproque tridimensionnel. On obtient alors la relation habituelle :

$$\langle \vec{q} + \vec{g} | V | \vec{q} \rangle \equiv V(\vec{g}) = S(\vec{g}) \frac{1}{\omega_{el}} \mathcal{V}(\vec{g}) \quad (1.26)$$

$S(\vec{g})$ est le facteur de structure de la maille élémentaire. Si celle-ci contient n_{at} atomes situés aux positions $\vec{\tau}$ alors $S(\vec{g})$ est donné par $(1/n_{at}) \sum_{\tau} e^{i\vec{g} \cdot \vec{\tau}}$. Dans le cas de la structure CFC avec un seul type d'atome par maille $S(\vec{g}) = 1$. Si la structure contient plusieurs espèces atomiques par maille l'équation (1.26) s'écrit sous la forme générale (nous reviendrons sur ce point au chapitre deux sur les alliages ordonnés) $V(\vec{g}) = \sum_{at} S_{at}(\vec{g}) \mathcal{V}_{\square}(\vec{g}) / \omega_{el}$,

où $S_{at}(\vec{g})$ et $\mathcal{V}'_{\square}(\vec{g})$ sont respectivement les facteurs de structure et facteur de diffusion atomique des différentes espèces atomiques de la maille. D'autre part on a la relation habituelle :

$$V(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{\rho}} V(\vec{g})$$

Précisons cependant un point pour éviter les confusions. Nous utilisons des lettres identiques pour les fonctions $V(\vec{r})$, $V(\vec{\rho})$, $V(\vec{g})$ qui pourtant sont différentes ; la première est le potentiel tridimensionnel, la deuxième est sa projection bidimensionnelle et $V(\vec{g})$ la transformée de Fourier de $V(\vec{r})$ “prise” en un vecteur bidimensionnel. Ce genre de convention permettant de ne pas multiplier à outrance les sigles différents est utilisée régulièrement au cours de cette thèse. Avec cette notation la seule confusion possible est lorsque l'on évalue la fonction en un point particulier par exemple $V(0)$, dans ce cas on précisera $V(\vec{\rho} = 0)$ ou $V(\vec{g} = 0)$. Pour $V(\vec{g} = 0)$ qui représente la moyenne du potentiel on utilisera une notation spécifique $V_0 = V(\vec{g} = 0) = \mathcal{V}'(\vec{g} = 0)/\omega_s d$ (on a toujours $S(0) = 1$).

1.3 Périodicité et théorie de Bloch

Lorsque l'on considère des structures périodiques il existe un théorème qui nous permet de donner la forme générale des solutions de l'équation de Schrödinger $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$. Les mathématiciens l'appellent généralement théorème de Floquet les physiciens préfèrent l'appeler théorème de Bloch. Dans le cadre de cette théorie on définit un outil très utile qu'est la structure de bande. Dans le cas de la diffraction des électrons rapides la situation est cependant légèrement différente de celle rencontrée lors des calculs de structure électronique classiques des électrons de valence. La principale simplification vient du fait que le potentiel n'a pas à être calculé de façon autocohérente. En effet les électrons rapides "voient", en première approximation, un potentiel extérieur fixe. Le deuxième grand avantage provient du fait que le potentiel V est un potentiel d'atome neutre (sauf pour les composés ioniques), et donc on évite tous les problèmes ardues liés au potentiel de Coulomb à longue distance.

Rappelons-nous également que le potentiel projeté $V(\vec{\rho})$ n'est pas une grandeur "purement" atomique. Tout d'abord comme on l'a déjà remarqué $V(\vec{\rho})$ dépend de la tension accélératrice U_o par l'intermédiaire de la correction relativiste, et deuxièmement puisque $V(\vec{\rho}) = 1/d \int dz V(\vec{\rho}, z)$ le potentiel dépend de la densité atomique le long de la colonne.

1.3.1 Hamiltonien d'une structure périodique

Dans l'espace réel l'Hamiltonien H est donné par :

$$H = \int d\vec{\rho} |\vec{\rho}\rangle H(\vec{\rho}) \langle \vec{\rho}| \quad ; \quad H(\vec{\rho}) = -\Delta_{\vec{\rho}} + V(\vec{\rho})$$

Mais écrit sous cette forme il est difficile de tirer parti du fait que le potentiel est périodique c'est pourquoi on préfère la représentation dans l'espace réciproque. L'opérateur énergie cinétique transverse $T = -\Delta_{\vec{\rho}}$ est diagonal dans cette représentation $\langle \vec{q}|T|\vec{q}'\rangle = q^2 \delta_{\vec{q},\vec{q}'}$. Par ailleurs les éléments de matrice de l'énergie potentielle $\langle \vec{q}|V|\vec{q}'\rangle = V(\vec{q} - \vec{q}')$ possèdent la propriété intéressante de n'être non nul que pour les vecteurs \vec{q} et \vec{q}' différant d'un vecteur du réseau réciproque \vec{g} (cf. paragraphe précédent). L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \sum_{\vec{q}} |\vec{q}\rangle q^2 \langle \vec{q}| + \sum_{\vec{q},\vec{g}} |\vec{q} + \vec{g}\rangle V(\vec{g}) \langle \vec{q}| \quad (1.27)$$

1.3.2 Structure de bande

La théorie de Bloch nous dit que les vecteurs propres $|\alpha\rangle$ peuvent être indicés à la fois par un indice continu, un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin

(PZB) ou zone réduite \vec{q}_r , et par un indice discret (indice de bande). Par la suite nous noterons $|\vec{q}_r, \alpha\rangle$ les vecteurs propres de l'Hamiltonien et $\epsilon_\alpha(\vec{q}_r)$ les valeurs propres correspondantes, où α est l'indice de bande (pour une description détaillée de la théorie de Bloch on peut se référer aux livres généraux de physique du solide [45] Ashcroft et Mermin, [46] Ziman et [47] Harrison).

◇ *Même si la théorie de Bloch est utilisée communément en microscopie électronique il est assez rare de voir une description détaillée en terme de structure de bande. Buxton et al. utilisent explicitement ce formalisme pour la première fois en 1978 (référence [17]), ainsi que M. Cornier au cours de sa thèse en 1988 (référence [49]). Ceci est dû au fait que les microscopistes utilisent généralement le formalisme des surfaces de dispersion tridimensionnelles ([14]) sans séparer explicitement les “mouvements” longitudinal et transverse ce qui conduit à l'équation de Schrödinger bidimensionnelle dépendant du “temps” z . En général cette séparation est introduite “plus tard” dans les calculs de manière à simplifier le formalisme en négligeant les rétrodiffusions.*

Il existe de nombreuses techniques de calcul de structure de bande. Généralement on choisit la base d'ondes planes qui dans notre cas a beaucoup d'avantages. En effet la diffraction s'exprime directement dans cette base et les images dans l'espace réel s'obtiennent par transformée de Fourier. En outre les problèmes de convergence, qui sont cruciaux dans le cas d'un potentiel de Coulomb¹¹ (surtout en dimension trois), ne sont plus aussi importants dans notre cas. On verra cependant par la suite que nous serons tout de même assez vite limités par des problèmes de taille de matrice.

Pour utiliser pleinement le formalisme de Bloch nous allons modifier légèrement les notations concernant les ondes planes. Toute onde plane \vec{q} sera décrite par deux indices (\vec{q}_r, \vec{g}) avec $\vec{q} = \vec{q}_r + \vec{g}$ où \vec{q}_r appartient à la première zone de Brillouin. L'indice r est utilisé pour indiquer que l'on est en schéma de zone réduite, il sera omis lorsqu'aucune confusion ne sera possible. Le Hamiltonien peut donc s'écrire sous la forme (cf. equation (1.27))

$$\left\{ \begin{array}{l} H = \sum_{\vec{q} \in PZB} H_{\vec{q}} \\ H_{\vec{q}} = \sum_{\vec{g}} |\vec{q}, \vec{g}\rangle (\vec{q} + \vec{g})^2 \langle \vec{q}, \vec{g}| + \sum_{\vec{g}, \vec{g}'} |\vec{q}, \vec{g}\rangle V(\vec{g} - \vec{g}') \langle \vec{q}, \vec{g}'| \end{array} \right. \quad (1.28)$$

¹¹Le potentiel Coulombien possède peut-être l'avantage de donner lieu à une solution exacte de l'équation de Schrödinger à un électron mais il possède surtout le grand désavantage d'être un potentiel à longue portée qui se décrit extrêmement mal dans une base d'ondes planes. Cela a obligé les physiciens du solide à redoubler d'ingéniosité pour mettre au point des programmes de calcul de bandes.

Pour déterminer la structure de bande bidimensionnelle il suffit de diagonaliser, pour chaque vecteur \vec{q} de la première zone de Brillouin, la matrice diffraction $M(\vec{q})$ indicée par les vecteurs \vec{g} du réseau réciproque :

$$\begin{aligned} M_{\vec{g},\vec{g}'} &= \langle \vec{q} + \vec{g} | H | \vec{q} + \vec{g}' \rangle = (\vec{q} + \vec{g})^2 \delta_{\vec{g},\vec{g}'} + V(\vec{g} - \vec{g}') \\ &= [(\vec{q} + \vec{g})^2 + V_0] \delta_{\vec{g},\vec{g}'} + V(\vec{g} - \vec{g}')(1 - \delta_{\vec{g},\vec{g}'}) \end{aligned} \quad (1.29)$$

L'équation aux valeurs propres :

$$M(\vec{q})C_\alpha(\vec{q}) = \varepsilon_\alpha(\vec{q})C_\alpha(\vec{q}) \quad (1.30)$$

nous fournit les vecteurs propres $C_\alpha(\vec{q})$ formés des coefficients de Fourier $C_\alpha(\vec{q}, \vec{g})$ des états de Bloch, et les énergies propres associées $\varepsilon_\alpha(\vec{q})$.

Pour chaque vecteur \vec{q} les états de Bloch $|\vec{q}, \alpha \rangle$ se décomposent dans la base $|\vec{q}, \vec{g} \rangle$:

$$|\vec{q}, \alpha \rangle = \sum_{\vec{g}} C_\alpha(\vec{q}, \vec{g}) |\vec{q}, \vec{g} \rangle \quad (1.31)$$

Les fonctions de Bloch dans l'espace réel s'écrivent sous la forme :

$$\langle \vec{\rho} | \vec{q}, \alpha \rangle = e^{i\vec{q} \cdot \vec{\rho}} u_{\vec{q}, \alpha}(\vec{\rho})$$

où $u_{\vec{q}, \alpha}(\vec{\rho})$ est une fonction périodique. En Laue symétrique ($\vec{q} = 0$) la fonction de Bloch $\langle \vec{\rho} | \vec{q}, \alpha \rangle$ et $u_{\vec{q}, \alpha}(\vec{\rho})$ sont confondus et donc $\langle \vec{\rho} | \vec{q}, \alpha \rangle$ est périodique. En pratique le nombre d'ondes planes à inclure dans les calculs est de l'ordre de 100 à 200 pour une structure simple (par exemple un CFC avec un seul type d'atome par maille). La diagonalisation d'une matrice 100×100 n'est pas un problème avec les ordinateurs modernes mais nous verrons plus loin que pour des structures plus complexes avec un grand nombre d'atomes par maille (en particulier dans le cas d'une structure désordonnée) la taille des matrices à diagonaliser va vite devenir prohibitive.

1.3.3 Analyse d'une structure simple

Zone de Brillouin et symétrie des états de Bloch

Considérons à nouveau la structure CFC projetée selon l'axe [001]. Le paramètre de maille du réseau bidimensionnel projeté est de $a/2$. Le réseau réciproque correspondant (qui n'est autre que la section du réseau cubique centré) est un réseau carré de paramètre $4\pi/a$, si bien que les vecteurs du réseau s'écrivent $\vec{g} = 2\pi/a(2h, 2k)$ où h et k sont des entiers. Comme d'habitude \vec{g} sera noté $(2h, 2k)$ ou $(2h, 2k, 0)$. En raison des symétries du réseau on peut se limiter à un calcul sur un huitième de la PZB à l'intérieur du triangle

ΓXM où $\Gamma = (0, 0)$, $X = (1, 0)$ et $M = (1, 1)$. Les lignes de symétrie ΓX , $X M$ et ΓM (cf. fig 1.6) sont notées respectivement Δ , Z et Σ conformément aux notations usuelles.

Ces points et lignes sont des éléments de symétrie particuliers du réseau réciproque, associés au groupe ponctuel des vecteurs \vec{q} correspondants (Buxton *et al.* 1978 [17] et Steeds *et al.* 1977 [50] font une discussion détaillée des propriétés de symétrie en diffraction électronique dans certains cas particuliers). Par exemple le point Γ a la symétrie complète du groupe ponctuel du carré (C_{4v} ou $4mm$). M possède également la symétrie du carré car les symétries du carré transforment M en des points équivalents du réseau réciproque (modulo un vecteur \vec{g} du réseau réciproque). En revanche le groupe de symétrie de X est plus petit et est isomorphe à C_{2v} ou $2mm$. Finalement les groupes correspondant à Δ , Z et Σ sont isomorphes à des groupes à deux éléments¹².

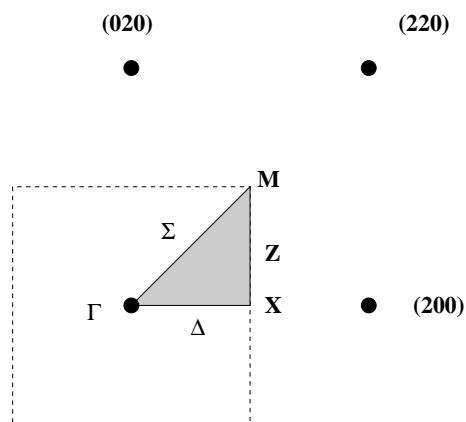


FIG. 1.6 – Première zone de Brillouin d'un réseau carré de maille $a/2$ (en pointillé) et représentation du triangle ΓXM .

Attardons-nous un peu sur les résultats concernant le point Γ . Le groupe correspondant C_{4v} comporte 5 classes d'équivalences et peut donc être décomposé en cinq représentations irréductibles $\Gamma_1 \cdots \Gamma_5$. L'état Γ_1 est totalement invariant par toutes les symétries du carré. C'est l'équivalent d'un état s pour un système isotrope. Les autres états ont des symétries plus basses. Γ_5 est le seul état de dimension supérieure à un (plus précisément de dimension 2, avec la symétrie des fonctions x et y). Finalement Γ_2 , Γ_3 et Γ_4 ont des symétries respectivement du type xy , $x^2 - y^2$ et $xy(x^2 - y^2)$. D'autre part on sait que les états de Bloch $|\vec{q}, \alpha\rangle$ ont la même symétrie que le vecteur \vec{q} , donc en $\vec{q} = 0$ correspondant

¹²Pour une discussion plus détaillée de la théorie des groupes en physique du solide on peut se reporter à de très bons livres spécialisés comme [51] Cornwell 1969, [52] Joshi 1982 dans lequel est traité explicitement le cas du réseau carré, ou à des ouvrages généraux qui consacrent un ou deux chapitres à la théorie des groupes comme [47] Harrison 1979, ou [53] Landau et Lifshitz 1967.

au point Γ il y a cinq types d'états de Bloch associés aux cinq symétries $\Gamma_1 \cdots \Gamma_5$. Tous les états autres que Γ_5 sont de dimension un, par conséquent ils ne peuvent être dégénérés. En revanche Γ_5 de dimension deux est caractérisé par une paire dégénérée d'état de type p . Les éléments de symétrie et la table de caractères du groupe du carré sont résumés dans la figure et le tableau qui suivent :

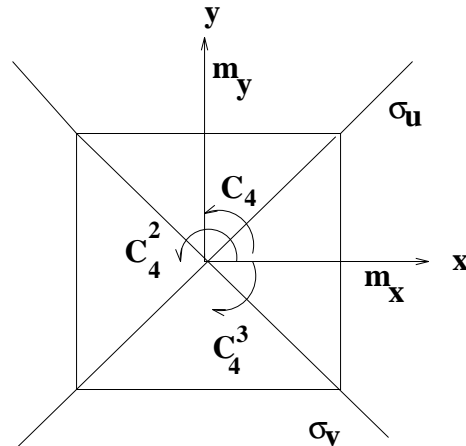


FIG. 1.7 – Éléments de symétrie du groupe du carré

	E	C_4^2	$C_4 C_4^3$	$m_x m_y$	$\sigma_u \sigma_v$	fonctions de base
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1	1	xy
Γ_3	1	1	-1	1	-1	$x^2 - y^2$
Γ_4	1	1	1	-1	-1	$xy(x^2 - y^2)$
Γ_5	2	-2	0	0	0	xy

Exemple : structure de bande du cuivre et de l'or

La structure de bande du cuivre en orientation $[001]$ est montrée sur la figure 1.8. Nous avons indiqué les différents éléments de symétrie sur la structure de bande. Ces symétries ont été déterminées essentiellement par le calcul¹³, cependant un certain nombre de règles de compatibilité existent et permettent de vérifier la cohérence des résultats ou même de déterminer les éléments de symétrie manquants. On remarque immédiatement un résultat important : la bande du bas, d'énergie fortement négative est totalement plate autrement

¹³Pour déterminer la symétrie d'un état il suffit de le projeter sur les différentes représentations, les projecteurs se déterminant simplement à partir du tableau de caractères.

dit elle ne disperse pas. Cette bande (de type Γ_1 au point Γ) est en fait construite à partir d'un état $1s$ fortement localisé, cet état est tellement localisé que le formalisme des liaisons fortes s'applique de manière triviale, le recouvrement entre les fonctions de coeur de colonnes voisines est quasiment nul ce qui explique qu'il n'y ait aucune dispersion de la bande d'énergie correspondante. Au point Γ on note aussi la présence d'un deuxième état Γ_1 (de type s : on l'appellera généralement l'état $2s$ bien que ce ne soit pas toujours un état de coeur) à une énergie légèrement négative mais très proche de zéro. Il y a aussi une paire dégénérée d'états Γ_5 (de type p : on l'appellera généralement l'état $1p$ bien que ce ne soit pas toujours un état de coeur) à énergie légèrement positive. A énergie plus élevée on arrive rapidement dans la "zone" des électrons presque libres. On notera que les bandes $2s$ et $1p$, proches du zéro d'énergie, sont très fortement hybridées. Remarquons cependant que même si il y a hybridation des bandes s et p celle ci n'a aucune influence au point Γ , car les états de Bloch formés à partir des états $2s$ et $1p$ n'ont pas la même symétrie en Γ et donc les états $2s$ et $1p$ ne se couplent pas.

Si l'on compare avec la structure de bande de l'or (*cf.* fig 1.9) on remarque que la structure est très similaire au cas du cuivre. L'existence d'un état localisé (à énergie plus basse pour l'or) qui ne disperse pas, semble être une constante fondamentale. L'état de type $1p$ est toujours présent mais cette fois il est passé en dessous de la bande $2s$ proche de zéro. Ces deux états $2s$ et $1p$, contrairement au cas du cuivre, semblent ne pas trop s'hybrider. La bande $2s$ ressemble très fortement à une bande liaison forte "pure" s , de même la double bande p (qui n'est dégénérée qu'aux points spéciaux Γ et M) ressemble à une bande liaison forte "pure" p .

1.3.4 Densité d'état "totale"

La densité d'état "totale" $n(\epsilon)$ est une grandeur très utile car c'est une grandeur "moyenne" qui ne nécessite pas la périodicité de la structure, mais qui est néanmoins extrêmement riche de renseignements physiques. En particulier le fait que $n(\epsilon)$ ne nécessite pas de périodicité permet de faire des analyses dans le cas de structures désordonnées chimiquement (ou possédant un autre type de désordre par exemple un désordre positionnel) à partir de connaissances sur les structures parfaites.

La densité d'état $n(\epsilon)$ mesure le nombre d'états propres de l'Hamiltonien d'une énergie donnée ϵ . Donc par définition on a :

$$n(\epsilon) = \sum_{\alpha} \delta(\epsilon - \epsilon_{\alpha})$$

de façon plus formelle on écrit souvent :

$$n(\epsilon) = Tr\delta(\epsilon - H)$$

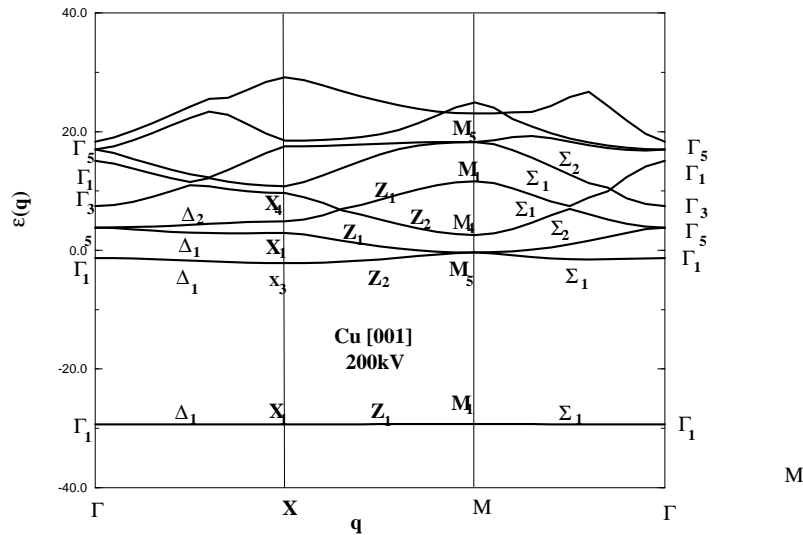


FIG. 1.8 – Structure de bande du Cuivre [001] à 200kV. Les bandes d'énergie les plus basses ont été indicées par leurs éléments de symétrie. On remarque la bande du bas, correspondant à l'état de coeur 1s, et qui ne disperse pas du tout.

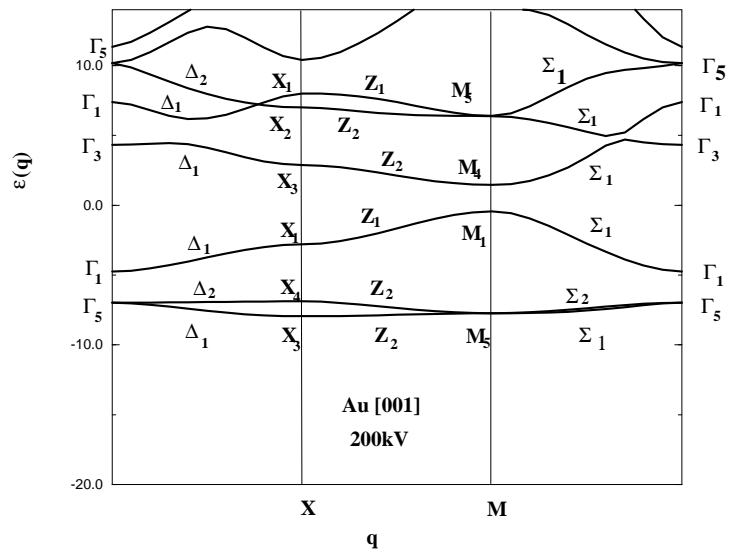


FIG. 1.9 – Structure de bande de l'Or [001] à 200kV. Les bandes d'énergie les plus basses ont été indicées par leurs éléments de symétrie. La bande du bas correspondant à l'état lié 1s n'a pas été représentée sur ce graphique, car elle est située à une énergie très basse : environ -100 \AA^{-2} .

où Tr signifie que l'on prend la trace de l'opérateur. La distribution de Dirac ([35] Dirac 1930) $\delta(\varepsilon - H)$ pose évidemment quelques problèmes dans la pratique. Pour s'affranchir de cette singularité on utilise souvent une relation extrêmement utile de la théorie des distributions :

$$\frac{1}{x + i\eta} \underset{\eta \rightarrow 0^+}{=} P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x)$$

où η tend vers zéro par valeur positive, et $P(1/x)$ désigne la partie principale au sens des distributions. On a donc :

$$\delta(x) = -\frac{Im}{\pi} \frac{1}{z} = \frac{\eta}{\pi(x^2 + \eta^2)} \quad \text{avec } z \rightarrow x^+ (x + i\eta, \eta \rightarrow 0^+)$$

où Im désigne la partie imaginaire. La densité d'état $n(\varepsilon)$ peut s'écrire alors de manière explicite :

$$n(\varepsilon) = \sum_{\alpha} \frac{\eta}{\pi((\varepsilon - \varepsilon_{\alpha})^2 + \eta^2)} \quad \eta \rightarrow 0^+ \quad (1.32)$$

Si la structure est périodique le théorème de Bloch s'applique et les valeurs propres de l'Hamiltonien s'écrivent $\varepsilon_{\alpha}(\vec{q})$ où α est l'indice de bande et \vec{q} un vecteur de la première zone de Brillouin, si bien que dans l'expression précédente la somme se fait sur les indices de bandes et tous les vecteurs de la première zone de Brillouin¹⁴.

Cette écriture explicite de la densité d'état n'est pas très intéressante en pratique, car on évite souvent de passer par la diagonalisation de l'Hamiltonien qui est bien trop coûteuse en temps calcul. On préfère écrire plus formellement :

$$n(\varepsilon) = -\frac{Im}{\pi} Tr(z - H)^{-1} \quad z \rightarrow \varepsilon^+$$

On définit alors la résolvante (ou fonction de Green) $G(z) = (z - H)^{-1}$ on a ainsi :

$$n(\varepsilon) = -\frac{Im}{\pi} Tr G(E^+)$$

Il existe des méthodes très efficaces pour calculer de manière approchée la résolvante (par exemple les méthodes de récursion qui consistent à écrire la fonction de Green sous forme de fraction continue) qui nous évitent ainsi d'avoir à diagonaliser l'Hamiltonien.

¹⁴La somme sur les vecteurs de la PZB est une somme continue. Dans la pratique on ne peut diagonaliser l'Hamiltonien pour tous les points de la PZB donc on discrétise la PZB, il existe en outre des moyens de discrétiser "intelligemment" en ne prenant que quelques vecteurs \vec{q} particuliers qui nous permettent d'obtenir une très bonne précision avec un nombre restreint de points.

En microscopie électronique la taille du problème est en général beaucoup moins importante que celle rencontrée en physique du solide traditionnelle, où il faut faire des calculs souvent autocohérents avec un potentiel Coulombien de portée infinie et de surcroît en dimension trois(!). Dans les cas simples il est alors moins crucial d'utiliser des méthodes d'approximation de la fonction de Green, on peut se permettre de diagonaliser l'Hamiltonien. La diagonalisation de la matrice diffraction $M(\vec{q})$ pour un nombre suffisant de points de la première zone de Brillouin permet d'obtenir facilement la densité d'état d'après la formule (1.32).

Afin de pouvoir dire des choses "sensées" sur les densités d'état obtenues par le calcul, il est nécessaire de se remémorer quelques résultats généraux sur les densités d'état à deux dimensions. La densité d'état bidimensionnelle possède plusieurs caractéristiques particulières. Certaines bandes donnent naissance à des singularités, par exemple la densité d'état d'une bande s d'un réseau carré, avec une intégrale de recouvrement de premiers voisins β , donne naissance à une densité d'état de largeur $W = 4\beta$ qui diverge au centre et qui tend vers une limite finie non nulle au bord. Evidemment dans la pratique on ne verra jamais exactement ce genre de divergence puisque tous nos calculs sont approchés et l'on n'est jamais exactement dans l'approximation liaisons fortes parfaites, mais on s'attend à voir des pics très marqués dans la partie basse du spectre qui correspond à une zone d'états localisés ou quasi localisés (pics d'autant plus marqués que les états sont localisés). D'autre part le réseau bidimensionnel possède la particularité d'avoir une densité d'état constante pour les électrons libres, donc on s'attend à ce que la densité d'état tende vers une constante pour les énergies élevées.

Ce comportement général de la densité d'état se confirme effectivement sur la figure 1.10 : la partie basse énergie possède plusieurs pics assez marqués, tandis que la partie haute énergie tend clairement vers une constante. Il y a toujours un pic très marqué largement séparé des autres correspondant aux états $1s$ (que l'on n'a pas représenté sur les figures, sauf pour l'aluminium, car il se situe à énergie très basse), ensuite on arrive dans un continuum qui possède toujours un pic très marqué au début, il s'agit de l'état $2s$ (pic d'autant plus marqué que l'atome est lourd). Puis assez rapidement la densité d'état tend vers une constante. Dans le cas de l'or la situation est un peu différente car un état $1p$ "sort" du continuum et passe en dessous de l'état $2s$ qui est également bien séparé du reste du continuum. On remarque d'ailleurs que la densité d'état engendrée par la bande $2s$ possède un pic très net au centre et tend vers une constante non nulle au bord comme le prévoit le modèle liaisons fortes.

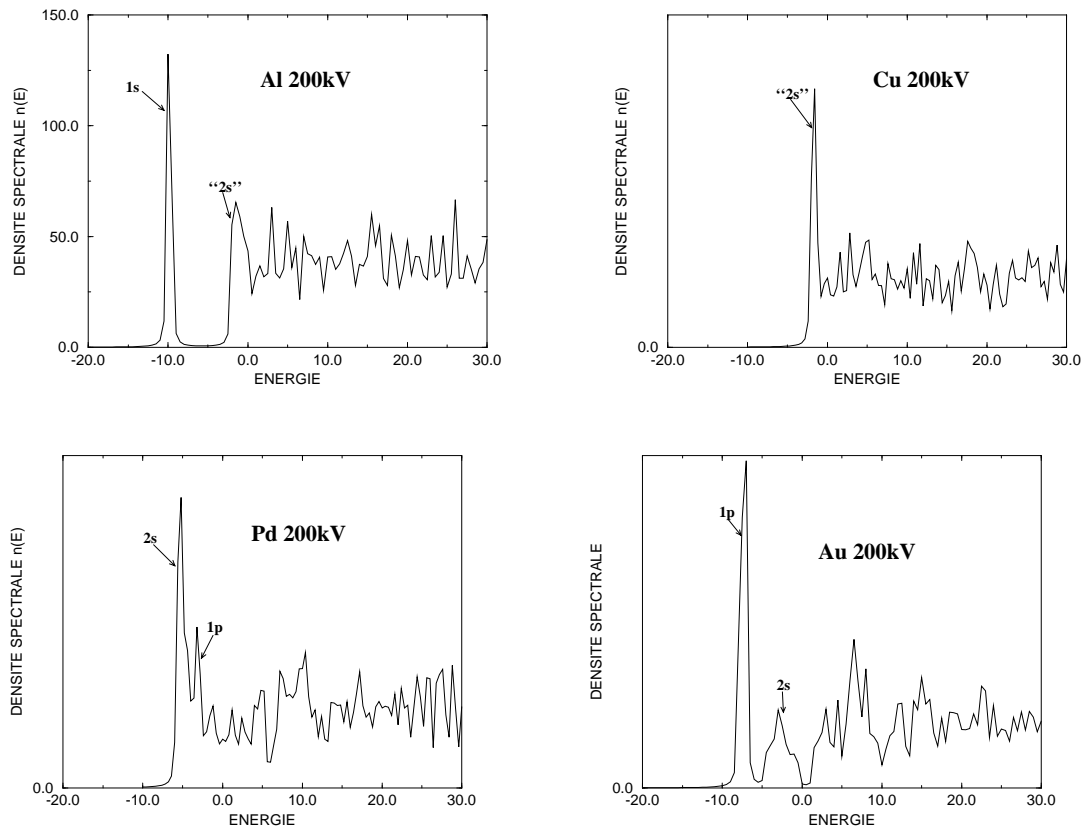


FIG. 1.10 – Densité d'état de l'Aluminium, du Cuivre du Palladium et de l'Or en orientation [001] à 200kV. On distingue très bien la partie basse énergie qui possède des pics marqués (il existe toujours un pic correspondant à l'état 1s mais nous ne l'avons pas représenté, sauf pour l'aluminium, car il se trouve à très basse énergie) de la partie haute énergie qui tend vers une constante.

1.3.5 Les états de “coeur”

L'existence d'une bande s fortement localisée (qui ne disperse pas du tout) semble être une constante pour tous les solides étudiés. Cela signifie qu'il est possible de retrouver cet état par un calcul “atomique”, c'est à dire par un calcul sur une colonne atomique isolée. Nous nous intéressons donc à la résolution de l'équation de Schrödinger bidimensionnelle pour un potentiel isotrope $V(\rho)$ ([15] Kambe *et al.* 1974, [17] Buxton *et al.* 1978, [19] Van Dyck *et al.* 1989, [29] Chukhovski et Vergasov 1990). Le Laplacien $\Delta_{\vec{\rho}}$ s'écrit en coordonnées polaires $\vec{\rho} = \rho(\cos\theta, \sin\theta)$ sous la forme :

$$\Delta_{\vec{\rho}} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

En posant $L = -i \frac{\partial}{\partial \theta}$ (moment cinétique orbital en polaire) on obtient pour l'Hamiltonien :

$$H = -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + V(\rho) + \frac{1}{\rho^2} L^2$$

On cherche les solutions de l'équation de Schrödinger $H\psi = \epsilon\psi$ sous la forme $\psi_l(\vec{\rho}) = R_l(\rho)Y_l(\theta)$, où $Y_l(\theta) = \exp(-il\theta)$ est fonction propre de L , l étant un entier. En utilisant la terminologie classique à trois dimensions, les états correspondant à $l = 0, 1, 2, \dots$ seront notés s, p, d, \dots ([15] Kambe *et al.* 1974), plus précisément on $1s$ et $1p$ les premiers états s et p , puis $2s$ le deuxième état s .

◇ Cette convention de “numérotation” des états de coeur ne correspond pas aux notations habituelles de la physique atomique, $1s, 2s, 2p$ etc ... qui vient du calcul pour l'atome d'hydrogène pour lequel il existe une forte dégénérescence des niveaux atomiques, les niveaux d'énergie peuvent être indicés par un seul entier n comportant n^2 états ($2n^2$ si on tient compte du spin), par exemple le deuxième niveau d'énergie comporte les états $2s$ et $2p$. Dans le cas général d'un atome avec plusieurs électrons ces dégénérescences n'existent plus mais par analogie on continue à les numérotter de la même façon que pour l'atome d'hydrogène.

Par contre dans notre cas où le potentiel est celui d'un atome neutre il n'existe pas d'analogie de ce type et il n'y a aucune raison de continuer à numérotter les états de cette manière. On préfère numérotter les états en fonction de leur ordre d'apparition en énergie pour chaque type d'état (s pour $l=0$ et p pour $l=\pm 1$) : $1s, 2s$ etc ..., $1p, 2p$ etc ...)

Quand $l \neq 0$ les états $\pm l$ sont dégénérés et leur partie angulaire peut être prise égale à $\cos\theta$ et $\sin\theta$. En coordonnées cartésiennes on peut également prendre x/ρ et y/ρ pour les états p , $x^2 - y^2$ et xy pour les états d , etc.

La fonction radiale $R_l(\rho)$ vérifie l'équation :

$$-\frac{d^2 R_l}{d\rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{dR_l}{d\rho} + \left[V(\rho) + \frac{l^2}{\rho^2} \right] R_l = \epsilon R_l \quad (1.33)$$

On peut mettre cette équation sous une autre forme en faisant le changement de fonction $R_l = \chi_l / \sqrt{\rho}$ qui fait “disparaître” la dérivée première.

$$-\frac{d^2 \chi_l}{d\rho^2} + \left[V(\rho) + \frac{l^2 - \frac{1}{4}}{\rho^2} \right] \chi_l = \epsilon \chi_l$$

Ce qui nous ramène à la résolution d'une équation de Schrödinger unidimensionnelle avec pour potentiel fictif $V_{fict}(\rho) = V(\rho) + (l^2 - \frac{1}{4})/\rho^2$ pour $\rho > 0$ et $V_{fict} = +\infty$ pour $\rho < 0$.

On peut appliquer une analyse standard similaire au cas tridimensionnel. On montre en particulier que les solutions qui ne divergent pas en zéro se comporte comme ρ^l en zéro. De plus les solutions pour un potentiel constant (puits carré) sont les traditionnelles fonctions de Bessel à indice entier. Ce qui est différent du cas tridimensionnel pour lequel les solutions sont les fonctions de Bessel sphériques i.e. à coefficients demi-entier, qui présentent l'avantage d'avoir une écriture analytique simple (pour une revue complète de la théorie des fonctions spéciales on peut se reporter à l'ouvrage de Nikiforov et Ouvarov 1976 [54]).

On cherche les solutions de (1.33) d'énergie négative (état lié) qui ont une valeur finie en 0 et qui tendent vers zéro à l'infini. Ces deux conditions conduisent à une discrétisation des valeurs propres.

◇ Dans la pratique on prend pour facteur de diffusion (transformé de Fourier du potentiel) une expression analytique sous forme de gaussienne :

$$f_{FB}(q) = \sum_i a_i \exp(-b_i (\frac{q}{4\pi})^2)$$

ce qui permet d'avoir une formule analytique dans l'espace réel du potentiel projeté :

$$V(\vec{\rho}) = V(\rho) = -4\pi\gamma \frac{1}{d} \sum_i \frac{4\pi a_i}{b_i} \exp(-4\pi^2 \frac{\rho^2}{b_i})$$

Pour résoudre l'équation 1.33 numériquement il existe différentes techniques plus ou moins sophistiquées ([55] Caloz 1987). Etant donné la simplicité du problème on peut se contenter d'une technique, pas nécessairement très élaborée, mais simple à mettre en oeuvre, d'autant plus que dans le cas présent le nombre de solutions est très restreint (toujours au moins une et au plus trois dans les cas courants). Dans

notre cas on s'est contenté de résoudre l'équation avec une méthode Runge-Kutta¹⁵ d'ordre 4 classique, pour différentes valeurs de l'énergie entre v_{\min} et 0 (avec la condition initiale en zéro adéquate : pour $t=0$ la solution a une valeur finie à l'origine et une dérivée nulle, pour $t \neq 0$ la solution est nulle en zéro et a une dérivée non nulle). Les solutions à retenir étant celles qui tendent vers zéro à l'infini.

Comme prévu, pour les structures simples (CFC) et des voltages de l'ordre de 100-400 kV, on trouve dans tous les cas un état localisé $1s$. Par exemple on trouve $\epsilon_{1s} = -9.08, -28.7, -89.4 \text{ \AA}^{-2}$ respectivement pour l'aluminium le cuivre et l'or à 200kV. Quand le potentiel devient plus attractif il peut apparaître un état $1p$ ou même un état $2s$. C'est le cas pour l'or qui possède un état $1p$, $\epsilon_{1p} = -7.09 \text{ \AA}^{-2}$, un état $2s$ apparaît parfois pour des voltages plus élevés. Mais l'état $1s$ est une constante : c'est un état très localisé à une énergie largement inférieure à tous les autres états. L'extension spatiale de la fonction $1s$ est de l'ordre de 0.5 à 1 Å et par conséquent elle "déborde" très peu sur les colonnes voisines, si bien que cet état reste également parfaitement localisé dans le cristal (figure 1.11). De plus en utilisant une analyse liaison forte standard, on s'attend pour ces états $1s$ à un léger décalage $\Delta\epsilon_{1s}$ négatif en énergie, dû à l'intégrale de champ cristallin. Si l'on appelle $s_{\vec{n}}$ l'état localisé sur le site \vec{n} alors on a $\Delta\epsilon_{1s} \simeq \langle s_{\vec{n}} | \sum_{\vec{m} \neq \vec{n}} V_m | s_{\vec{n}} \rangle$ qui est de l'ordre du dixième d'Å⁻². En principe il existe une correction liée à l'intégrale de saut β , mais elle est totalement négligeable pour l'état $1s$ qui ne disperse pas du tout. En revanche ces

¹⁵La méthode de Runge-Kutta est une des plus classiques pour résoudre les équations différentielles d'ordre 1 avec conditions initiales. Le principe est le suivant : soit le problème de trouver $u(t)$ telle que

$$u'(t) = f(t, u(t)), \quad t \in [a, b], \quad u(a) = u_0$$

Pour $h > 0$ fixé, on pose $t_n = a + nh$, $n = 0, 1, \dots$ on cherche à obtenir une approximation de $u_n \equiv u(t_n)$. Les méthodes du type Runge-Kutta (R.K.) sont des méthodes dites explicites qui consistent à écrire u_{n+1} en fonction de u_n en étant plus ou moins précis dans l'ordre de l'approximation. Plus l'approximation est d'ordre élevé meilleure est la méthode. La formulation générale est la suivante :

$$\begin{cases} K_1 & = f(t_n, u_n) \\ K_2 & = f(t_n + c_2 h, u_n + a_{2,1} h K_1) \\ K_3 & = f(t_n + c_3 h, u_n + a_{3,1} h K_1 + a_{3,2} h K_2) \\ & \vdots \\ K_s & = f(t_n + c_s h, u_n + a_{s,1} h K_1 + a_{s,2} h K_2 + \dots + a_{s,s-1} h K_{s-1}) \\ u_{n+1} & = u_n + h(b_1 K_1 + b_2 K_2 + \dots + b_s K_s) \end{cases}$$

Les coefficients $a_{j,i}$, c_i et b_i sont des données avec $b_s \neq 0$ et définissent la méthode R.K. particulière, s est le nombre de "phases" de la méthode. La plus populaire, sinon la meilleure est la méthode dite "classique" qui est définie par les paramètres : $s = 4, a_{2,1} = 1/2, a_{3,1} = 0, a_{3,2} = 1/2, a_{4,1} = 0, a_{4,2} = 0, a_{4,3} = 1, c_2 = c_3 = 1/2, c_4 = 1, b_1 = 1/6, b_2 = b_3 = 1/3, b_4 = 1/6$.

corrections seront importantes pour les autres états $1p$, $2s$.

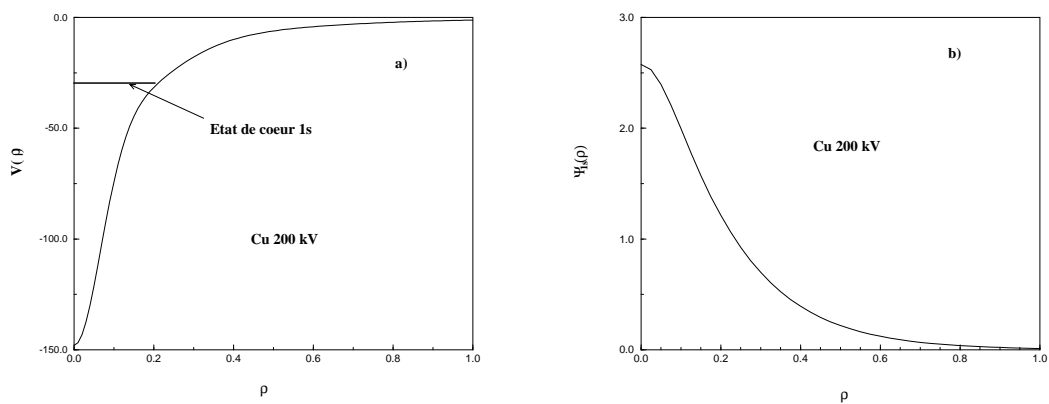


FIG. 1.11 – a) Potentiel $V(\text{\AA}^{-2})$ d'une colonne atomique de Cuivre à 200 kV et position de l'état de coeur $1s$. b) Fonction d'onde $1s$ normalisée à un.

1.4 Diffraction et image

L'état incident $|\Psi_0\rangle$ à l'entrée de l'échantillon est une onde plane $|\vec{q}_i\rangle$. En utilisant le schéma en zone réduite on a vu que l'on peut écrire $|\vec{q}_i\rangle$ sous la forme $|\vec{q}_{i,r}, \vec{g}_i\rangle$, mais on peut aussi choisir de prendre comme référence la zone de Brillouin contenant le vecteur incident \vec{q}_i , dans ce cas l'état initial s'écrit formellement $|\vec{q}_{i,r}, 0\rangle$. Cela ne modifie en rien les discussions précédentes, cette convention a l'avantage d'être bien adaptée à la géométrie de la diffraction. Il suffit de se rappeler que le vecteur \vec{q}_r dans la décomposition $\vec{q}_r + \vec{g}$ est un vecteur appartenant à la même zone de Brillouin que \vec{q}_i . Dans la suite on oubliera l'indice r .

On a donc à calculer $U(z, 0)|\vec{q}_i, 0\rangle = \exp(-i\mathcal{H}z)|\vec{q}_i, 0\rangle$. D'après l'équation (1.28) on voit que l'Hamiltonien (H et \mathcal{H}) est diagonal par rapport à \vec{q} . En d'autres termes H ne couple que des états verticaux avec la même valeur de \vec{q} . L'état incident étant caractérisé par $\vec{q} = \vec{q}_i$ il suffit de considérer $H_{\vec{q}_i}$.

$$H_{\vec{q}_i} = \sum_{\vec{g}} |\vec{q}_i, \vec{g}\rangle (\vec{q}_i + \vec{g})^2 \langle \vec{q}_i, \vec{g}| + \sum_{\vec{g}, \vec{g}'} |\vec{q}_i, \vec{g}\rangle V(\vec{g} - \vec{g}') \langle \vec{q}_i, \vec{g}'| \quad (1.34)$$

Et l'on a une équation similaire pour $\mathcal{H}_{\vec{q}_i}$

$$\mathcal{H}_{\vec{q}_i} = - \sum_{\vec{g}} |\vec{q}_i, \vec{g}\rangle 2\pi s_{\vec{g}} \langle \vec{q}_i, \vec{g}| + \frac{1}{2k_i^z} \sum_{\vec{g}, \vec{g}'} |\vec{q}_i, \vec{g}\rangle V(\vec{g} - \vec{g}') \langle \vec{q}_i, \vec{g}'| \quad (1.35)$$

Où $s_{\vec{g}}$ est l'erreur d'excitation (pour des petits angles) :

$$s_{\vec{g}} = \frac{q_i^2 - (\vec{q}_i + \vec{g})^2}{4\pi k_i^z} \quad (1.36)$$

Les microscopistes écrivent souvent le terme $V(\vec{g} - \vec{g}')/2k_i^z$ en fonction de la distance d'extinction¹⁶ $\xi_{\vec{g}}$:

$$\frac{\pi}{\xi_{\vec{g}}} = - \frac{V(\vec{g})}{2k_i^z} \quad (1.37)$$

De même que l'on a défini la matrice diffraction $M(\vec{q})$ associée au Hamiltonien $H_{\vec{q}}$, on peut définir la matrice diffraction¹⁷ $\mathcal{M}(\vec{q})$ associée au Hamiltonien $\mathcal{H}_{\vec{q}}$.

¹⁶L'appellation "distance d'extinction" tire son origine de la méthode du champ sombre dynamique 2 ondes.

¹⁷Nous utiliserons le même terme de matrice diffraction pour désigner $M(\vec{q})$ et $\mathcal{M}(\vec{q})$ car cela ne se prête à aucune confusion grave. De plus le fait de définir $\mathcal{M}(\vec{q})$ comme étant égale à $-\langle \vec{q} + \vec{g} | \mathcal{H} | \vec{q} + \vec{g}' \rangle / \pi$ est uniquement une question de convention pour se conformer aux usages des microscopistes.

$$\begin{aligned}
\mathcal{M}_{\vec{g},\vec{g}'} &= -\frac{\langle \vec{q} + \vec{g} | \mathcal{H} | \vec{q} + \vec{g}' \rangle}{\pi} = 2s_{\vec{g}} \delta_{\vec{g},\vec{g}'} + \frac{1}{\xi_{\vec{g}-\vec{g}'}} \quad (1.38) \\
&= \left[2s_{\vec{g}} + \frac{1}{\xi_0} \right] \delta_{\vec{g},\vec{g}'} + \frac{1}{\xi_{\vec{g}-\vec{g}'}} (1 - \delta_{\vec{g},\vec{g}'})
\end{aligned}$$

En utilisant à présent la base de vecteurs propres $|\vec{q}_i, \alpha\rangle$ de valeurs propres associées $\varepsilon_\alpha(\vec{q}_i)$ (pour H) ou $\gamma_\alpha(\vec{q}_i) = [\varepsilon_\alpha(\vec{q}_i) - \vec{q}_i^z]/2k_i^z$ (pour \mathcal{H}) on obtient :

$$|\Psi_z\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(\vec{q}_i, 0) e^{-i\gamma_{\alpha}(\vec{q}_i)z} |\vec{q}_i, \alpha\rangle \quad \text{avec} \quad C_{\alpha}(\vec{q}_i, \vec{g}) = \langle \vec{q}_i, \vec{g} | \vec{q}_i, \alpha \rangle \quad (1.39)$$

où les coefficients $C_{\alpha}(\vec{q}_i, 0)$ sont les “fameux” coefficients d’excitation qui déterminent comme on le voit le “poids” des états de Bloch respectifs $|\vec{q}_i, \alpha\rangle$ (cf. section suivante).

◇ *En fait on s’aperçoit que le fait “d’attaquer” le cristal par une onde plane sélectionne un vecteur d’onde particulier, si bien que le formalisme des structures de bandes n’est plus absolument nécessaire lorsqu’il s’agit de faire uniquement le calcul de la fonction d’onde. Dans un programme de simulation classique, du type Bloch on ne diagonalise l’Hamiltonien que pour une valeur de \vec{q} égale au vecteur incident \vec{q}_i (figure 1.12). Si bien que dans la plupart des ouvrages traitant de la théorie dynamique on aborde assez peu souvent le formalisme de la structure de bande sous cet aspect. L’avantage de présenter la diffraction électronique sous cet angle n’est pas uniquement esthétique (bien que cela soit aussi important), il permet surtout d’interpréter plus en détail les phénomènes et de faire des prévisions en utilisant les outils traditionnels de structure électronique.*

1.4.1 Limites basse et haute énergie

Comme on le voit sur la formule (1.39) les coefficients d’excitation déterminent le poids des états de Bloch, et donc leur importance dans la formation de l’image (ou la diffraction). Afin de déterminer les coefficients qui ont de l’importance, introduisons le concept de densité spectrale $n_{\vec{q}_i, \vec{g}}(\varepsilon)$:

$$n_{\vec{q}_i, \vec{g}}(\varepsilon) = \langle \vec{q}_i, \vec{g} | \delta(\varepsilon - H) | \vec{q}_i, \vec{g} \rangle = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}(\vec{q}_i, \vec{g})|^2 \delta(\varepsilon - \alpha)$$

Avec la relation de normalisation :

$$\int d\varepsilon n_{\vec{q}_i, \vec{g}}(\varepsilon) = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}(\vec{q}_i, \vec{g})|^2 = 1$$

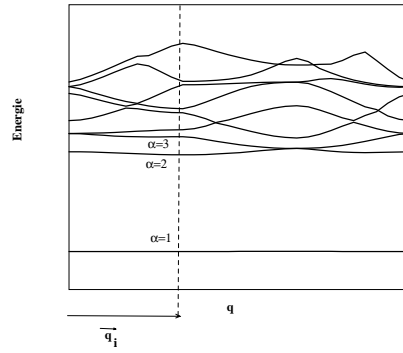


FIG. 1.12 – Diagonalisation de l'Hamiltonien pour la valeur de \vec{q} correspondant au vecteur incident \vec{q}_i .

Il est également aisé de calculer les moments successifs $M_n(\vec{g}, \vec{q}_i)$ de la densité spectrale :

$$M_n(\vec{q}_i, \vec{g}) = \int d\varepsilon \varepsilon^n n_{\vec{q}_i, \vec{g}}(\varepsilon) = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}(\vec{q}_i, \vec{g})|^2 \varepsilon_{\alpha}^n = \langle \vec{q}_i, \vec{g} | H^n | \vec{q}_i, \vec{g} \rangle$$

On a alors $M_0(\vec{q}_i, \vec{g}) = 1$ (relation de normalisation), et le premier moment :

$$M_1(\vec{q}_i, \vec{g}) = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}(\vec{q}_i, \vec{g})|^2 \varepsilon_{\alpha} = \langle \vec{q}_i, \vec{g} | H | \vec{q}_i, \vec{g} \rangle = (\vec{q}_i + \vec{g})^2 + V_0 \quad (1.40)$$

le second moment centré $\mu_2(\vec{q}_i, \vec{g}) = M_2(\vec{g}, \vec{q}_i) - M_1(\vec{g}, \vec{q}_i)^2$ est donné par :

$$\mu_2(\vec{q}_i, \vec{g}) = \langle \vec{q}_i, \vec{g} | H^2 | \vec{q}_i, \vec{g} \rangle - M_1(\vec{q}_i, \vec{g})^2 = \sum_{\vec{g} \neq 0} |V(\vec{g})|^2$$

qui est indépendant de \vec{g} . La densité spectrale $n_{\vec{q}_i, \vec{g}}(\varepsilon)$ est donc centrée sur $(\vec{q}_i + \vec{g})^2 + V_0$ de largeur proportionnelle à $[\sum_{\vec{g} \neq 0} |V(\vec{g})|^2]^{1/2}$.

L'équation (1.40) permet de mettre facilement en évidence les deux limites extrêmes du spectre énergétique transverse.

◇ On a introduit précédemment la notion de densité d'état totale, qui décrit de façon globale le spectre énergétique alors que la densité spectrale ne s'intéresse qu'à une partie du spectre projetée sur un espace plus restreint. On a vu que la densité d'état totale peut s'écrire comme la trace de l'opérateur $\delta(\varepsilon - H)$ alors que la densité spectrale n'est qu'un élément de matrice diagonal de cet opérateur, $n_{\vec{q}_i, \vec{g}}(\varepsilon) = \langle \vec{q}_i, \vec{g} | \delta(\varepsilon - H) | \vec{q}_i, \vec{g} \rangle$. On peut obtenir la densité d'état totale comme somme de tous les éléments diagonaux (la trace d'un opérateur ne dépend pas de la base choisie), d'où la relation entre la densité d'état totale et les densités d'état spectrales :

$$n(\varepsilon) = \sum_{\vec{q}_i, \vec{g}} n_{\vec{q}_i, \vec{g}}(\varepsilon)$$

Limite haute énergie transverse

L'équation (1.40) nous montre que pour les grandes valeurs de \vec{q}_i l'énergie cinétique q_i^2 transverse "l'emporte" sur l'énergie potentielle moyenne V_0 . C'est ce que l'on appelle communément la limite des électrons presque libres. Dans ce cas les états de Bloch qui ont un poids ($C_\alpha(\vec{q}_i, 0)$) important sont ceux dont l'énergie est située dans le "haut" de la structure de bande autour de l'énergie $q_i^2 + V_0$. Dans le calcul des électrons libres (d'hamiltonien $H_0 = -\Delta_{\vec{p}}$) les états propres sont les ondes planes $|\vec{q}\rangle$, le cas des électrons presque libres s'obtient par perturbation, les fonctions de Bloch se calculent par une formule classique de perturbation, chaque fonction de Bloch étant "presque" une onde plane pure corrigée par des termes petits "mélangeant" d'autres ondes planes. En schéma de zone étendue la fonction d'onde perturbée $|\Psi_{\vec{q}}\rangle$ est alors donnée par :

$$|\Psi_{\vec{q}}\rangle \simeq |\vec{q}\rangle + \sum_{\vec{g} \neq 0} |\vec{q} + \vec{g}\rangle \frac{V(\vec{g})}{q^2 - (\vec{q} + \vec{g})^2}$$

Cette formule prévoit que seul l'état de Bloch associé à l'onde plane incidente a un coefficient d'excitation important (presque égal à un) les autres sont très faibles. Le vecteur d'état $|\Psi_{\vec{q}}\rangle$ n'est formé que d'une seule onde plane dominante, autrement dit l'onde plane incidente traverse le cristal "comme si de rien n'était", et les faisceaux diffractés s'obtiennent en perturbation. C'est ce que les microscopistes appellent généralement la condition cinématique. Il arrive également fréquemment que l'onde plane incidente se situe à la limite d'une zone de Brillouin, autrement dit il y a une réflexion de Bragg. Dans ce cas la détermination des états de Bloch se fait en diagonalisant l'Hamiltonien dans la base des ondes planes correspondant aux vecteurs en condition de Bragg (erreur d'excitation nulle : $|\vec{q}_i| = |\vec{q}_i + \vec{g}|$). En général on s'arrange pour qu'il n'y ait que deux ondes en condition de Bragg exacte (\vec{q}_i et $\vec{q}_i + \vec{g}$). C'est ce que les microscopistes appellent la condition dynamique 2 ondes.

Limite basse énergie transverse

Pour les petites valeurs de \vec{q}_i , c'est à dire pour des orientations proches de la condition Laue symétrique ($\vec{q}_i = 0$), les états de Bloch qui ont un coefficient d'excitation important sont situés dans le "bas" de la structure de bande. En effet la densité spectrale $n_{\vec{q}_i}(\epsilon) = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}(\vec{q}_i, 0)|^2 \epsilon_{\alpha}$ étant centrée sur $q_i^2 + V_0 \simeq V_0 \ll 0$, ce sont les états localisés, d'énergie négative ou proche de zéro, qui vont intervenir dans l'expression du vecteur d'état. Parmi ces états de Bloch il y a en particulier les états de coeur $1s$, extrêmement localisés, qui peuvent être déterminés par un calcul sur une colonne atomique. La limite basse énergie est le domaine des liaisons fortes. Les fonctions $1s$ qui donnent naissance à une bande qui

ne disperse pas du tout est le cas idéal des liaisons fortes. Les autres états proches de zéro ne sont pas nécessairement des états localisés de l'Hamiltonien d'une colonne atomique, mais ils sont souvent juste à la limite, et peuvent tout de même s'interpréter dans le cadre d'un modèle liaison forte de façon plus phénoménologique avec des "pseudo" fonctions de coeur. Il est cependant difficile de les déterminer de façon quantitative uniquement à partir d'un calcul "atomique", sans passer par la diagonalisation de l'Hamiltonien total du cristal. On verra que c'est la source de bon nombre de nos problèmes (voir en particulier la section sur la méthode des ondes planes orthogonalisées).

1.4.2 Diffraction

En utilisant l'équation (1.39) l'amplitude diffractée $\Psi(\vec{q}_i + \vec{g}, z)$ dans la direction $\vec{k}_i + \vec{g} = (\vec{q}_i + \vec{g}, k_i^z)$, est donnée par la formule :

$$\langle \vec{q}_i + \vec{g} | \Psi_z \rangle = \Psi(\vec{q}_i + \vec{g}, z) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(\vec{q}_i, 0) C_{\alpha}(\vec{q}_i, \vec{g}) e^{-i\gamma_{\alpha}(\vec{q}_i)z} \quad (1.41)$$

Remarquons que le vecteur d'état $|\Psi_z\rangle$ peut s'écrire directement dans la base d'ondes planes (en utilisant les formules (1.39) et (1.31)), les coefficients de $|\Psi_z\rangle$ sur les ondes planes dépendent alors de z et sont tout simplement les faisceaux diffractés :

$$|\Psi_z\rangle = \sum_{\vec{g}} \Psi(\vec{q}_i + \vec{g}, z) |\vec{q}_i, \vec{g}\rangle \quad (1.42)$$

C'est une formulation qui est à la base des équations de Howie-Whelan qui seront traitées dans la section sur les méthodes de calcul.

Revenons à la formule (1.41) qui va nous servir à déterminer l'intensité diffractée $I(\vec{q}_i + \vec{g}, z) = |\Psi(\vec{q}_i + \vec{g}, z)|^2$. L'utilisation de la relation d'orthonormalisation $\sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(\vec{q}_i, \vec{g}') C_{\alpha}(\vec{q}_i, \vec{g}) = \delta_{\vec{g}, \vec{g}'}$ permet d'écrire $I(\vec{q}_i + \vec{g}, z)$ sous une forme symétrique agréable.

$$I(\vec{q}_i + \vec{g}, z) = \delta_{\vec{g}, 0} - 2 \sum_{\alpha > \beta} C_{\alpha}^*(\vec{q}_i, 0) C_{\alpha}(\vec{q}_i, \vec{g}) C_{\beta}(\vec{q}_i, 0) C_{\beta}^*(\vec{q}_i, \vec{g}) \left[1 - \cos[\gamma_{\alpha}(\vec{q}_i) - \gamma_{\beta}(\vec{q}_i)]z \right]$$

Orientation Laue symétrique

Les images en haute résolution se font généralement en condition Laue symétrique, c'est à dire avec une orientation selon un axe de zone ($\vec{q}_i = 0$). Pour des raisons de commodités nous "laisserons tomber" l'indice \vec{q}_i et nous écrirons pour l'amplitude diffractée :

$$\Psi(\vec{g}, z) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) C_{\alpha}(\vec{g}) e^{-i\gamma_{\alpha}z} \quad (1.43)$$

En orientation de Laue la symétrie des états de Bloch est du type Γ , l'état incident étant totalement symétrique ($\langle \vec{\rho} | \vec{q}_i = 0 \rangle = 1/\sqrt{\Omega_s}$) du type Γ_1 cela conduit à une règle de sélection des états de Bloch. En effet d'après la théorie des groupes on sait que le produit scalaire de deux états de symétrie "pure"¹⁸ ne sera non nul que si ils possèdent la même symétrie. Les états de Bloch en Γ appartiennent nécessairement à une et une seule des représentations ($\Gamma_1 \cdots \Gamma_5$), par conséquent les seuls coefficients d'excitation $C_\alpha(0) = \langle \alpha | \vec{g} = 0 \rangle$ non nuls sont ceux correspondant aux états de symétrie Γ_1 ([15] Kambe et al. 1974, [16] Fujimoto 1978).

◇ Cette règle de sélection est tout à fait similaire à celle utilisée pour les transitions "verticales" optiques entre différentes bandes de la structure électronique. On peut également utiliser cette règle pour simplifier les calculs en utilisant des combinaisons d'ondes planes de symétrie Γ_1 . Cela permet de diminuer nettement la taille de la matrice diffraction, mais en revanche la matrice prend une forme plus compliquée dans la base symétrisée. Ces arguments de théorie des groupes ont été analysés en détail par Gratias et al. 1988 [56], Buxton et al. 1978 [17], et Chukhovskii et Vergasov 1990 [29].

D'autre part $C_\alpha(0)$ est maximum pour les états proches de l'énergie V_0 . En effet d'après la section précédente la densité spectrale $n_0(\varepsilon)$ est centrée sur V_0 . De plus en utilisant la périodicité des états de Bloch dans l'espace réel en $\vec{q}_i = 0$ on montre que $C_\alpha(0)$ s'exprime comme étant la moyenne sur une maille d'une fonction ϕ_α normalisée à ω_s sur une maille élémentaire ($\frac{1}{\omega_s} \int_{maille} |\phi_\alpha(\vec{\rho})|^2 d\vec{\rho} = 1$)

$$\left\{ \begin{array}{l} C_\alpha(0) = \int_{\text{cristal}} \frac{d\vec{\rho}}{\sqrt{\Omega_s}} \phi_\alpha(\vec{\rho}) \\ C_\alpha(0) = \int_{\text{maille}} \frac{d\vec{\rho}}{\omega_s} \phi_\alpha(\vec{\rho}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \phi_\alpha(\vec{\rho}) = \langle \vec{\rho} | \alpha \rangle \\ \text{avec } \phi_\alpha(\vec{\rho}) = \sqrt{\Omega_s} \phi_\alpha(\vec{\rho}) \end{array} \quad (1.44)$$

A haute énergie les fonctions de Bloch oscillent beaucoup (elles sont presque des ondes planes), et donc leur intégrale est très petite. Finalement seuls les états de Bloch de type Γ_1 situés dans une région assez étroite autour de l'énergie V_0 ont un poids significatif. Cela a des conséquences très importantes pour la diffraction comme pour les images.

Exemple de structures simples monoatomiques

Etudions un peu en détail l'exemple des cristaux purs les plus simples possibles, avec un seul type d'atome par maille pour le moment.

¹⁸Un état sera dit de symétrie "pure" si il a la symétrie d'une des représentations irréductibles c'est à dire que sa projection sur les différentes représentations ne possède qu'une composante non nulle.

◇ *Pour le microscopiste il est vrai que ce cas ne présente pas de grand intérêt en soi, mais il va nous servir à bien cerner les problèmes. Et c'est la manière avec laquelle nous avons procédé au cours de la thèse : en commençant par "reconstruire" des programmes simples de simulation pour ne pas à avoir à utiliser des programmes tout faits, très performants la plupart du temps (comme ceux très complets et largement utilisés de Pierre Stadelmann, [31] Stadelmann 1987, [32] Stadelmann 1993), mais que l'on ne maîtrise pas forcément très bien de par leur complexité, souvent due à la volonté de fournir un "produit" fini qui fait "tout".*

Les programmes que j'ai mis au point sont des programmes très modestes sans aucune difficulté particulière, qui sont faits pour tourner sur des cas simples (structures cubiques, sans correction de Debye-Waller, sans transfert etc...) car notre objectif dans un premier temps est d'étudier une situation idéale et d'en maîtriser parfaitement tous les paramètres.

Il est très utile en général de commencer par représenter la densité spectrale $n_0(\epsilon)$ qui nous donne la répartition en énergie des coefficients d'excitation. La figure 1.13 nous montre les densités spectrales de l'aluminium du cuivre et de l'or en orientation [001] (la structure projetée est donc un réseau carré de maille $a/2$ avec $a=4.05, 3.61, 4.08 \text{ \AA}$ respectivement pour l'aluminium le cuivre et l'or). Notons que pour les structures centrosymétriques comme la structure CFC le facteur de structure est réel et égal à un quand il n'y a qu'un atome par maille, donc toutes les grandeurs que l'on manipule sont réelles (fonctions d'ondes, coefficients d'excitation etc...). On voit que les états de type s de basse énergie sont dominants. L'état de plus basse énergie ϵ_1 est l'état de coeur $1s$ qui, quelque soit le type d'atome, a un poids important. Plus le potentiel est fort, plus l'énergie de la fonction $1s$ est basse. D'autre part la baisse de l'énergie de l'état de coeur s'accompagne d'une diminution de son poids (coefficient d'excitation).

◇ *Ceci s'explique aisément par le fait que le coefficient d'excitation de l'état de Bloch $|\alpha\rangle$ est la moyenne sur une maille de la fonction $\varphi_\alpha(\vec{p})$ qui n'est autre que la fonction de Bloch normalisée à ω_s sur la maille (voir formule (1.44)). Or la fonction $\alpha=1$ étant parfaitement localisée elle coïncide avec la fonction de coeur $\psi_{1s}(\vec{p})$ obtenue par un calcul sur une colonne atomique (se reporter au paragraphe sur les états de coeur). En fait on a $\varphi_1(\vec{p})|_{\text{maille}} = \sqrt{\omega_s} \psi_{1s}(\vec{p})$ où $\psi_{1s}(\vec{p})$ est normalisée à un sur la maille.*

Supposons alors que $\psi_{1s}(\vec{p})$ ait une extension de l'ordre de ρ_0 , si l'on remplace la fonction $\psi_{1s}(\vec{p})$ par une fonction créneau égale à $1/\sqrt{4\pi\rho_0}$ (de façon à ce que la fonction soit normalisée à un) pour $\rho < \rho_0$ et zéro au-delà. Alors on trouve que $c_1 = c_1(0)$ est égal à ρ_0/ρ_s où ρ_s est le rayon de la "sphère bidimensionnelle" (un disque quoi!) d'aire égale à celle de la maille ω_s , soit $4\pi\rho_s^2 = \omega_s$. Le rayon ρ_0 est inversement proportionnel à la force du potentiel, tandis que ρ_s mesure la densité atomique dans le plan de

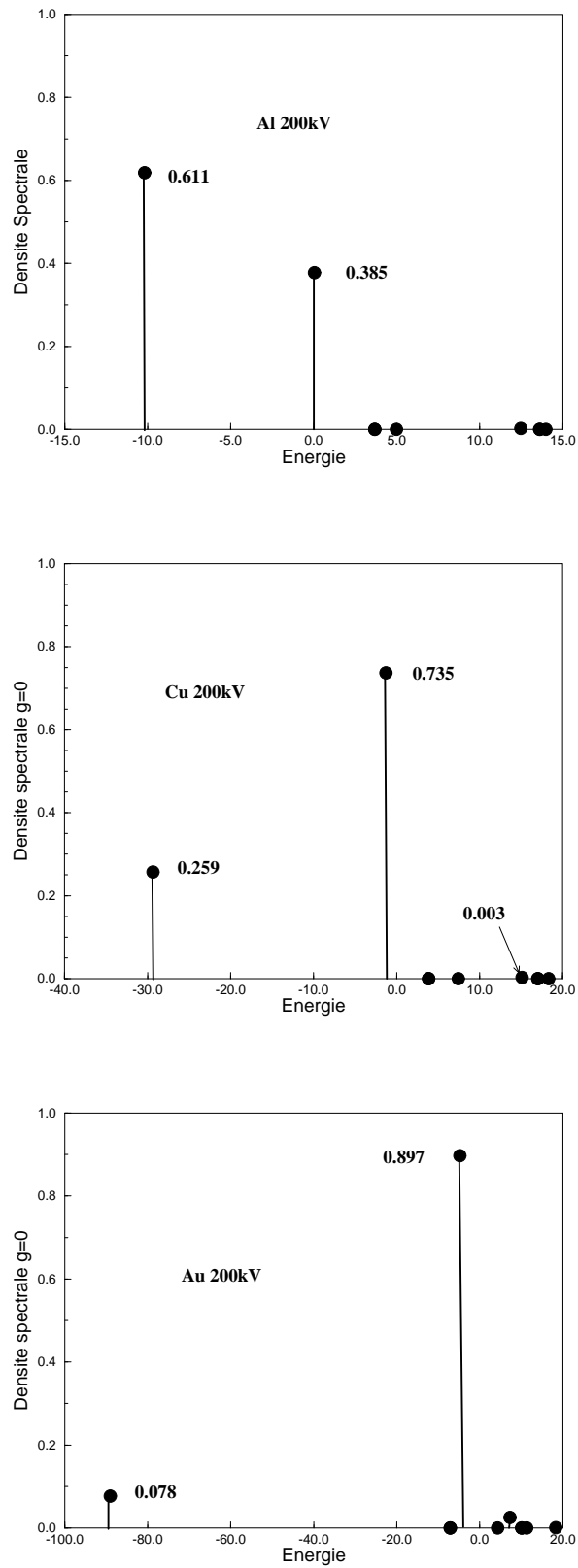


FIG. 1.13 – Densité d'état spectrale $n_0(\epsilon)$ pour l'Aluminium le Cuivre et l'Or à 200kV. L'énergie étant exprimée en \AA^{-2} .

projection. Et l'on voit donc que pour une densité bidimensionnelle constante (ou presque) le coefficient d'excitation diminue avec la force du potentiel.

De manière générale les coefficients $C_1(\vec{g})$ s'obtiennent par transformée de Fourier de l'état de coeur Ψ_{1s}

$$C_1(\vec{g}) = \int_{\text{maille}} \frac{d\vec{\rho}}{\omega_s} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\rho}} \varphi_1(\vec{\rho}) = \int \frac{d\vec{\rho}}{\sqrt{\omega_s}} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\rho}} \Psi_{1s}(\vec{\rho}) \quad (1.45)$$

Il apparaît également sur la figure 1.13 que dans tous les cas (de l'aluminium très léger à l'or très lourd) il existe un deuxième état Γ_1 ($\alpha = 2$) d'énergie ε_2 très proche de zéro. Ces deux états sont les seuls à avoir un poids important. Un troisième état peut apparaître pour des atomes lourds (comme l'or) ou pour des tensions accélératrice plus élevées. Mais dans bon nombre de cas deux états suffisent pour décrire l'état $|\Psi_z\rangle$. Le coefficient d'excitation $C_2(0)$ du deuxième état varie en sens inverse de $C_1(0)$, puisque l'on a $C_2^2(0) \simeq 1 - C_1^2(0)$.

Dans le cas où deux états de Bloch sont suffisants l'amplitude transmise $\Psi(0, z)$ s'écrit :

$$\Psi(0, z) = \int d\varepsilon e^{-i\varepsilon z} n_0(z) \simeq C_1^2 e^{-i\gamma_1 z} + C_2^2 e^{-i\gamma_2 z} \quad ; \quad C_1^2 + C_2^2 \simeq 1 \quad (1.46)$$

d'où la relation :

$$\Psi(0, z) = e^{-i\gamma_2 z} \left[1 + C_1^2(0) (e^{-i(\gamma_1 - \gamma_2)z} - 1) \right]$$

L'intensité transmise est alors donnée par :

$$I(0, z) \simeq 1 - 2C_1^2(0)(1 - C_1^2(0))[1 - \cos(\gamma_2 - \gamma_1)z] \quad (1.47)$$

Dans ce cas l'intensité transmise est périodique (voir figure 1.14) de période $P_{2,1} = 2\pi/(\gamma_2 - \gamma_1)$ ([57] Fejes *et al.* 1973, [16] Fujimoto 1978). C'est un phénomène similaire aux oscillations de "pendellösung" observées en condition dynamique deux ondes. Comme la valeur propre γ_2 est toujours proche de zéro, mais que γ_1 "plonge" avec la force du potentiel, la périodicité est d'autant plus courte que les atomes sont lourds. D'autre part le minimum d'intensité du faisceau transmis $I_{min}(0)$ est donné par :

$$I_{min}(0) = 1 - 4C_1^2(0)(1 - C_1^2(0))$$

La fonction $x(1-x)$ présente un maximum en $1/2$ et s'annule en 0 et 1. Le minimum $I_{min}(0)$ s'annule donc lorsque les deux états ont le même poids $C_1^2 = 1/2$, ce qui est

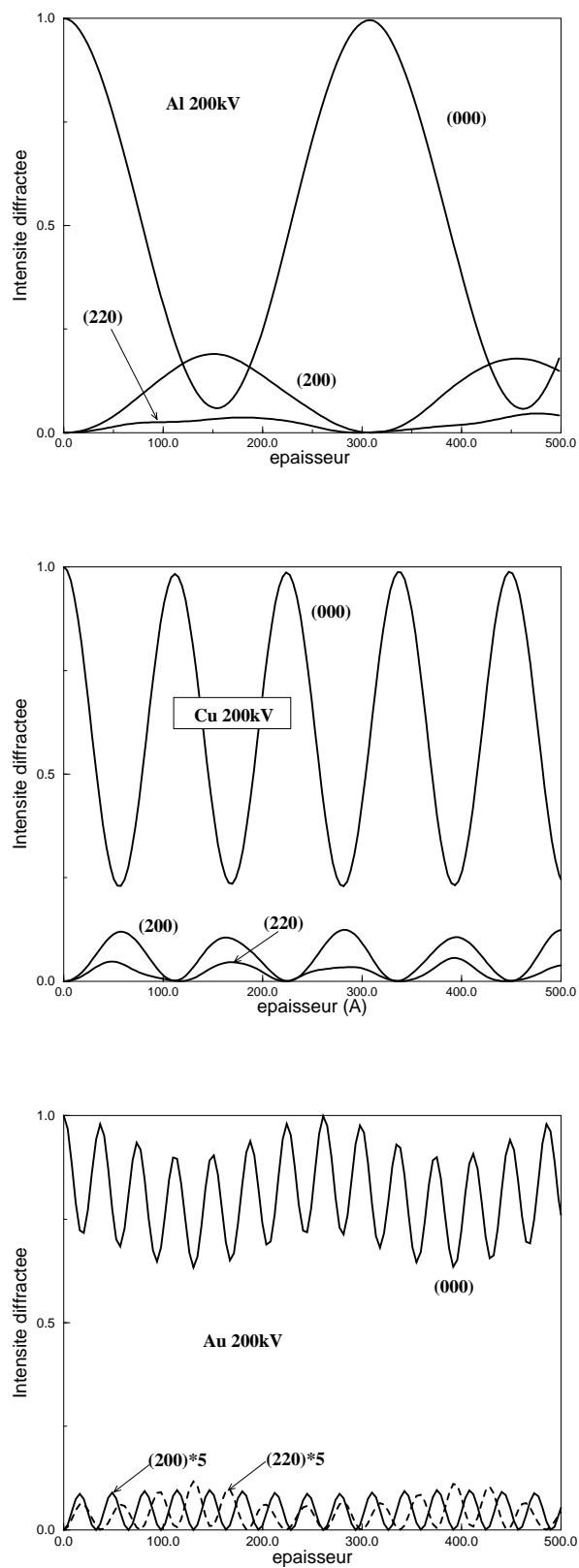


FIG. 1.14 – Intensité du faisceau transmis (000) et des faisceaux diffractés (200) et (220) en fonction de l'épaisseur z (Å), pour l'Aluminium le Cuivre et l'Or à 200kV en orientation [001].

presque le cas pour l'aluminium à 200kV [001]. Pour des atomes plus lourds le poids de l'état de coeur diminue et donc l'amplitude des oscillations diminue ($I_{min}(0)$ augmente).

◇ *Nous avons remarqué au début du chapitre, dans la section sur le formalisme général, que la force du potentiel v augmente avec la tension accélératrice donc a priori les résultats du paragraphe précédent concernant le comportement de la période $P_{2,1}=2\pi/(\gamma_2-\gamma_1)$ et l'amplitude des oscillations s'appliquent aussi à l'étude de l'effet de la tension accélératrice. Il faut cependant être un peu prudent car la tension accélératrice apparaît à deux endroits dans les équations : elle apparaît effectivement dans le potentiel mais aussi dans le vecteur d'onde incident. Le fait que le potentiel augmente avec la tension implique que pour un atome donné l'énergie ε_1 de la fonction de coeur va "plonger". Mais il faut garder à l'esprit que la grandeur physique qui intervient dans la période $P_{2,1}$ n'est pas directement la différence des énergies ε_1 et ε_2 mais le rapport de $\varepsilon_2-\varepsilon_1$ sur $2k_i^2$ qui sont deux grandeurs qui augmentent avec la tension. Si bien que la périodicité varie assez peu avec la tension accélératrice U_0 . Par exemple pour Cu on a $P_{2,1}=113, 114, 97\text{\AA}$, respectivement pour $U_0=200, 400, 1000$ kV. Par contre les arguments concernant l'amplitude des oscillations restent valables car les Hamiltoniens H et \mathcal{H} ont les mêmes vecteurs propres, l'augmentation de la tension a comme conséquence de localiser un peu plus la fonction de coeur $1s$ et donc de faire diminuer le coefficient d'excitation. Pour un atome donné avec l'augmentation de la tension les oscillations vont garder sensiblement la même période mais diminuer d'amplitude.*

Tous les arguments avancés jusqu'à présent ne sont valables que pour les tensions habituelles (200-400kV) et les atomes "pas trop lourds". Pour un atome comme l'Or (à 200kV) par exemple un troisième état $\alpha = 3$ commence à devenir important, cela implique alors un comportement quasi-périodique des oscillations. Le nouvel état qui apparaît ayant également une énergie γ_3 très proche de zéro (et donc de γ_2) les deux nouvelles périodes $P_{3,1}$ et $P_{3,2}$ que cet état engendre sont dues au "couplage" $\gamma_3-\gamma_1$ et $\gamma_3-\gamma_2$, la première est très proche de $P_{2,1}$ et s'en distinguera à peine, la deuxième est une très longue période si bien que le faisceau transmis quasi-périodique va toujours posséder les courtes oscillations $P_{2,1}$ modulées par une fonction enveloppe de période beaucoup plus longue $P_{3,1} = 2\pi/(\gamma_3 - \gamma_1)$ (=260 Å pour Au voir fig 1.14). La formule générale donnant le faisceau transmis étant :

$$I(0, z) = 1 - 2 \sum_{\alpha > \beta} C_{\alpha}^2(0) C_{\beta}^2(0) [1 - \cos(\gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta})z] \quad (1.48)$$

De même si l'on considère des très hautes tensions du type 1000kV et plus (qui n'est plus dans le domaine de la microscopie classique) toute une pléiade d'états localisés supplémentaires va apparaître ([15] Kambe *et al.* 1975), qui fait que tout ce que l'on

a dit sur l'approximation à deux états de Bloch n'est plus valable, mais des arguments similaires avec un plus grand nombre d'états pourraient s'appliquer également.

Intéressons nous à présent aux faisceaux diffractés, la formule (1.41) nous montre que les grandeurs importantes sont les produits "croisés" $C_\alpha(0)C_\alpha(\vec{g})$. Les termes significatifs dans la somme (1.41) proviennent de l'intersection entre les deux densités d'état spectrale $n_0(\epsilon)$ et $n_{\vec{g}}(\epsilon)$. Si les deux densités sont totalement disjointes (ce qui arrive lorsque \vec{g} est un vecteur lointain du réseau réciproque), alors les produits $C_\alpha(0)C_\alpha(\vec{g})$ sont faibles et le faisceau diffracté est négligeable. Les densités spectrales correspondant aux premiers faisceaux diffractés (200), (220) de *Cu* ont été représentées sur la figure 1.15. Comme prévu la densité spectrale $n_{\vec{g}}(\epsilon)$ est centrée sur $g^2 + V_0$. De plus il n'existe plus de règle de sélection pour les coefficients $C_\alpha(\vec{g}) = \langle \alpha | \vec{g} \rangle$, et des états de symétrie autre que Γ_1 peuvent avoir des poids importants. Cependant la règle de sélection est toujours valable pour les faisceaux diffractés puisque l'expression des faisceaux diffractés fait intervenir les produits $C_\alpha(0)C_\alpha(\vec{g})$. Un état de poids $C_\alpha(0)$ très faible n'interviendra pas dans la diffraction car le produit $C_\alpha(0)C_\alpha(\vec{g})$ sera négligeable, en revanche il peut exister des états de poids assez faible sur $\vec{g} = 0$ avec un fort poids sur une onde plane \vec{g} , si bien que le produit $C_\alpha(0)C_\alpha(\vec{g})$ ne sera pas négligeable. Il se peut donc que l'on soit en approximation à deux ondes de Bloch pour le faisceau transmis mais que ce ne soit plus tout à fait valable pour les faisceaux diffractés. C'est pourquoi la structure des faisceaux diffractés est souvent un peu plus complexe que celle du faisceau transmis car elle présente des oscillations quasi-périodiques qui sont clairement visibles sur la figure 1.14.

◇ Afin d'être un peu plus précis on peut introduire les densités spectrales "croisées" $\tilde{n}_{\vec{g},\vec{g}'}(\epsilon)$ définies de la manière suivante :

$$\tilde{n}_{\vec{g},\vec{g}'}(\epsilon) = \langle \vec{g} | \delta(\epsilon - H) | \vec{g}' \rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(\vec{g}') C_{\alpha}(\vec{g}) \delta(\epsilon - \alpha)$$

En fait l'appellation de densité pour nommer la grandeur $\tilde{n}_{\vec{g},\vec{g}'}(\epsilon)$ est abusive car sa moyenne est nulle :

$$\int d\epsilon \tilde{n}_{\vec{g},\vec{g}'}(\epsilon) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(\vec{g}') C_{\alpha}(\vec{g}) = 0 \quad \text{si } \vec{g} \neq \vec{g}'$$

Cependant la représentation graphique de $\tilde{n}_{\vec{g},0}(\epsilon)$ permet de visualiser aisément le recouvrement des deux densités $n_0(\epsilon)$ et $n_{\vec{g}}(\epsilon)$, comme cela est montré sur la figure 1.16.

L'amplitude diffractée est donnée par :

$$\Psi(\vec{g}, z) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) C_{\alpha}(\vec{g}) e^{-i\gamma_{\alpha} z}$$

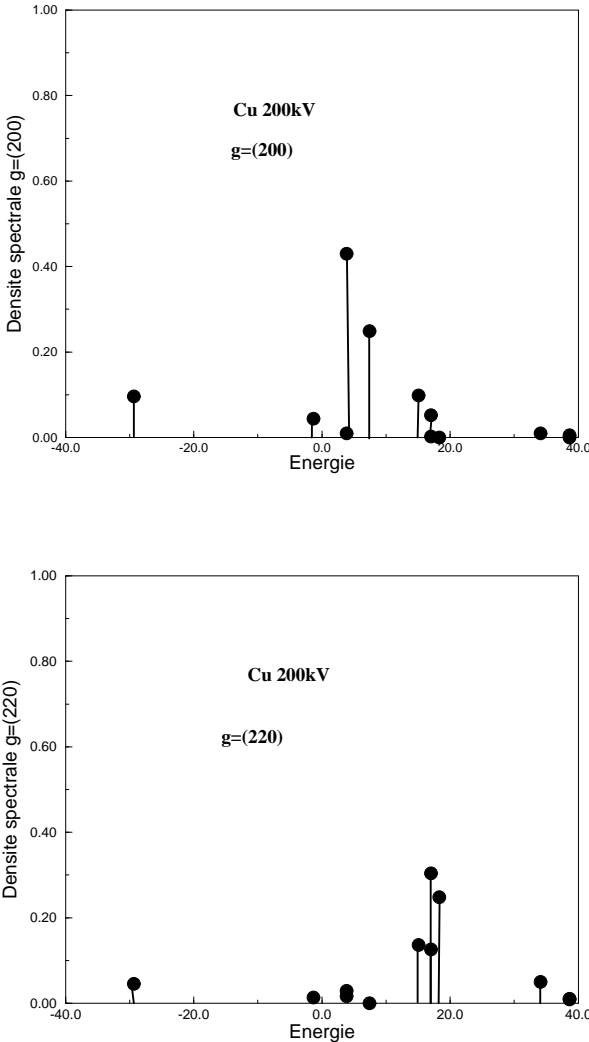


FIG. 1.15 – Densité d'état spectrale $n_{\vec{g}}(\epsilon)$ avec $\vec{g} = (200)$ et (220) pour le cuivre à 200kV. L'énergie étant exprimée en Å^{-2} .

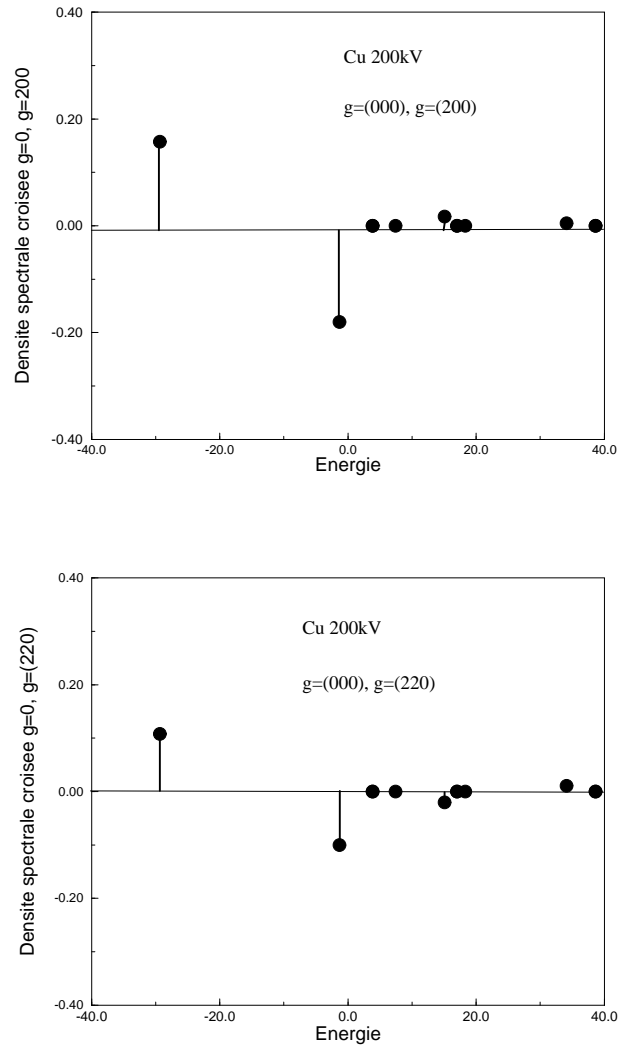


FIG. 1.16 – Densité spectrale “croisée” $n_{0,\vec{g}}(\epsilon)$ avec $\vec{g} = (200)$ et (220) pour le cuivre à 200kV. L’énergie étant exprimée en Å^{-2} .

Si l'on ne retient que deux états de Bloch (la remarque précédente nous montre que ce n'est sans doute pas toujours très valable mais c'est une approximation qui reste cependant assez bonne) on obtient compte tenu de la relation d'orthonormalité $C_1(0)C_1(\vec{g}) + C_2(0)C_2(\vec{g}) = \delta_{\vec{g},0}$ on trouve pour $\vec{g} \neq 0$:

$$\Psi(\vec{g}, z) = C_1(0)C_1(\vec{g})[e^{-i\gamma_1 z} - e^{-i\gamma_2 z}]$$

Il est parfois utile d'étudier les phases des faisceaux diffractés, cette formule met en évidence un résultat intéressant si on écrit l'amplitude diffractée sous la forme :

$$\Psi(\vec{g}, z) = 2iC_1(0)C_1(\vec{g})e^{-i(\gamma_1 + \gamma_2)z/2} \sin\left(\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2}z\right)$$

La phase du faisceau diffracté $\Psi(\vec{g}, z)$ s'écrit très simplement (si on pose : $\Psi(\vec{g}, z) = a_{\vec{g}}(z) \exp[i\phi_{\vec{g}}(z)]$)

$$\phi_{\vec{g}}(z) \equiv \varepsilon \frac{\pi}{2} - \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}z [2\pi]$$

où $\varepsilon = 1$ si $\sin(\gamma_2 - \gamma_1)z/2 > 0$ et $\varepsilon = -1$ si $\sin(\gamma_2 - \gamma_1)z/2 < 0$. Cette formule nous montre que la phase des faisceaux diffractés est linéaire en fonction de l'épaisseur, mais plus remarquable encore le déphasage ne dépend pas du faisceau diffracté considéré (notons que le comportement de la phase du faisceau transmis par contre n'est pas linéaire du fait de l'existence du terme constant $\delta_{\vec{g},0}$). Ces résultats ne sont valables que dans le cas simple des structures monoatomiques où deux états de Bloch suffisent à décrire le vecteur d'état. C'est en quelque sorte un test de validité de cette approximation des deux états de Bloch.

◇ *Remarquons que le comportement de la phase des faisceaux diffractés a une représentation géométrique très simple. En effet si on écrit le faisceau diffracté sous la forme :*

$$\Psi(\vec{g}, z) = C_1(0)C_1(\vec{g})e^{-i\gamma_2 z} [e^{-i(\gamma_1 - \gamma_2)z} - 1]$$

Mis à part le terme de phase $\exp(-i\gamma_2 z)$, le faisceau diffracté peut être représenté par un nombre complexe $\exp(-i\gamma z) - 1$ (avec $\gamma = \gamma_1 - \gamma_2$) qui décrit un cercle comme cela a été représenté sur la figure suivante :

L'intensité diffractée $I(\vec{g}, z)$ pour $\vec{g} \neq 0$ est donnée de manière générale par :

$$I(\vec{g}, z) = 2 \sum_{\alpha > \beta} C_\alpha(0)C_\alpha(\vec{g})C_\beta(0)C_\beta(\vec{g}) [\cos(\gamma_\alpha - \gamma_\beta)z - 1] \quad (1.49)$$

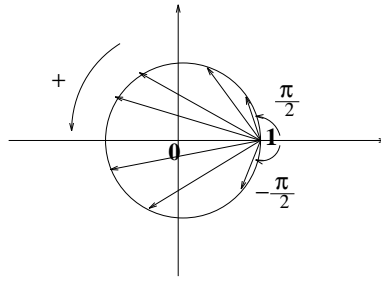


FIG. 1.17 – Représentation géométrique du complexe associé au faisceau diffracté. La phase $\phi_{\vec{g}}$ du faisceau diffracté varie linéairement de $\pi/2$ à $3\pi/2$ avec une discontinuité à chaque fois que l'amplitude du faisceau s'annule. Il y a alors un "saut" de $3\pi/2$ à $\pi/2$.

On a évidemment la relation de normalisation $\sum_{\vec{g}} I(\vec{g}, z) = 1$. Si l'on ne retient que deux 2 états de Bloch on obtient :

$$I(\vec{g}, z) \simeq 2C_1^2(0)C_1^2(\vec{g})[1 - \cos(\gamma_\alpha - \gamma_\beta)z] \quad (1.50)$$

où l'on a utilisé la relation d'orthogonalité $C_1(0)C_1(\vec{g}) + C_2(0)C_2(\vec{g}) \simeq \delta_{\vec{g},0}$. Le coefficient $C_1(\vec{g})$ est la transformée de Fourier (voir équation (1.45)) de la fonction de coeur qui est très localisée dans l'espace réel et donc $C_1(\vec{g})$ décroît très lentement dans l'espace réciproque (d'autant plus lentement que la fonction $1s$ est localisée dans l'espace réel) à partir de son maximum $C_1(0)$ (qui est d'autant plus faible que la fonction est localisée). La formule précédente nous montre que les intensités des différents faisceaux diffractés, premièrement se déduisent les unes des autres par une similitude proportionnelle aux coefficients $C_1(\vec{g})$, deuxièmement "s'écrasent" comme le carré de la transformée de Fourier de l'état de coeur, et troisièmement sont d'autant plus faibles que le potentiel est attracteur.

Les orientations non-symétriques

Lorsque \vec{q}_i diffère un peu de zéro, il n'y a plus de règle de sélection et tous les états peuvent être excités. En particulier pour les petites désorientations des états Γ_5 de type p ([15] Kambe *et al.* 1974) en bas de bande vont avoir un poids important et donc intervenir de façon non négligeable dans la diffraction. La variation des faisceaux diffractés en fonction de l'épaisseur donne alors lieu à des oscillations quasi-périodiques beaucoup plus compliquées. Les exemples des cas $\vec{q}_i = (1, 0, 0)$ (point X) et $\vec{q}_i = (1, 1, 0)$ (point M) sont montrés sur la figure 1.18. L'angle θ mesurant l'écart par rapport à l'orientation symétrique reste cependant très petit pour toutes les orientations correspondant à des points proches de la première zone de Brillouin. Pour une structure CFC avec un paramètre de maille de $a = 4\text{\AA}$, le point $\vec{q}_i = (1, 0, 0)$ est tel que $q_i = 2\pi/a \simeq 1.5\text{\AA}^{-1}$, or à 200kV $k_i^z \simeq 250\text{\AA}^{-1}$

ce qui donne un angle de 0.3 degré. Ceci montre qu'un très grand nombre de faisceaux ont des petites erreurs d'excitation et donc beaucoup de faisceaux sont excités. Ce qui est frappant sur la figure 1.18 c'est la complexité des faisceaux diffractés et transmis par rapport au cas symétrique. Une très faible désorientation a donc un effet considérable sur la diffraction ce qui laisse présager des ennuis certains dans la pratique où non seulement il est très difficile d'obtenir une orientation parfaitement parallèle, mais où l'on est jamais à l'abri de distorsions locales du cristal qui aussi minimales soient elles peuvent brouiller totalement une image haute résolution.

La condition dynamique deux ondes et la condition cinématique sont obtenues en excitant une rangée particulière appelée rangée systématique. En partant d'une orientation Laue symétrique il faut souvent incliner (en français "tilter") le cristal de plusieurs degrés (typiquement 10 degrés) pour réussir à exciter préférentiellement une rangée. L'énergie cinétique transverse q_i^2 est alors nettement supérieure à celle des états de valence de type s , p , d et les états correspondant à ces énergies peuvent être décrits dans le cadre de l'approximation des électrons presque libres, ne faisant intervenir qu'un nombre très limité d'ondes planes.

1.4.3 Images

Images à la sortie de la lame¹⁹

Nous ne considérons ici que l'orientation symétrique car c'est le seul mode intéressant pour les images à Haute Résolution (HR). D'après la formule (1.39) la fonction d'onde à l'épaisseur z s'écrit :

$$\langle \vec{\rho} | \Psi_z \rangle = \Psi(\vec{\rho}, z) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\alpha \in \Gamma_1} C_{\alpha}^*(0) e^{-i\gamma_{\alpha} z} \varphi_{\alpha}(\vec{\rho}) \quad (1.51)$$

Avec la notation déjà utilisée pour la formule (1.44) :

$$\varphi_{\alpha}(\vec{\rho}) = \sqrt{\Omega_s} \phi_{\alpha}(\vec{\rho}) = \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \alpha \rangle$$

Les fonction $\varphi_{\alpha}(\vec{\rho})$ sont les fonctions de Bloch normalisées à ω_s sur une maille, d'énergie propre ε_{α} . Puisque $\vec{q}_i = 0$ ces fonctions ont la périodicité du réseau. L'écriture de la relation de fermeture $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1$ dans l'espace réel, donne en projetant à "droite" sur l'onde plane initiale $|\vec{q}_i = 0\rangle$:

$$\sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \vec{q}_i = 0 \rangle = \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \left(\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| \right) | \vec{q}_i = 0 \rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) \varphi_{\alpha}(\vec{\rho}) = 1 \quad (1.52)$$

¹⁹Par image à la sortie de la lame nous voulons dire qu'il s'agit d'une description de la fonction d'onde avant d'être perturbée par le transfert du microscope.

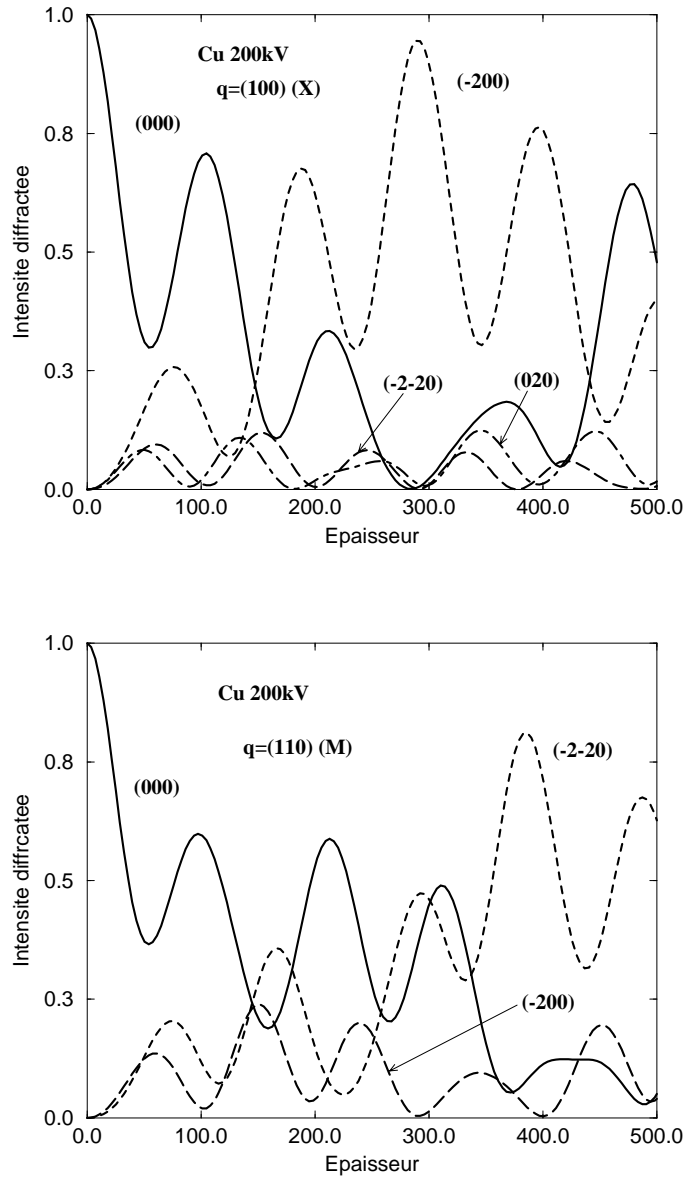


FIG. 1.18 – Intensité du faisceau transmis et des faisceaux diffractés en fonction de l'épaisseur z (Å), pour le Cuivre à 200kV dans les cas $\vec{q}_i = (1, 0, 0)$ (point X) et $\vec{q}_i = (1, 1, 0)$ (point M).

On peut également déduire une formule similaire en explicitant la grandeur $\langle \vec{p} | H | \vec{q}_i = 0 \rangle$ dans la base des états de Bloch, on trouve :

$$\langle \vec{p} | H | \vec{q}_i = 0 \rangle = V(\vec{p}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) \epsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{p}) \quad (1.53)$$

Cette formule n'est simple qu'en Laue symétrique car alors l'énergie cinétique q_i^2 est nulle et la relation ne fait intervenir que le potentiel. Il n'est pas possible de déterminer de formule générale simple aux ordres supérieurs ($\langle \vec{p} | H^2 | 0 \rangle$ par exemple) car il faudrait considérer les dérivées du potentiel.

L'utilisation de la relation de normalisation (1.52) permet en particulier d'écrire la densité électronique normalisée $I_N(\vec{p}, z) = I(\vec{p}, z) / I(\vec{p}, 0)$ où $I(\vec{p}, 0) = 1 / \Omega_s$ sous une forme symétrique agréable :

$$I_N(\vec{p}, z) = 1 - 2 \sum_{\alpha > \beta} C_{\alpha}(0) C_{\beta}^*(0) \varphi_{\alpha}(\vec{p}) \varphi_{\beta}^*(\vec{p}) [1 - \cos(\gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta})z] \quad (1.54)$$

Remarquons que dans l'expression de la densité électronique ce sont les produits des fonctions de Bloch entre elles qui interviennent, et jamais les fonctions de Bloch "toutes seules".

Exemple de structures simples monoatomiques

Comme nous l'avons vu au paragraphe sur la diffraction, dans le cas des structures simples deux états de Bloch sont souvent suffisants pour décrire le vecteur d'état. Si bien que la relation (1.52) ne comporte plus que deux termes :

$$C_1(0) \varphi_1(\vec{p}) + C_2(0) \varphi_2(\vec{p}) = 1 \quad (1.55)$$

et par conséquent $\varphi_2(\vec{p})$ s'exprime de façon immédiate en fonction de $\varphi_1(\vec{p})$. La fonction d'onde électronique prend donc la forme très simple :

$$\sqrt{\Omega_s} \Psi(\vec{p}, z) = 1 + (e^{-i\gamma_1 z} - e^{-i\gamma_2 z}) C_1(0) \varphi_1(\vec{p})$$

et $\varphi_1(\vec{p})$ s'écrit elle-même en fonction des états localisés $\psi_{1s}(\vec{p} - \vec{n})$ normalisés à un. :

$$\varphi_1(\vec{p}) = \sqrt{\omega_s} \sum_{\vec{n}} \psi_{1s}(\vec{p} - \vec{n}) \quad (1.56)$$

La fonction d'onde électronique s'écrit donc comme une somme de fonctions localisées sur chaque colonne atomique. Cette remarque est à la base de l'approximation de la colonne atomique (ACA) développée par Dirk Van Dyck ([19] Van Dyck *et al.* 1989), que nous développerons en détail et de façon systématique dans le troisième chapitre.

La fonction de Bloch $\varphi_2(\vec{\rho})$ est la complémentaire à un de la fonction de coeur autrement dit $\varphi_2(\vec{\rho})$ est simplement l'onde plane uniforme $|\vec{g} = 0 \rangle$ orthogonalisée aux états de coeur $\psi_{1s}(\vec{\rho} - \vec{n})$. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point en détail, dans le paragraphe spécialement dédié à ce sujet à la fin de ce chapitre. Les fonctions $C_1(0)\varphi_1(\vec{\rho})$ et $C_2(0)\varphi_2(\vec{\rho})$ sont représentées sur la figure 1.19 (voir aussi [16] Fujimoto 1978). Il est clair que la fonction $\varphi_2(\vec{\rho})$ peut également être décrite en terme d'orbitale $2s$ qui se recouvrent (comme on l'a déjà remarqué à partir de la structure de bande).

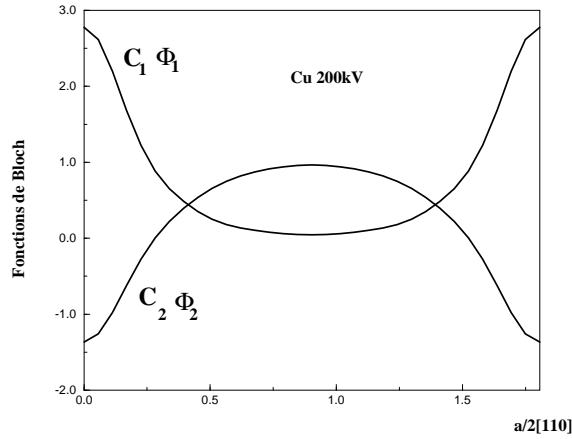


FIG. 1.19 – Fonctions de Bloch du cuivre [001] à 200kV, $C_1\varphi_1(\vec{\rho})$ et $C_2\varphi_2(\vec{\rho})$ selon la coupe [100] entre deux colonnes atomiques. A part au centre des colonnes la relation $C_1\varphi_1(\vec{\rho}) + C_2\varphi_2(\vec{\rho}) \simeq 1$ est bien vérifiée.

La densité électronique s'écrit alors simplement dans le modèle à deux états de Bloch :

$$I_N(\vec{\rho}, z) = 1 - 2C_1C_2\varphi_1(\vec{\rho})\varphi_2(\vec{\rho})[1 - \cos(\gamma_2 - \gamma_1)z]$$

La dépendance spatiale (dans le plan) de la densité électronique est complètement déterminée par le produit $\varphi_1(\vec{\rho})\varphi_2(\vec{\rho})$, or on vient de voir que $\varphi_2(\vec{\rho})$ s'exprime en fonction de $\varphi_1(\vec{\rho})$. Par conséquent $I_N(\vec{\rho}, z)$ peut s'écrire uniquement à partir de grandeurs "atomiques" : la fonction $\varphi_1(\vec{\rho})$ et le coefficient d'excitation C_1 qui est la moyenne de $\varphi_1(\vec{\rho})$ ($C_1 = C_1(0) = 1/\sqrt{\omega_s} \int d\vec{\rho} \psi_{1s}(\vec{\rho})$).

$$I_N(\vec{\rho}, z) = 1 - 2C_1\varphi_1(\vec{\rho})(1 - C_1\varphi_1(\vec{\rho})) [1 - \cos(\gamma_2 - \gamma_1)z]$$

Même la valeur propre γ_2 peut s'exprimer en fonction de γ_1 puisque l'on a : $C_1^2\gamma_1 + C_2^2\gamma_2 = V_0$ avec $C_1^2 + C_2^2 = 1$. Notons que la densité atomique dans le plan n'apparaît que par l'intermédiaire du facteur de normalisation ω_s , sinon toutes les grandeurs

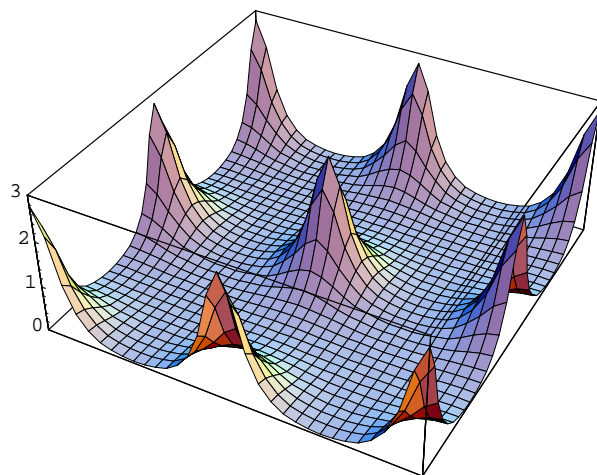


FIG. 1.20 – Fonction de Bloch $C_1\varphi_1(\vec{\rho})$ du cuivre [001] à 200kV. La fonction est représentée sur un carré de taille $[0, a] \times [0, a]$.

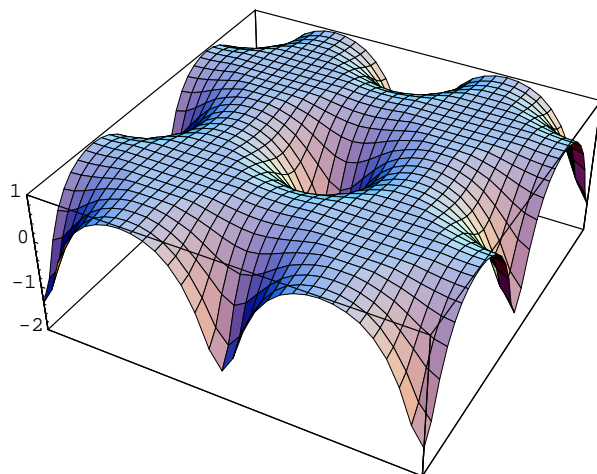


FIG. 1.21 – Fonction de Bloch $C_2\varphi_2(\vec{\rho})$ du cuivre [001] à 200kV. La fonction est représentée sur un carré de taille $[0, a] \times [0, a]$.

sont purement atomiques, c'est à dire qu'elles peuvent être déduites d'un calcul sur une colonne atomique isolée.

La formule précédente donnant $I_N(\vec{\rho}, z)$ nous montre que la dépendance spatiale de la densité électronique est "pilotée" par le terme $-C_1\phi_1(\vec{\rho})(1 - C_1\phi_1(\vec{\rho}))$ qui a un maximum au centre des colonnes atomiques, entouré d'un petit anneau noir (cf. fig. 1.22). La dépendance en épaisseur est la même que pour les faisceaux diffractés. En particulier on trouve que le contraste est le meilleur aux épaisseurs pour lesquelles les faisceaux diffractés sont maxima ($z = (k + 1/2)P_{1,2}$), et le contraste disparaît aux épaisseurs pour lesquelles les faisceaux diffractés sont nuls $z = kP_{1,2}$ (cf. figures 1.22 et 1.23). La discussion précédente nous montre entre autres que les images HR à la sortie de la lame sont toujours constituées d'un ensemble de points brillants situés à l'aplomb des colonnes : il ne peut y avoir de points blancs entre les colonnes. Pourtant il arrive assez fréquemment que les microscopistes "voient" des points blancs entre les colonnes mais ceci n'est qu'un *artefact* du transfert comme nous allons le voir dans la section suivante.

La limite faible épaisseur : approximation de l'objet de phase faible

Pour des épaisseurs faibles on peut développer le vecteur d'état au premier ordre en z , on trouve alors :

$$|\Psi_z\rangle = e^{-i\mathcal{H}z}|\vec{q}_i = 0\rangle \simeq [1 - i\mathcal{H}z]|\vec{q}_i = 0\rangle$$

Dans l'espace réel on a donc :

$$\sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \Psi_z \rangle \simeq 1 - i \frac{V(\vec{\rho})}{2k_i} z \quad (1.57)$$

C'est ce que les microscopistes appellent l'approximation d'objet de phase faible. L'ennui étant que la densité électronique $I_N(\vec{\rho}, z)$ est du second ordre en z et dépend du carré du potentiel, en effet on a d'après la formule précédente :

$$I_N(\vec{\rho}, z) \simeq 1 + \left[\frac{V(\vec{\rho})}{2k_i} \right]^2 z^2$$

On verra en revanche dans le paragraphe sur le transfert que c'est grâce à un petit "jeu" sur la fonction de transfert que l'on peut, dans certaines conditions, obtenir une image directement proportionnelle au potentiel.

Cette relation de l'objet de phase faible peut également être obtenue de façon plus détournée en développant en z le vecteur d'état à partir de son expression dans sa base de vecteurs propres (formule (1.51)), ce qui conduit à l'expression :

$$\sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \Psi_z \rangle \simeq \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) [1 - i\gamma_{\alpha}z] \phi_{\alpha}(\vec{\rho})$$

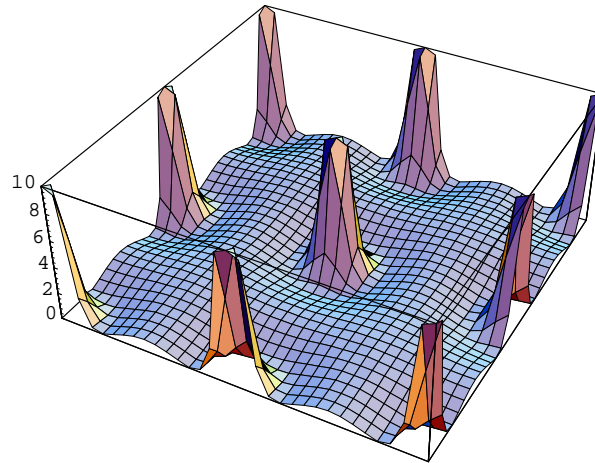


FIG. 1.22 – Densité électronique du Cuivre [001] à 200kV pour une épaisseur correspondant au meilleur contraste $z = P_{1,2}/2 \simeq 55\text{\AA}$. L'image est représentée sur un carré de taille $[0, a] \times [0, a]$. On voit apparaître le petit anneau sombre autour des pics centrés sur les colonnes.

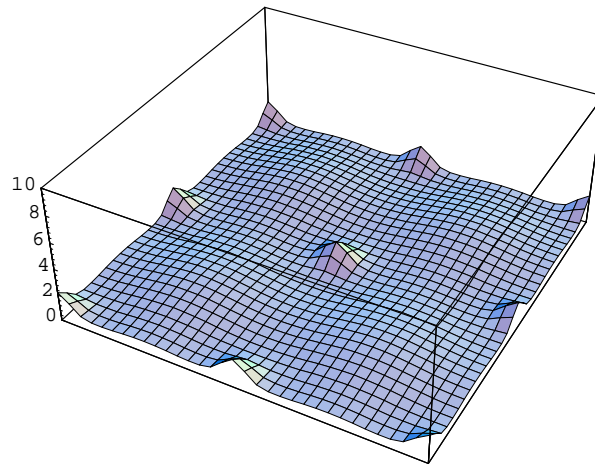


FIG. 1.23 – Densité électronique du Cuivre [001] à 200kV pour une épaisseur correspondant au plus mauvais contraste $z = P_{1,2} \simeq 110\text{\AA}$. L'image est représentée sur un carré de taille $[0, a] \times [0, a]$.

En utilisant les relations (1.52) et (1.53) on retrouve bien l'approximation de l'objet de phase faible. L'intérêt de cette approche est que cela nous permet d'évaluer le domaine de validité de cette approximation. En effet le développement de l'exponentielle $\exp(-i\gamma_\alpha z) \simeq 1 - i\gamma_\alpha z$ n'est valable que sur des épaisseurs telles que $\gamma_\alpha z$ soit petit devant π , c'est à dire qu'il faut que z soit petit devant π/γ_α . Cette condition dépend évidemment de l'ordre de grandeur de l'énergie γ_α . En Laue symétrique il y a deux types distincts d'états de Bloch ayant un poids important : les états de coeur d'énergie négative et les états de valence d'énergie très proche de zéro, les premiers sont donc ceux qui vont poser le problème de convergence de l'exponentielle. Par conséquent c'est l'énergie de l'état de coeur (qui est une grandeur atomique) qui va "piloter" la validité de l'approximation de l'objet de phase faible, la grandeur physique étant le terme $\pi/|\gamma_{1s}|$. L'approximation sera valable pour des épaisseurs inférieures à cette limite, cette limite supérieure de validité est en fait la demi période d'oscillation $1/2P_{1,2} = \pi/(\gamma_2 - \gamma_1) \simeq -\pi/\gamma_1$ du faisceau transmis (dans le cas la diffraction par des cristaux simples monoatomiques), car γ_2 est très proche de zéro. Pour un atome léger comme l'aluminium (200kV orientation [0,0,1]) la demi période est de l'ordre de 150 Å, pour le cuivre elle est de l'ordre de 50 Å, et pour l'or de l'ordre d'une quinzaine d'Angström, soit quatre plans atomiques ! Si l'on considère un alliage c'est bien évidemment l'atome le plus lourd qui va déterminer le domaine de validité de l'approximation d'objet de phase.

Le transfert cohérent²⁰

Pour le moment nous avons traité la diffraction des électrons rapides sans jamais faire référence explicitement à l'appareil utilisé pour effectuer cette diffraction : le microscope électronique. Lorsque nous avons parlé d'image dans l'espace réel il s'agissait d'une image "parfaite" de la densité électronique, or tout appareil possède ses limites et les images qu'observent les microscopistes sont des images fortement altérées de la véritable densité électronique. Cette perte d'information est certes ennuyeuse mais n'est pas "dramatique" tant que les phénomènes physiques que l'on observe ne nécessitent pas un traitement quantitatif très précis, cela devient beaucoup plus critique si l'on essaye de faire une analyse quantitative affinée des phénomènes. La seule détermination d'une épaisseur de lame peut relever parfois d'un véritable tour de force.

La spécificité des électrons par rapport aux neutrons et aux rayons X est que l'on est capable de fabriquer des lentilles électromagnétiques qui permettent ainsi de faire interférer à la sortie de la lame les faisceaux diffractés, et d'obtenir par ce biais une image dans

²⁰Pour une description détaillée du transfert (cohérent et incohérent) on peut se référer au guide EMS [32] de Stadelmann 1993.

l'espace réel de la densité électronique avec un très fort grossissement. Mais aucun instrument de mesure n'est parfait et dans la pratique il existe plusieurs causes de détérioration de la "véritable" densité électronique. Certains défauts sont liés au mode de production du faisceau d'électrons ; les conditions réelles d'illumination ne correspondent pas à une onde incidente plane et monochromatique, il existe en réalité une certaine divergence du faisceau (incohérence spatiale), de plus les électrons produits ne sont pas tout à fait mono-cinétiques ce qui conduit à une aberration chromatique (incohérence temporelle). Ces défauts sont désignés sous le nom de transfert incohérent, en première approximation (transfert linéaire) on montre que l'effet du transfert incohérent est de produire une atténuation exponentielle dépendant de l'amplitude de l'angle de diffraction (c'est à dire de la norme du vecteur de diffraction $q = |\vec{q}|$). Nous ne nous préoccupons pas du transfert incohérent dans cette thèse, car son effet est essentiellement de produire une atténuation mais cela n'est pas l'élément décisif pour la structure de l'image.

Le défaut le plus important est lié à la qualité optique du microscope qui provoque un déphasage des faisceaux diffractés, c'est ce que l'on appelle le transfert cohérent. Les lentilles électromagnétiques n'étant pas parfaites, elles introduisent des *artefacts* dans la diffraction, chaque faisceau diffracté est déphasé d'une certaine quantité selon l'angle qu'il fait par rapport à l'axe de la lentille. C'est ce que l'on appelle l'aberration sphérique caractérisée par le coefficient d'aberration sphérique C_s qui provoque un déphasage $\Delta_s(q)$ des faisceaux diffractés \vec{q} proportionnellement à q^4 . Plus précisément on montre que $\Delta_s(q) = \pi\lambda^3 C_s q^4 / 2$, où λ est la longueur d'onde incidente soit $\lambda = 2\pi/k_i$. Ce déphasage systématique de tous les faisceaux diffractés est sans conséquence tant que l'on se contente d'observer la diffraction car il n'altère pas l'intensité diffractée, en revanche cela devient problématique quand on fait interférer tous les faisceaux avec des déphasages différents. Cela a pour effet de perturber sérieusement l'image de manière d'autant plus incontrôlable que l'on inclut des faisceaux éloignés dans le réseau réciproque.

Conjointement à l'effet de l'aberration sphérique qui est une donnée intrinsèque du microscope que l'on ne peut modifier, le microscopiste peut "jouer" sur la position de l'échantillon le long de l'axe optique en ne le plaçant plus nécessairement au foyer objet de la première lentille, mais en s'autorisant une défocalisation qui a pour effet de produire un autre déphasage $\Delta_d(q)$ des faisceaux diffractés \vec{q} proportionnellement à q^2 . On montre que $\Delta_d(q) = \pi\lambda\Delta z q^2$ où Δz est la défocalisation. Ce deuxième type de déphasage permet au microscopiste de "contrecarrer" dans une certaine mesure, au moins pour les faibles désorientations, l'effet de l'aberration sphérique et d'obtenir une plage où le déphasage des faisceaux est relativement stable et constant.

La largeur de la zone où l'effet des déphasages n'est pas trop "dramatique" (nous précisons ce point ultérieurement) détermine la résolution du microscope, si l'on inclut

des faisceaux diffractés au delà de cette plage l'image sera très fluctuante. Pour ne pas altérer trop l'image de la densité électronique on est alors obligé d'utiliser un diaphragme qui permet de sélectionner un nombre restreint de faisceaux diffractés proches de l'axe optique, pour lesquels on maîtrise relativement bien les déphasages²¹. Cette sélection limitée des faisceaux diffractés a pour effet d'effectuer un filtrage de Fourier de la densité électronique, or on a vu que la densité électronique s'exprime à l'aide de fonctions qui sont extrêmement localisées sur les colonnes, et qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être reproduites correctement. Le fait d'utiliser le diaphragme et de couper ainsi en fréquences ces fonctions localisées va avoir comme résultat d'altérer l'image de la véritable densité électronique. En général un filtrage de Fourier de fonctions très localisées a seulement pour effet d'élargir les fonctions, mais dans le cas des images de microscopie électronique cela peut avoir des effets encore plus pernicioeux, en introduisant de l'intensité à des endroits où il ne devrait pas y en avoir. En particulier on a montré que la densité électronique est formée de "points blancs" à l'aplomb des colonnes. On pourrait donc espérer ainsi pouvoir localiser les colonnes sur une image de microscopie, or le seul effet du diaphragme peut avoir pour conséquence de "créer" de l'intensité entre les colonnes atomiques.

Le vecteur d'état modifié par le diaphragme et le transfert peut toujours s'écrire comme une combinaison de fonctions pondérées par un coefficient d'excitation, où les fonctions sont les états propres de l'Hamiltonien, modifiées par le diaphragme qui limite le nombre d'ondes planes et le transfert cohérent qui introduit un déphasage :

$$|\tilde{\Psi}'_z\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) e^{-i\gamma_{\alpha}z} |\tilde{\alpha}'\rangle$$

avec :

$$|\tilde{\alpha}'\rangle = P_d T |\alpha\rangle$$

P_d est le projecteur sur le sous espace de dimension finie des ondes planes sélectionnées par le diaphragme soit $P_d = \sum'_{\vec{g}} |\vec{g}\rangle \langle \vec{g}|$ où le signe "prime" signifie que l'on limite la somme aux seuls vecteurs contenus dans le diaphragme.

T est la fonction de transfert qui est diagonale dans l'espace réciproque $T = \sum_{\vec{g}} |\vec{g}\rangle \langle \vec{g}| T(\vec{g})$ et dont les éléments diagonaux s'écrivent comme des facteurs de phase purs $T(\vec{g}) = \exp[-i\chi(\vec{g})]$. Par conséquent $|\tilde{\alpha}'\rangle$ s'écrit explicitement :

$$|\tilde{\alpha}'\rangle = \sum'_{\vec{g}} C_{\alpha}(\vec{g}) e^{-i\chi(\vec{g})} |\vec{g}\rangle \quad (1.58)$$

²¹En fait certains microscopistes incluent également les faisceaux éloignés dans le réseau réciproque, car le transfert incohérent atténue fortement l'amplitude des faisceaux lointains, si bien que cela revient quasiment à utiliser un diaphragme.

avec

$$\chi(\vec{g}) = \chi(g) = \Delta_s\left(\frac{g}{2\pi}\right) + \Delta_d\left(\frac{g}{2\pi}\right)$$

$$\Delta_s(q) = \pi\lambda^3 C_s q^4 / 2 \quad ; \quad \Delta_d(q) = \pi\lambda\Delta z q^2$$

Diaphragme et filtrage de Fourier

Avant d'aborder complètement le transfert cohérent, il est intéressant d'étudier l'effet du diaphragme seul sans transfert, bien que cette démarche ne corresponde pas à ce qui se passe physiquement dans le microscope où les deux effets ne peuvent être dissociés.

Le diaphragme limite le nombre de coefficients de Fourier dans la formation de l'image, la fonction d'onde dans l'espace réel s'exprime alors comme une combinaison de fonctions propres "filtrées" $\phi'_\alpha(\vec{\rho}) = \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | P_d | \alpha \rangle$ soit :

$$\phi'_\alpha(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{g}} C_\alpha(\vec{g}) e^{i\vec{g}\cdot\vec{\rho}}$$

En général le nombre de faisceaux inclus dans le diaphragme est extrêmement limité. Pour se fixer les idées, prenons l'exemple simple d'une image haute résolution d'un cristal monoatomique CFC de maille a vu selon l'axe $[001]$. La structure projetée est un réseau carré de maille $a/2$, a étant de l'ordre de 4\AA . Nombre de microscopes n'ont pas une résolution assez bonne pour pouvoir distinguer des colonnes séparées de moins de 2\AA ce qui signifie que même les faisceaux (200) ne peuvent être inclus dans le diaphragme. Supposons que l'on travaille sur un microscope de résolution suffisamment bonne pour pouvoir inclure les faisceaux diffractés (200) . Il n'y a donc que 5 faisceaux dans le diaphragme : le faisceau transmis et les 4 faisceaux \vec{g} équivalents (200) , $(\bar{2}00)$, (020) et $(0\bar{2}0)$. On a vu que la plupart du temps deux fonctions de Bloch $\phi_1(\vec{\rho})$ et $\phi_2(\vec{\rho})$ suffisent pour décrire la fonction d'onde totale. Soient $\phi'_1(\vec{\rho})$ et $\phi'_2(\vec{\rho})$ les fonctions filtrées correspondant aux deux fonctions de Bloch, on peut alors écrire :

$$\phi'_1(\vec{\rho}) = a_1 + b_1\omega(\vec{\rho}) \quad \text{et} \quad \phi'_2(\vec{\rho}) = a_2 + b_2\omega(\vec{\rho})$$

$$\text{avec} \quad a_1 = C_1(0) \quad ; \quad a_2 = C_2(0) \quad ; \quad b_1 = C_1(\vec{g}) \quad ; \quad b_2 = C_2(\vec{g})$$

$$\omega(\vec{\rho}) = \omega(x, y) = 2\left[\cos\left(\frac{4\pi}{a}x\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{a}y\right)\right]$$

Remarquons que la relation de fermeture (1.55) qui relie les fonctions $\varphi_1(\vec{\rho})$ et $\varphi_2(\vec{\rho})$ est également valable sur les fonctions d'ondes filtrées, on a donc :

$$a_1\varphi_1'(\vec{\rho}) + a_2\varphi_2'(\vec{\rho}) = 1$$

◇ La démonstration de ce résultat est très simple. Si on utilise la relation de fermeture des états de Bloch que l'on projette sur l'espace restreint des ondes planes du diaphragme on obtient la relation :

$$\sum_{\alpha} |\alpha' \rangle \langle \alpha'| = P_d$$

La projection sur l'onde plane incidente $|0\rangle$ nous permet d'écrire :

$$\sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) |\alpha' \rangle = |0 \rangle$$

soit dans l'espace réel :

$$\sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) \varphi_{\alpha}'(\vec{\rho}) = 1$$

Il est clair que cette démonstration reste valable si on considère également l'effet du transfert, il suffit alors de multiplier toutes les expressions précédentes par l'opérateur de transfert T diagonal dans la base d'onde plane, l'onde plane $|0\rangle$ restant inchangée par le transfert. On obtient la relation similaire pour les fonctions modifiée par le diaphragme et le transfert $\tilde{\varphi}_{\alpha}'(\vec{\rho}) = \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | P_d T | \alpha \rangle$:

$$\sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) \tilde{\varphi}_{\alpha}'(\vec{\rho}) = 1$$

La densité électronique filtrée s'écrit donc de manière analogue à la formule obtenue sans diaphragme :

$$I_N'(\vec{\rho}, z) = 1 + 2a_1\varphi_1'(\vec{\rho})[a_1\varphi_1'(\vec{\rho}) - 1][1 - \cos(\gamma_1 - \gamma_2)z]$$

La dépendance spatiale de la densité électronique est donnée par la fonction $a_1\varphi_1'(\vec{\rho})[a_1\varphi_1'(\vec{\rho}) - 1]$. Lorsque l'on considère les "vraies" fonctions de Bloch non filtrées, la fonction $\varphi_1(\vec{\rho})$ est la fonction de coeur $1s$ fortement localisée sur les colonnes atomiques, si bien que le produit de cette fonction avec n'importe quelle autre fonction de Bloch possède toujours une forte composante sur les colonnes atomiques, et est nul entre les colonnes. Par contre le fait de ne prendre qu'un nombre très faible de coefficients de Fourier va avoir pour

conséquence d'altérer cette fonction $1s$, mais aussi les autres fonctions puisque toutes les fonctions sont reliées entre elles par la relation de fermeture. La fonction $1s$ qui est une fonction positive à symétrie sphérique fortement piquée sur les colonnes, est transformée en une fonction beaucoup plus large qui n'est plus de symétrie sphérique mais possède la symétrie du réseau carré (sa variation spatiale est donnée par la fonction $\omega(\vec{\rho})$) et, plus grave encore, elle n'a aucune raison d'être positive. En effet la fonction $\phi_1'(\vec{\rho})$ vaut $a_1 + 4b_1$ sur les colonnes atomiques et $a_1 - 4b_1$ au centre du carré entre les colonnes, valeur qui est en générale toujours négative. La fonction $a_1\phi_1(\vec{\rho}) - 1$ est toujours piquée (positivement) sur les colonnes avec un léger anneau négatif, la fonction filtrée $a_1\phi_1'(\vec{\rho}) - 1$ sera toujours centrée sur les colonnes mais n'a plus aucune raison d'être positive elle est d'ailleurs généralement négative sur les colonnes atomiques et "encore plus négative" lorsque l'on s'éloigne de la colonne, puisqu'elle possède un minimum entre les colonnes atomiques (ceci est valable dans la plupart des cas, sauf pour les atomes légers comme l'Aluminium où $a_1\phi_1'(\vec{\rho}) - 1$ reste positif sur les colonnes).

La fonction $a_1\phi_1'(\vec{\rho})[a_1\phi_1'(\vec{\rho}) - 1]$ est donc totalement modifiée par le diaphragme puisqu'elle est généralement négative sur les colonnes atomiques et possède un maximum positif entre les colonnes. Sur l'image haute résolution la structure apparaîtra comme un réseau carré des points blancs non pas à l'aplomb des colonnes mais entre les colonnes (cf. figure 1.24).

Remarquons cependant que l'évolution de l'image en fonction de l'épaisseur est toujours donnée par le même terme périodique $1 - \cos(\gamma_1 - \gamma_2)z$ et donc une épaisseur de bon contraste $\cos(\gamma_1 - \gamma_2)z = -1$ restera toujours une épaisseur de bon contraste avec ou sans diaphragme.

On voit donc que le seul effet du diaphragme a une influence considérable sur la formation de l'image. Cette analyse a été faite sur un exemple très simple de cristal CFC monoatomique et les résultats obtenus sont déjà assez surprenants, il est clair que l'effet du diaphragme va être encore plus compliqué dans le cas d'un alliage.

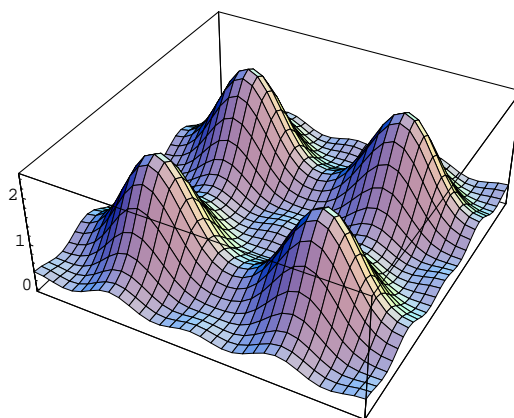
Abordons à présent le transfert cohérent.

Effet du transfert cohérent

La situation précédente se complique lorsque l'on prend en compte le transfert. Les fonctions de Bloch $|\tilde{\alpha}'\rangle$ modifiées par le diaphragme et le transfert sont données par la formule (1.58). Dans le cas simple traité précédemment, les fonctions $\tilde{\phi}_\alpha'(\vec{\rho})$ s'écrivent explicitement :

$$\tilde{\phi}_1'(\vec{\rho}) = a_1 + b_1 e^{-i\chi(g)} \omega(\vec{\rho})$$

Cuivre



Aluminium

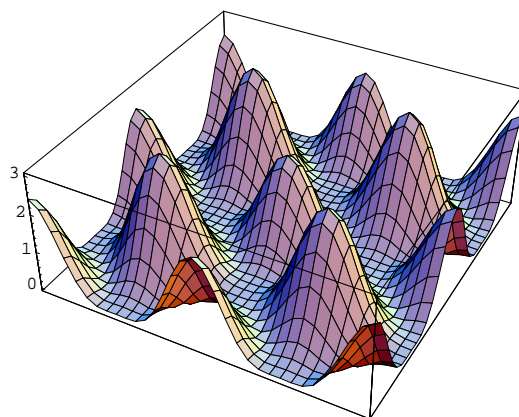


FIG. 1.24 – Image de la fonction d’onde filtrée par le diaphragme (seuls les faisceaux (000) et (200)[4] sont inclus dans le diaphragme) pour le Cuivre et l’Aluminium à 400kV en orientation [001]. On voit que le maximum d’intensité se situe entre les colonnes atomiques pour le Cuivre (comme pour la plupart des atomes), le cas de l’Aluminium est un peu plus problématique car c’est un atome léger.

$$\tilde{\Phi}'_2(\vec{\rho}) = a_2 + b_2 e^{-i\chi(g)} \omega(\vec{\rho})$$

La fonction d'onde étant donnée par :

$$\tilde{\Psi}'(\vec{\rho}, z) = a_1 \tilde{\Phi}'_1(\vec{\rho}) e^{-i\gamma_1 z} + a_2 \tilde{\Phi}'_2(\vec{\rho}) e^{-i\gamma_2 z}$$

Le calcul de l'intensité $\tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z)$ est un peu plus "pénible" du fait des interférences supplémentaires introduites par le terme de déphasage. Tout calcul fait on trouve l'expression suivante ²² :

$$\begin{aligned} \tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z) = & 1 - 2a_1 a_2 \left\{ [\phi'_1(\vec{\rho}) \phi'_2(\vec{\rho}) - (a_1 b_2 + a_2 b_1)(1 - \cos \chi) \omega(\vec{\rho})] X(z) \right. \\ & \left. - (a_2 b_1 - a_1 b_2) \sin \chi Y(z) \omega(\vec{\rho}) \right\} \end{aligned}$$

où l'on a posé $X(z) = 1 - \cos(\gamma_2 - \gamma_1)z$ et $Y(z) = \sin(\gamma_2 - \gamma_1)z$. D'autre part si on utilise la relation de fermeture des ondes de Bloch avec uniquement les deux ondes importantes on obtient facilement les égalités $a_1^2 + a_2^2 = 1$ et $a_1 b_1 + a_2 b_2 = 0$, si bien que l'on peut écrire la densité électronique sous la forme :

$$\begin{aligned} \tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z) = & 1 + 2 \left\{ [-a_1 a_2 \phi'_1(\vec{\rho}) \phi'_2(\vec{\rho}) + a_1 b_1 (a_2^2 - a_1^2)(1 - \cos \chi) \omega(\vec{\rho})] X(z) \right. \\ & \left. + a_1 b_1 \sin \chi Y(z) \omega(\vec{\rho}) \right\} \end{aligned} \quad (1.59)$$

Cette formule présente l'avantage de mettre en évidence clairement les signes des différents termes, puisqu'on a toujours $a_1 b_1 > 0$ tandis que le signe du coefficient $a_2^2 - a_1^2 = 1 - 2a_1^2$ dépend de la localisation plus ou moins importante de la fonction de coeur. Plus le potentiel est attractif plus la fonction de coeur est localisée et le coefficient d'excitation est faible. Dans la pratique $1 - 2a_1^2$ va généralement être positif et seuls les cas où le potentiel est faiblement attractif (c'est le cas pour l'aluminium à 200kV) vont donner un coefficient négatif.

Intéressons-nous à la limite faible épaisseur (objet de phase faible) comme nous l'avons fait dans la section précédente : si on fait tendre z vers 0 le premier terme en facteur de $X(z)$ est du second ordre en z alors que le deuxième terme est du premier ordre et est donc dominant, c'est celui qui va nous donner le comportement de la densité électronique :

$$\tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z) \simeq 1 + 2a_1 b_1 (\gamma_2 - \gamma_1) z \sin \chi \omega(\vec{\rho})$$

²²On retrouve bien la formule obtenue avec le diaphragme seul si on supprime le transfert en posant $\chi = 0$.

Si l'on effectue le développement à faible épaisseur directement sur l'Hamiltonien comme cela a été fait dans la section précédente (formule (1.57)) on montre immédiatement en introduisant le diaphragme et le transfert que l'on a au premier ordre en z

$$\tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z) \simeq 1 - 2 \frac{V(\vec{g})}{2k_i} \sin \chi \omega(\vec{\rho}) z$$

Compte tenu de la relation $\langle \vec{g} | H | 0 \rangle = V(\vec{g}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}(\vec{g}) C_{\alpha}^*(0) \epsilon_{\alpha}$ et en utilisant l'égalité $a_1 b_1 + a_2 b_2 = 0$ on obtient la formule reliant $V(\vec{g})$ avec les énergies propres de l'état de coeur et de valence $V(\vec{g}) = a_1 b_1 (\epsilon_1 - \epsilon_2)$ qui permet de montrer l'équivalence entre les deux expressions obtenues pour la densité électronique à faible épaisseur.

L'effet du transfert à faible épaisseur est de faire apparaître un terme du premier ordre. La densité électronique se comporte alors comme le potentiel projeté filtré ($V(\vec{g}) \omega(\vec{\rho})$) multiplié par le sinus du déphasage χ dont le signe modifie le type d'image obtenue. Si $\sin \chi > 0$ on obtient une image de points blancs sur les colonnes atomiques, si $\sin \chi < 0$ on obtient au contraire une image de points blancs entre les colonnes.

Les microscopistes définissent une condition spéciale de transfert en jouant sur la défocalisation, qu'ils appellent le Scherzer. Le déphasage $\chi(q)$ est formé de la somme de deux termes : le terme en q^4 dû à l'aberration sphérique est toujours positif par contre le terme de défocalisation en q^2 est positif pour une surfocalisation $\Delta z > 0$ et négatif en sousfocalisation $\Delta z < 0$. En surfocalisation $\chi(q)$ est une fonction strictement croissante et ne possède qu'un *minimum* en 0, par contre en sous focalisation $\chi(q)$ commence par décroître, passe par un minimum en un point q_0 (qui dépend des paramètres du microscope et de Δz) et ensuite croît constamment. Le sinus de χ se comporte de manière identique pour les faibles valeurs de q : il décroît jusqu'à son minimum $\sin q_0$, et se met ensuite à osciller de plus en plus rapidement avec la divergence de $\chi(q)$ aux grands q . L'astuce est alors de s'arranger pour que le minimum de $\chi(q)$ corresponde au minimum du sinus c'est à dire $-\pi/2$, afin que $\sin \chi(q)$ possède un très large plateau, c'est ce que l'on appelle la condition de Scherzer obtenue pour une valeur de la défocalisation égale à $\Delta z = -\sqrt{C_s} \lambda$ (figure 1.25). En fait l'objectif est de repousser le plus loin possible la plage à laquelle le $\sin \chi(q)$ se met à osciller violemment : le premier zéro du sinus définit approximativement la résolution du microscope. Plus on peut repousser loin le premier zéro, meilleure est la résolution. Le fait d'avoir ce plateau en condition de Scherzer nous assure que les oscillations ne vont pas commencer trop tôt, cependant les microscopistes définissent une autre condition de sous focalisation qui permet de repousser encore un peu plus loin la zone d'oscillation mais alors le plateau du $\sin \chi$ n'existe plus. Avec un très bon microscope actuel les réflexions (200) d'une structure CFC de paramètre de maille de l'ordre de 4Å se

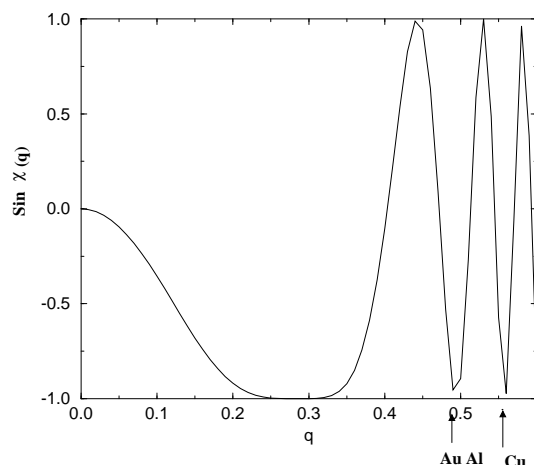
situent sur le plateau du $\sin\chi$ et l'on a alors $\sin\chi \simeq -1$ pour la réflexion (200), condition pour laquelle les “points blancs” sont entre les colonnes (à faible épaisseur).

Cette condition de Scherzer semble à “première vue” vraiment utile uniquement aux faibles épaisseurs car alors, seul le sinus du déphasage intervient au premier ordre, par contre aux épaisseurs plus grandes où les effets dynamiques ne sont plus du tout négligeables, le sinus et le cosinus de χ interviennent tous les deux dans la formation de l'image, et la condition de Scherzer ne semble pas avoir d'intérêt physique particulier. Cependant expérimentalement les microscopistes font leurs images haute résolution dans des conditions presque toujours proches du Scherzer car ils constatent que c'est une zone d'imagerie relativement stable. Ceci peut s'expliquer assez simplement à partir de l'expression (1.59).

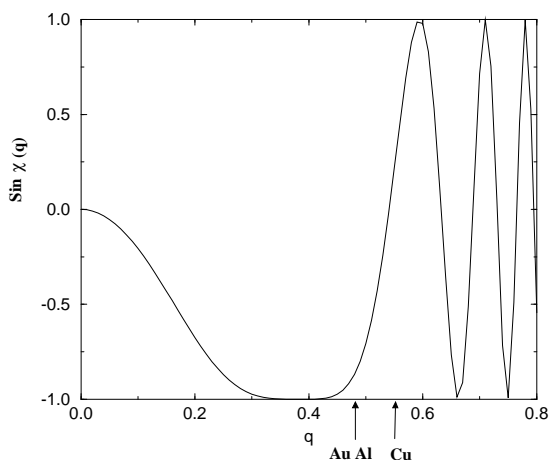
Dans l'expression (1.59) le premier terme est multiplié par $X(z)$ qui est toujours positif et donc ne peut provoquer d'inversion de contraste avec l'épaisseur, c'est à dire que la dépendance spatiale de la fonction $-a_1a_2\phi'_1(\vec{\rho})\phi'_2(\vec{\rho}) + a_1b_1(a_2^2 - a_1^2)(1 - \cos\chi)\omega(\vec{\rho})$ est seulement modulée en amplitude par le coefficient $X(z)$ (identique à celui que l'on obtient sans transfert) sans jamais modifier la position des *maxima* et des *minima*. La fonction spatiale on le voit est formée de deux termes : le premier qui est indépendant du transfert est la fonction que l'on a analysée dans le paragraphe sur l'effet du diaphragme, elle est généralement *maximum* entre les colonnes atomiques au centre du carré (sauf pour les atomes très légers), le deuxième terme en revanche possède généralement un maximum sur les colonnes atomiques et un *minimum* entre les colonnes (sauf pour les atomes très légers pour lesquels le coefficient $1 - 2a_1^2$ peut devenir négatif et inverser le contraste). Remarquons également que cette deuxième fonction dépend du transfert par le coefficient $1 - \cos\chi$ qui est toujours positif et donc la modification de la défocalisation ne crée aucune inversion de contraste par le biais de ce terme. En revanche la deuxième partie de l'expression (1.59) est multipliée par $Y(z)$ qui change de signe avec l'épaisseur et peut provoquer ainsi une inversion de contraste, de même le coefficient de transfert $\sin\chi$ peut changer de signe avec la défocalisation et peut donc également provoquer des inversions de contraste. En outre la dépendance spatiale de la fonction $a_1b_1\omega(\vec{\rho})$ est la même que pour l'objet de phase elle possède un *maximum* d'intensité sur les colonnes et un *minimum* au centre du carré. Si on se place au Scherzer avec $\sin\chi \simeq -1$ alors selon l'épaisseur la dépendance spatiale de cette fonction va donner des points blancs entre les colonnes aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z) > 0$ et des points blancs sur les colonnes aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z) < 0$.

Il est vrai que la densité électronique $\tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z)$ est formée de plusieurs termes assez

Représentation de $\sin\chi(q)$ en condition de Scherzer pour le microscope 4000FX : 400kV, $C_s=3.4\text{mm}$ ($\Delta z = -747\text{\AA}$).



Représentation de $\sin\chi(q)$ en condition de Scherzer pour le microscope 4000EX : 400kV, $C_s=1.05\text{mm}$ ($\Delta z = -415\text{\AA}$).



Nous avons fait figurer sur les graphiques la position du faisceau (200) pour l'Aluminium, le Cuivre et l'Or. On voit que pour le microscope 4000FX ce faisceau se trouve dans la zone oscillante du $\sin\chi(q)$, tandis que pour le microscope 4000EX il se trouve à la fin du plateau du Scherzer. Il n'a pas été tenu compte du transfert incohérent qui a pour effet d'atténuer exponentiellement les faisceaux diffractés, en général tous les faisceaux qui se trouvent au delà de la première oscillation sont totalement négligeables et ne sont pas inclus dans le diaphragme. La résolution du microscope est donnée par le premier zéro du sinus. Pour le 4000FX la résolution est environ de 2.4\AA et pour le 4000EX de 1.8\AA . Il n'est donc pas possible d'obtenir une image haute résolution d'une structure cristalline CFC (de maille inférieure à 5\AA) avec le 4000FX, alors que cela devient possible avec le 4000EX. En fait dans la pratique on peut définir une condition de défocalisation un tout petit peu plus favorable que le Scherzer ($\Delta z = -1.2\sqrt{C_s\lambda}$) qui permet d'améliorer un peu la résolution et l'on trouve environ 2.2\AA pour le 4000FX et 1.7\AA pour le 4000EX.

FIG. 1.25 –

différents qui vont se compenser ou s'ajouter et donc il n'est pas toujours facile de déterminer le terme vraiment dominant, mais en règle générale en condition de Scherzer aux épaisseurs telles que $Y(z)$ est proche d'un *extremum* ($Y(z) = \pm 1$) le terme dépendant de $Y(z) \sin \chi$ va dominer et l'on s'attend à obtenir plutôt une image de points blancs entre les colonnes aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z) > 0$ (proche de $+1$), et une image de points blancs sur les colonnes aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z) < 0$ (proche de -1). Remarquons cependant qu'aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z)$ s'annule et $X(z)$ est *maximum* c'est à dire au *minimum* (*maximum*) du faisceau transmis (diffracté) on s'attend à une image de bon contraste mais plus complexe (cf. figure 1.27) car alors c'est le premier terme (plus compliqué) qui domine. Les meilleures images seront donc obtenues aux quarts et trois quarts de période des faisceaux diffractés et transmis (cf. figure 1.26). Ces résultats avaient déjà été obtenus au cours de la thèse [58] de J. Thibault, 1977 (qui fût une des premières thèses françaises sur la microscopie haute résolution), mais sans utiliser explicitement le formalisme des fonctions de Bloch. Les raisonnements étaient basés sur des considérations concernant le comportement des faisceaux diffractés. Cela permet dans certains cas d'obtenir de façon plus intuitive les résultats mais ils ne permettent pas d'obtenir d'expression explicite à partir des grandeurs physiques du problème : fonction de coeur, énergie de coeur etc... Ces analyses ont été reprises en détail dans la thèse [59] de J.L. Rouvière, 1989.

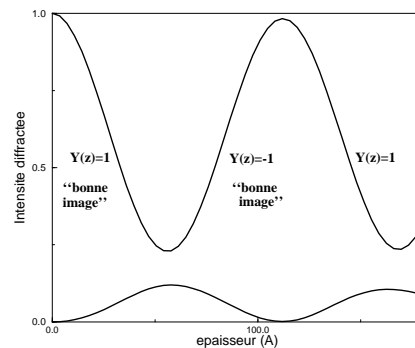


FIG. 1.26 – Représentation des zones de “bonnes images” pour un cristal simple (réseau carré en projection) monoatomique. Aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z) = +1$ on obtient une image de points blancs entre les colonnes et aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z) = -1$ on obtient une image de points blancs sur les colonnes. Au *minimum* (*maximum*) du faisceau transmis (diffracté) le contraste de l’image est toujours bon mais généralement plus complexe.

On le voit la condition de Scherzer garde un certain intérêt en dehors de la limite des

faibles épaisseurs car elle permet de prévoir simplement le type d'images en fonction de l'épaisseur.

‘Le coup de l'ellipse’

Notons également un résultat intéressant mis en évidence numériquement par Schwander *et al.* ([60] 1993) mais démontré récemment par Kisielowski *et al.* ([61] 1995). Si on développe totalement la formule (1.59) en utilisant les expressions explicites $\phi'_1(\vec{\rho}) = a_1 + b_1\omega(\vec{\rho})$ et $\phi'_2(\vec{\rho}) = a_2 + b_2\omega(\vec{\rho})$ on trouve :

$$\tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z) = \zeta_0(\vec{\rho}, \chi) + \zeta(\vec{\rho}, \chi) \cos \theta + \zeta'(\vec{\rho}, \chi) \sin \theta \quad (1.60)$$

où $\theta = (\gamma_2 - \gamma_1)z$ et :

$$\begin{cases} \zeta_0(\vec{\rho}, \chi) = 1 + 2[-a_1^2 a_2^2 + a_1 b_1 (a_1^2 - a_2^2) \cos \chi \omega(\vec{\rho}) + a_1^2 b_1^2 \omega^2(\vec{\rho})] \\ \zeta(\vec{\rho}, \chi) = 2[a_1^2 a_2^2 + a_1 b_1 (a_2^2 - a_1^2) \cos \chi \omega(\vec{\rho}) - a_1^2 b_1^2 \omega^2(\vec{\rho})] \\ \zeta'(\vec{\rho}, \chi) = 2a_1 b_1 \sin \chi \omega(\vec{\rho}) \end{cases}$$

Cette expression n'est pas très pratique sous cette forme car les fonctions $\zeta(\vec{\rho}, \chi)$ et $\zeta'(\vec{\rho}, \chi)$ ne sont pas orthogonales. Par contre si on sépare l'expression selon les puissances paires ou impaires de $\omega(\vec{\rho})$, cela permet de faire apparaître deux fonctions orthogonales (c'est à dire dont l'intégrale sur une maille de leur produit est nulle), puisque deux fonctions quelconques qui s'expriment respectivement en puissances paires ou impaires de $\omega(\vec{\rho})$ sont toujours orthogonales. En agencant correctement les termes on peut écrire $\tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z)$ comme :

$$\begin{aligned} \tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z) &= \zeta_0(\vec{\rho}, \chi) + 2(a_1^2 a_2^2 - a_1^2 b_1^2 \omega^2(\vec{\rho})) \cos \theta \\ &\quad + 2a_1 b_1 [(a_2^2 - a_1^2) \cos \chi \cos \theta + \sin \chi \sin \theta] \omega(\vec{\rho}) \end{aligned}$$

On peut donc finalement mettre $\tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z)$ sous la forme agréable :

$$\tilde{I}'_N(\vec{\rho}, z) = \zeta_0(\vec{\rho}, \chi) + \zeta_1(\vec{\rho}) \cos \theta + \zeta_2(\vec{\rho}, \chi) \cos(\theta + \phi) \quad (1.61)$$

où par définition on a :

$$\begin{cases} \zeta_1(\vec{\rho}) &= a_1^2 a_2^2 - a_1^2 b_1^2 \omega^2(\vec{\rho}) \\ \zeta_2(\vec{\rho}, \chi) &= \zeta_2(\chi) \omega(\vec{\rho}) \\ \zeta_2(\chi) &= 2a_1 b_1 \sqrt{(a_1^2 - a_2^2)^2 \cos^2 \chi + \sin^2 \chi} \\ \phi &= \arctan[\sin \chi / \cos \chi (a_2^2 - a_1^2)] \end{cases}$$

Il est alors intéressant d'utiliser une représentation géométrique de la formule (1.61) : supposons que l'on représente l'intensité sur une maille par un vecteur \vec{U} dont les composantes sont égales à l'intensité électronique aux noeuds d'une discrétisation $n \times m$ de la

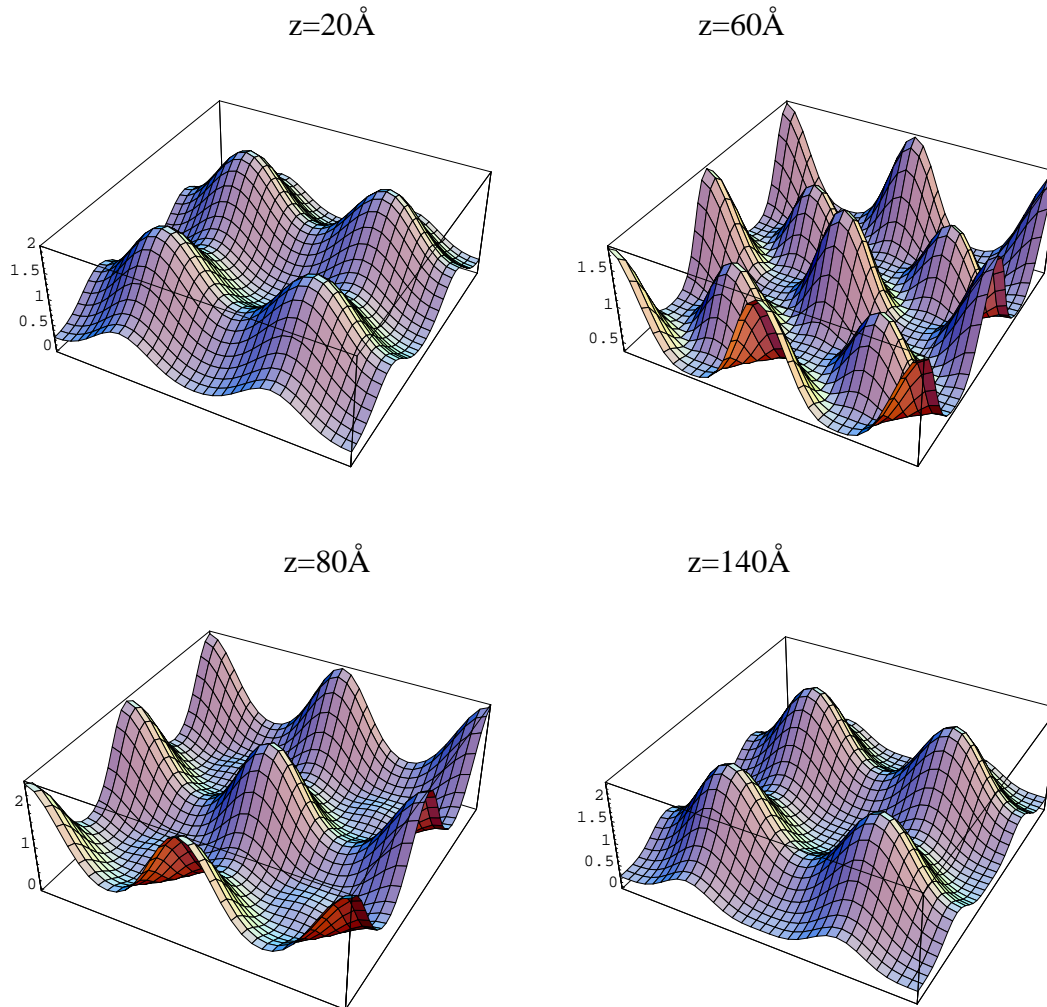


FIG. 1.27 – Image de la densité électronique du Cuivre [001] à 400kV, modifiée par le diaphragme (incluant uniquement les faisceaux (000) et $g = (200)[4]$) et le transfert (nous avons pris ici $\sin\chi(g) = -1$). On voit très nettement l’inversion de contraste en fonction de l’épaisseur : image de points blancs entre les colonnes aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z) \simeq 1$ ($z = 20, 140\text{\AA}$) et image de points blancs à l’aplomb des colonnes aux épaisseurs pour lesquelles $Y(z) \simeq -1$ ($z = 80\text{\AA}$). On note également que l’image obtenue à l’épaisseur $z = 60\text{\AA}$ qui correspond à un *minimum* (*maximum*) du faisceau transmis (diffracté) est plus compliquée et possède de l’intensité “un peu partout”.

maille. \vec{U} est un vecteur à $n \times m$ composantes. D'après la formule (1.61) on peut écrire le vecteur \vec{U} représentant l'intensité sur une maille comme la somme de trois vecteurs \vec{U}_0 , \vec{U}_1 , \vec{U}_2 :

$$\vec{U} = \vec{U}_0(\chi) + \vec{U}_1 \cos \theta + \vec{U}_2(\chi) \cos(\theta + \phi)$$

où les vecteurs \vec{U}_0 , \vec{U}_1 et \vec{U}_2 sont des représentants des fonctions $\zeta_0(\vec{\rho}, \chi)$, $\zeta_1(\vec{\rho})$ et $\zeta_2(\vec{\rho}, \chi)$ discrétisées sur la maille. Le vecteur \vec{U}_0 ne varie pas avec l'épaisseur, par contre le vecteur $\vec{U}_1 \cos \theta + \vec{U}_2(\chi) \cos(\theta + \phi)$ effectue une trajectoire en fonction de l'épaisseur qui n'est autre qu'une ellipse, dont l'excentricité dépend de χ ²³. Par conséquent quand l'épaisseur varie la pointe du vecteur \vec{U} reste dans un plan fixe déterminé par les vecteurs \vec{U}_1 et \vec{U}_2 , et décrit une ellipse (centrée sur \vec{U}_0) dans ce plan. Remarquons également que le vecteur \vec{U}_1 est indépendant de χ , tandis que le vecteur \vec{U}_2 dépend de χ mais son expression particulière fait qu'il reste toujours parallèle à un vecteur fixe (seule sa norme change avec χ). En effet dans la fonction $\zeta_2(\vec{\rho}, \chi)$ la dépendance spatiale $\omega(\vec{\rho})$ peut être mise en facteur si bien que \vec{U}_2 va toujours être parallèle au vecteur représentant $\omega(\vec{\rho})$, le facteur de proportionnalité étant donné par $\zeta_2(\chi)$. Par conséquent quelles que soient les conditions de transfert, la pointe du vecteur \vec{U} décrit une ellipse (éventuellement dégénérée en une droite si $\sin \chi = 0$), d'excentricité dépendant de χ , mais dans un plan fixe *i.e.* indépendant du transfert (*cf.* figure 1.28). De plus l'angle de parcours de l'ellipse Φ_e qui nous donne l'évolution de la pointe du vecteur en fonction de l'épaisseur est donné par une expression linéaire en fonction de l'épaisseur. Autrement dit la "vitesse de parcours" de l'ellipse est proportionnelle à l'épaisseur. C'est un résultat assez joli, il est d'ailleurs assez surprenant que l'on s'en soit aperçu à partir de simulations, car il ne semble pas évident *a priori* de se rendre compte qu'un vecteur possédant un très grand nombre de composantes décrit un chemin fermé dans un espace de dimension 2. C'est une démarche qui peut paraître un peu "sinueuse", mais il se trouve que les découvertes scientifiques (aussi modestes soient elles) se font rarement par les chemins les plus directs. Il est souvent plus simple par la suite de présenter les résultats de manière plus concise et *a posteriori* plus "logique".

Ces arguments ne sont bien sûr valables que dans le cas très restrictif des structures simples monoatomiques, et il est clair que pour les alliages on s'attend à une situation nettement plus complexe. Mais on verra dans le dernier chapitre que l'on pourra se servir de ce résultat dans certains cas simples d'alliages désordonnés pouvant être traités comme quasiment monoatomiques.

²³En fait l'expression (1.60) permettait déjà d'affirmer qu'il s'agissait d'une ellipse, mais la formule (1.61) est plus facile à manier du fait de l'orthogonalité de $\zeta_1(\vec{\rho})$ et $\zeta_2(\vec{\rho})$.

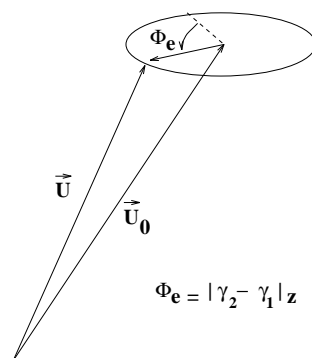


FIG. 1.28 – Ellipse décrite par la pointe du vecteur \vec{U} quand l'épaisseur varie, le centre de l'ellipse est donné par le vecteur \vec{U}_0 , l'excentricité dépend de χ , et le plan de l'ellipse (donné par les vecteurs \vec{U}_1 et \vec{U}_2) est indépendant du transfert.

1.5 Les ondes planes orthogonalisées

1.5.1 Introduction : le cas des structures simples

Le cas des structures simples (orientation simple avec des colonnes bien séparées, 1 seul atome par maille, tension accélératrice 200-400kV) a déjà été étudié en détail à plusieurs reprises dans les sections précédentes : sections 1.3.3, 1.4.2 et 1.4.3. La caractéristique essentielle de ces structures est qu'en condition parfaitement symétrique de Laue un nombre très restreint d'états de Bloch intervient dans le vecteur d'état. Dans bon nombre de cas seulement 2 états de Bloch suffisent : un état $|\alpha_1\rangle$ d'énergie négative correspondant à un état de coeur fortement localisé, et un état $|\alpha_2\rangle$ d'énergie légèrement négative mais très proche de zéro. Ces deux états étant les seuls à intervenir, en utilisant la relation de fermeture des états de Bloch, projetée sur l'état initial $|\vec{q}_i = 0\rangle = |0\rangle$, on en déduit une relation simple entre ces deux états :

$$|\alpha_1\rangle\langle\alpha_1|0\rangle + |\alpha_2\rangle\langle\alpha_2|0\rangle = C_1(0)|\alpha_1\rangle + C_2(0)|\alpha_2\rangle \simeq |0\rangle$$

qui s'écrit dans l'espace réel (equation (1.55)) :

$$C_1(0)\varphi_1(\vec{\rho}) + C_2(0)\varphi_2(\vec{\rho}) \simeq 1 \quad \text{avec} \quad \varphi(\vec{\rho}) = \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \alpha \rangle$$

et dans l'espace réciproque :

$$C_1(0)C_1(\vec{g}) + C_2(0)C_2(\vec{g}) \simeq \delta_{\vec{g},0}$$

Ce qui donne en particulier $C_2^2(0) \simeq 1 - C_1^2(0)$. L'état de Bloch $|\alpha_2\rangle$ s'exprime donc de façon triviale en fonction de l'état de coeur $|\alpha_1\rangle$ que l'on notera $|c\rangle$.

$$|\alpha_2\rangle \simeq \frac{|0\rangle - \langle c|0\rangle |c\rangle}{\sqrt{1 - C_1^2(0)}}$$

Le terme au dénominateur n'est qu'un terme de normalisation, par contre on remarque que $|0\rangle - \langle c|0\rangle |c\rangle$ que l'on notera par la suite $|0\rangle$ est exactement l'onde plane $|0\rangle$ orthogonalisée à l'état de coeur.

En utilisant le premier moment (formule 1.40) de la densité spectrale :

$$M_1(0) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^2(0)\varepsilon_{\alpha} = \langle 0|H|0\rangle = V_0$$

on trouve que l'énergie propre de l'état de valence $|\alpha_2\rangle$ s'exprime simplement en fonction de l'énergie de coeur $\varepsilon_c = \varepsilon_1$, soit :

$$\varepsilon_2 \simeq \frac{V_0 - C_1^2(0)\varepsilon_c}{1 - C_1^2(0)}$$

Cette relation peut se retrouver de façon légèrement détournée en utilisant la définition de l'énergie propre $H|\alpha_2\rangle = \varepsilon_2|\alpha_2\rangle$ et donc $\varepsilon_2 = \langle \alpha_2 | H | \alpha_2 \rangle$. Or on a remarqué que l'état de valence n'est autre que l'onde plane $|0\rangle$ orthogonalisée à l'état de coeur, par conséquent il vient que :

$$\varepsilon_2 \simeq \frac{\{0|H|0\}}{\{0|0\}} = \frac{(\langle 0| - \langle 0|c\rangle\langle c|)H(|0\rangle - \langle c|0\rangle|c\rangle)}{(\langle 0| - \langle 0|c\rangle\langle c|)(|0\rangle - \langle c|0\rangle|c\rangle)}$$

Utilisant le fait que $\langle c|c\rangle = 1$ et $H|c\rangle = \varepsilon_c|c\rangle$ on retrouve la relation établie précédemment $\varepsilon_2 \simeq (V_0 - C_1^2(0)\varepsilon_c)/(1 - C_1^2(0))$. L'état de valence s'interprète donc de manière immédiate en terme d'onde plane orthogonalisée. Près du centre de la colonne la fonction de Bloch dans l'espace réel oscille pour s'orthogonaliser à l'état de coeur, dans les interstices entre les colonnes elle tend vers l'onde plane $|0\rangle$ qui est une constante. Mais cet état peut également être décrit comme un état $2s$, à l'exception du fait que la fonction ne "retombe" pas à zéro loin du centre de la colonne, ce qui peut s'interpréter par un recouvrement des fonctions $2s$ des colonnes voisines.

1.5.2 Principe de la méthode

Si on représente la convergence des énergie propres en fonction de la taille de la base d'ondes planes on s'aperçoit que les énergies propres des états de coeur convergent beaucoup plus lentement que celles des états de valence. Autrement dit la taille minimale du problème est "pilotee" par les états de coeur qui peuvent être calculés indépendamment à partir d'un calcul sur une colonne atomique isolée. Cette représentation de la convergence des énergies propres avec la taille de la base peut cependant laisser penser que, puisque les énergies propres des états de valence convergent assez rapidement, il suffit de faire un calcul avec un petit nombre d'ondes planes pour ces états. Mais il faut garder à l'esprit que les états de valence sont nécessairement orthogonaux aux états de coeur, et donc tant que ces derniers n'ont pas convergé les états de valence ne peuvent pas avoir convergé. Autrement dit il ne suffit pas que l'énergie propre ait convergé pour que l'état propre correspondant ait convergé. Il est bien connu que pour résoudre un problème variationnel $\min \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ il est plus facile d'avoir une bonne précision sur les énergies que sur les fonctions propres. Pour s'en rendre compte il suffit de représenter la convergence du coefficient d'excitation avec la taille de la base : on s'aperçoit que les coefficients des états de coeur et des états de valence varient en sens inverse (figure 1.29).

La méthode des ondes planes orthogonalisées a été introduite initialement par Herring ([62] 1940, pour une présentation détaillée se référer aux livres généraux classiques : [45]

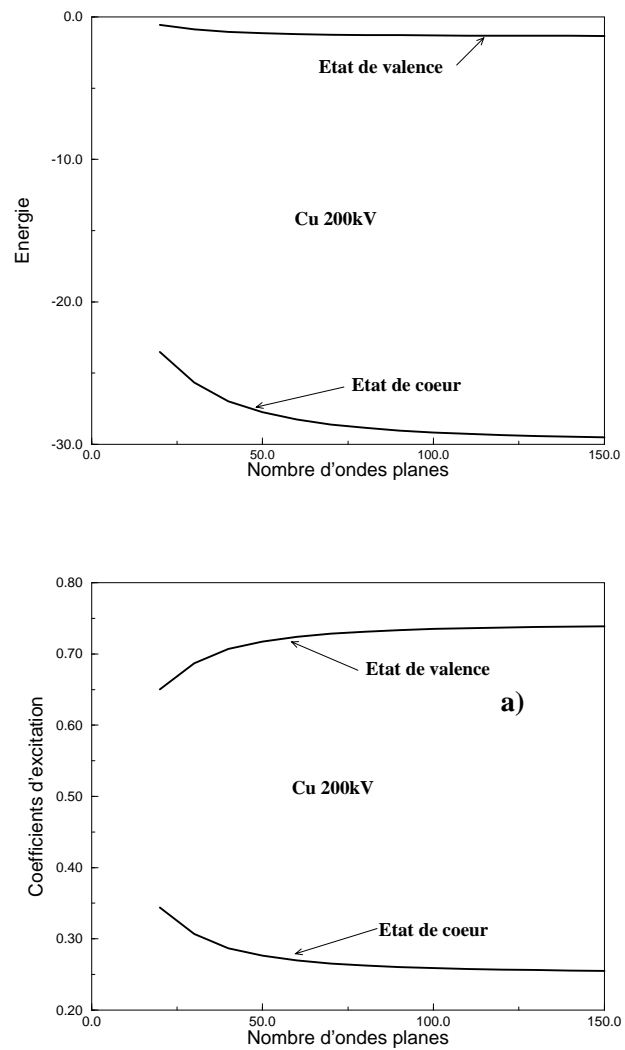


FIG. 1.29 – Convergence des valeurs propres et des coefficients d'excitation, avec le nombre d'ondes planes, des deux premiers états de Bloch pour le Cuivre à 200kV en orientation [001].

Ashcroft,[46] Ziman et surtout le Harrison [47] et [63]). Herring avait remarqué que la convergence des calculs de structure électronique, dans la base des ondes planes, était très lente à cause des fortes oscillations des états de valence autour du coeur des atomes. Cette forte oscillation est due au fait que ces états doivent s'orthogonaliser aux états de coeur, en revanche loin du coeur, dans les interstices entre les atomes, le comportement de ces états de valence est beaucoup plus "doux" et ressemble fortement à des ondes planes. La base des ondes planes est particulièrement mal adaptée pour reproduire les fortes oscillations provoquées par les états de coeur qui peuvent être déterminés par un calcul atomique, mais dans les interstices la base d'ondes planes est parfaite. L'idée est donc de décrire les états de valence dans une base mixte combinant les états de coeur et les ondes planes. C'est la base des ondes planes orthogonalisées (Orthogonalized Plane-Waves en anglais : OPW). Cette base est formée à partir des ondes planes $|\vec{q} + \vec{g}\rangle$ que l'on projette sur l'espace orthogonal aux états de coeur ([64] Barreteau, Ducastelle 1995, une méthode un peu "hybride", mais assez proche de la méthode OPW, appelée "combined basis algorithm" par ses auteurs, a également été développée par Tochilin et Whelan [65] 1993).

Soit $|c_{i,n}\rangle$ l'état de coeur de la maille n , centré sur le site i de la maille (si la maille contient plusieurs atomes). On ne considérera que le cas où il y a un seul type d'état de coeur ($1s$ dans notre cas), mais la généralisation à plusieurs types d'états de coeurs ($2s$, $1p$ etc..) est immédiate. Si il y a différentes espèces chimiques dans le cristal l'état de coeur $|c_{i,n}\rangle$ dépend de l'espèce chimique sur le site i . La fonction de Bloch construite à partir des états de coeur s'écrit dans le formalisme liaisons fortes :

$$|\vec{q}, c_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{n}} |c_{i,n}\rangle \quad (1.62)$$

N étant le nombre de mailles dans le cristal. Et dans l'espace réel on a :

$$\langle \vec{\rho} | c_{i,n} \rangle = \psi_{1s}^i(\vec{\rho} - \vec{n} - \vec{\tau}_i)$$

où $\psi_{1s}^i(\vec{\rho})$ est la fonction de coeur (normalisée à un) de l'espèce chimique centrée sur le site i , ce site étant caractérisé par sa position $\vec{\tau}_i$ dans la maille. D'autre part, on suppose que les fonctions de coeur ne se recouvrent pas et donc on a les relations d'orthonormalisation : $\langle c_{j,m} | c_{i,n} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{n,m}$.

Le projecteur P_c sur les états localisés s'écrit très simplement :

$$P_c = \sum_i |\vec{q}, c_i\rangle \langle \vec{q}, c_i| \quad (1.63)$$

Le projecteur sur l'espace orthogonal aux états de coeurs s'obtient par complémentarité :

$$P_c^\perp = 1 - P_c$$

Les ondes planes orthogonalisées $|\vec{q} + \vec{g}\rangle$ s'obtiennent à partir de l'onde plane $|\vec{q} + \vec{g}\rangle$ sur le plan vectoriel orthogonal à l'espace des états de coeur, soit :

$$|\vec{q} + \vec{g}\rangle = (1 - P_c)|\vec{q} + \vec{g}\rangle = |\vec{q} + \vec{g}\rangle - \sum_i |\vec{q}, c_i\rangle \langle \vec{q}, c_i | \vec{q} + \vec{g}\rangle \quad (1.64)$$

Ces ondes planes orthogonalisées possèdent deux propriétés caractéristiques :

- Par construction elles sont orthogonales aux niveaux ce coeur et donc oscillantes près du coeur de l'atome.
- Du fait de la localisation des états de coeur, le deuxième terme des OPW (formule 1.64) est quasiment nul dans les interstices entre les atomes. L'OPW $|\vec{q} + \vec{g}\rangle$ a donc le même comportement que l'onde plane $|\vec{q} + \vec{g}\rangle$ dans le milieu interstitiel.

Le comportement des ondes planes orthogonalisées est représenté schématiquement sur la figure suivante :

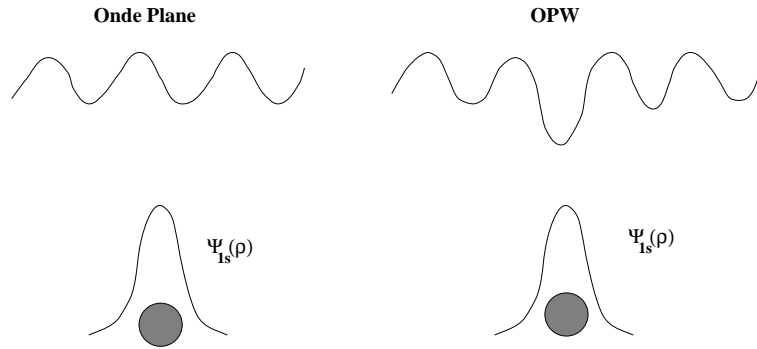


FIG. 1.30 – Représentation schématique du comportement des ondes planes orthogonalisées.

Remarquons également que ces OPW bien qu'étant orthogonales aux états de coeur, par construction, ne sont en revanche pas orthogonales entre elles (elles ne sont pas normalisées non plus), ce qui complique un peu le problème comme on le verra par la suite.

On développe alors les états de valence $|\vec{q}, \alpha_{val}\rangle$ sur cette base d'ondes planes orthogonalisées qui semble particulièrement bien adaptée à la description de ces états. On espère donc qu'il faudra un nombre restreint d'OPW pour décrire ces états qui s'écrivent dans cette nouvelle base :

$$\begin{aligned} |\vec{q}, \alpha_{val}\rangle &= \sum_{\vec{g}} x_{\vec{g}}^{\alpha} |\vec{q} + \vec{g}\rangle \\ &= (1 - P_c) \sum_{\vec{g}} x_{\vec{g}}^{\alpha} |\vec{q} + \vec{g}\rangle \end{aligned} \quad (1.65)$$

En imposant à ces états de valence de vérifier l'équation de Schrödinger $H|\vec{q}, \alpha \rangle = \epsilon_\alpha(\vec{q})|\vec{q}, \alpha \rangle$ on déduit la relation permettant de déterminer les coefficients $\{x_{\vec{g}}^\alpha\}$.

$$\sum_{\vec{g}'} x_{\vec{g}'}^\alpha H|\vec{q} + \vec{g}'\rangle = \epsilon_\alpha(\vec{q}) \sum_{\vec{g}'} x_{\vec{g}'}^\alpha |\vec{q} + \vec{g}'\rangle$$

En projetant à "gauche" sur l'onde plane $|\vec{q} + \vec{g}\rangle$ on obtient :

$$\sum_{\vec{g}'} x_{\vec{g}'}^\alpha \langle \vec{q} + \vec{g} | H | \vec{q} + \vec{g}' \rangle = \epsilon_\alpha(\vec{q}) \sum_{\vec{g}'} x_{\vec{g}'}^\alpha \langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q} + \vec{g}' \rangle \quad (1.66)$$

Introduisons les matrices $\tilde{M}(\vec{q})$ et $\tilde{S}(\vec{q})$ définies par les relations :

$$\begin{cases} \tilde{M}_{\vec{g}, \vec{g}'} = \langle \vec{q} + \vec{g} | H | \vec{q} + \vec{g}' \rangle = \langle \vec{q} + \vec{g} | H(1 - P_c) | \vec{q} + \vec{g}' \rangle \\ \tilde{S}_{\vec{g}, \vec{g}'} = \langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q} + \vec{g}' \rangle = \langle \vec{q} + \vec{g} | (1 - P_c) | \vec{q} + \vec{g}' \rangle \end{cases} \quad (1.67)$$

Avec ces notations l'équation (1.66) s'écrit sous forme matricielle :

$$\tilde{M}X = \epsilon_\alpha \tilde{S}X \quad (1.68)$$

où X est le vecteur de composantes les coefficients de l'état propre sur les OPW : $X = \{x_{\vec{g}}^\alpha\}$. L'équation (1.68) n'est pas exactement une équation aux valeurs propres à cause de la matrice \tilde{S} qui intervient au second membre, ce type d'équation est appelé équation aux valeurs propres généralisée, que l'on rencontre très fréquemment en analyse numérique. L'existence de cette matrice \tilde{S} est due au fait que la base des ondes planes orthogonalisées a "le mauvais goût" de ne pas être orthonormée. Ces bases quelconques sont assez dangereuses à manipuler en mécanique quantique dont le formalisme basé sur des opérateurs hermitiques est particulièrement adapté aux bases orthonormées. Avec une base quelconque il n'est pas question d'écrire de relation de fermeture du type $\sum_i |i\rangle \langle i| = 1$ qui n'est valable que lorsque la base est orthonormée. On peut cependant utiliser une relation de fermeture généralisée en introduisant la notion de base duale (qui est confondue avec la base directe lorsque la base est orthonormée). Il n'est pas indispensable de passer par ce formalisme, dans notre cas nous nous contenterons d'un formalisme matriciel où l'on définit le plus proprement possible la notion d'opérateur dans une base quelconque (on revient aux bonnes vieilles bases de l'algèbre matricielle).

Intéressons-nous à présent aux matrices \tilde{M} et \tilde{S} :

$$\tilde{M}_{\vec{g}, \vec{g}'} = \langle \vec{q} + \vec{g} | H(1 - P_c) | \vec{q} + \vec{g}' \rangle = \langle \vec{q} + \vec{g} | H | \vec{q} + \vec{g}' \rangle - \langle \vec{q} + \vec{g} | HP_c | \vec{q} + \vec{g}' \rangle$$

Le premier terme n'est autre qu'un coefficient de la matrice diffraction $M_{\vec{g}, \vec{g}'}$, le deuxième terme se calcule aisément car P_c est le projecteur sur les états de coeur qui sont vecteurs propres de l'Hamiltonien H . Plus précisément on a :

$$HP_c = \sum_i H |\vec{q}, c_i\rangle \langle \vec{q}, c_i| = \sum_i |\vec{q}, c_i\rangle \epsilon_c^i \langle \vec{q}, c_i|$$

où ϵ_c^i est l'énergie de coeur associée à l'atome du site i . Remarquons que l'on a omis la dépendance de l'énergie avec \vec{q} car c'est un état qui ne disperse pas. On a alors :

$$\langle \vec{q} + \vec{g} | HP_c | \vec{q} + \vec{g}' \rangle = \sum_i \langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q}, c_i \rangle \epsilon_c^i \langle \vec{q}, c_i | \vec{q} + \vec{g}' \rangle$$

Le coefficient $\langle \vec{q}, c_i | \vec{q} + \vec{g}' \rangle$ s'exprime simplement en fonction de la transformée de Fourier de l'état de coeur, en effet :

$$\begin{aligned} \langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q}, c_i \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \int_{\Omega_s} e^{-i(\vec{q} + \vec{g}) \cdot \vec{p}} \langle \vec{p} | \vec{q}, c_i \rangle d\vec{p} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\omega_s}} \int_{\omega_s} e^{-i(\vec{q} + \vec{g}) \cdot \vec{p}} \sqrt{N} \langle \vec{p} | \vec{q}, c_i \rangle d\vec{p} \end{aligned}$$

L'utilisation de l'expression de $|\vec{q}, c_i\rangle$ en fonction des états de coeur atomiques : $|\vec{q}, c_i\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{n}} |c_{i,n}\rangle$ nous donne :

$$\langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q}, c_i \rangle = \frac{e^{-i(\vec{q} + \vec{g}) \cdot \vec{r}_i}}{\sqrt{\omega_s}} \psi_{1s}^i(\vec{q} + \vec{g})$$

où $\psi_{1s}^i(\vec{q} + \vec{g})$ est la transformée de Fourier de la fonction de coeur. Introduisons une notation qui nous servira par la suite : soit n_{at} le nombre d'atomes dans la maille et posons $\omega_s = n_{at} \omega_s^0$, ainsi ω_s^0 est la surface d'une colonne atomique, on définit alors $f_i(\vec{q} + \vec{g}) = 1/\sqrt{\omega_s^0} \psi_{1s}^i(\vec{q} + \vec{g})$. Après cette petite "gymnastique" calculatoire on trouve l'expression de la matrice \tilde{M} , le calcul de \tilde{S} étant tout à fait similaire :

$$\begin{cases} \tilde{M}_{\vec{g}, \vec{g}'} &= M_{\vec{g}, \vec{g}'} - \frac{1}{n_{at}} \sum_i \epsilon_i e^{-i(\vec{g} - \vec{g}') \cdot \vec{r}_i} f_i(\vec{q} + \vec{g}') f_i(\vec{q} + \vec{g}) \\ \tilde{S}_{\vec{g}, \vec{g}'} &= \delta_{\vec{g}, \vec{g}'} - \frac{1}{n_{at}} \sum_i e^{-i(\vec{g} - \vec{g}') \cdot \vec{r}_i} f_i(\vec{q} + \vec{g}') f_i(\vec{q} + \vec{g}) \end{cases} \quad (1.69)$$

La détermination des états de valence se fait alors par la résolution de l'équation aux valeurs propres généralisée $\tilde{M}X = \epsilon_\alpha \tilde{S}X$, l'avantage étant que la taille des matrices carrées \tilde{M} et \tilde{S} , nécessaire pour reproduire correctement les états de valence est nettement inférieure à la taille de la matrice diffraction qu'il faudrait pour obtenir la même précision.

1.5.3 Mise en oeuvre pratique de la méthode

La mise en oeuvre de la méthode OPW passe tout d'abord par le calcul des états et énergies de coeur des différentes espèces chimiques du cristal. Le calcul peut se faire :

- Soit directement en résolvant l'équation de Schrödinger d'un potentiel isolé (comme cela a été décrit dans la section 1.3.5). Il faut alors déterminer la transformée de Fourier de la fonction $1s$ pour obtenir les coefficients $f_i(\vec{q} + \vec{g})$.
- Soit en diagonalisant l'Hamiltonien d'une structure simple avec un atome par maille (de préférence le réseau carré qui est le réseau bidimensionnel le plus simple), pour chaque atome dont on cherche l'état de coeur. Ce calcul nécessite la diagonalisation d'une matrice d'une centaine de lignes et colonnes. On obtient dans ce cas les coefficients de Fourier $C_1(\vec{g})$ qui sont reliés simplement à la transformée de Fourier de la fonction $1s$ (formule (1.45))

$$C_1(\vec{g}) = \int \frac{d\vec{p}}{\sqrt{\omega_s^*}} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{p}} \psi_{1s}^i(\vec{p})$$

La surface de la maille élémentaire ω_s^* est la surface de la maille de la structure simple dont on se sert pour déterminer la fonction $1s$, elle n'a aucune raison d'être égale à la surface de la maille de la structure plus complexe que l'on veut étudier.

◇ Dans la pratique une fois les fonctions de coeur calculées, on peut essayer de déterminer une expression analytique simple de ces fonctions (ou de leur transformée de Fourier). Il est logique de chercher $\psi_{1s}^i(\vec{q})$ sous forme de gaussienne (comme le potentiel) : $\psi_{1s}^i(\vec{q}) = \sum_j c_j \exp(-d_j q^2)$ La pratique montre qu'il suffit de deux gaussiennes pour reproduire $\psi_{1s}^i(\vec{q})$ avec une bonne précision. La détermination des coefficients c_j et d_j se fait par une méthode de minimisation du type moindre carré. Sur le principe ces techniques de minimisation sont simples et standards ([66] Numerical Recipes) mais leur mise en oeuvre pose souvent des petits problèmes dus à des variables qu'il faut ajuster correctement. Nous n'entrerons donc pas dans les détails, précisons juste que l'algorithme de minimisation utilisé est un algorithme du type Levenberg-Marquardt ([66]). Cette idée de décrire les fonctions de coeur $1s$ comme une somme de gaussiennes (dans l'espace réel comme dans l'espace réciproque puisque la transformée de Fourier d'une gaussienne est une gaussienne) n'est pas nécessaire mais elle est assez utile car elle permet d'avoir une description simple et continue des fonctions de coeur. Dans le cas où l'on détermine la fonction de coeur en diagonalisant l'Hamiltonien sur une structure simple, il est pratiquement indispensable de procéder de la sorte puisque l'on obtient les coefficients de Fourier $C_1(\vec{g})$ uniquement en des points discrets du réseau réciproque (figure 1.31).

Une fois ces grandeurs atomiques calculées il suffit de construire les matrices \tilde{m} et \tilde{s} et de résoudre l'équation aux valeurs propres généralisée $\tilde{m}X = \epsilon\tilde{s}X$. En principe on

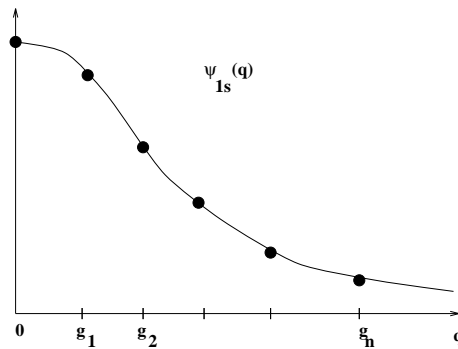


FIG. 1.31 – Fonction $\psi_{1s}(q)$ aux points du réseau réciproque g_1, g_2, \dots, g_n

peut résoudre ce genre d'équation en inversant la matrice \tilde{s} et en se ramenant à une équation aux valeurs propres classique $\tilde{s}^{-1}\tilde{M}X=\epsilon X$, l'ennui étant que la matrice $\tilde{s}^{-1}\tilde{M}$ à diagonaliser est quelconque puisque le produit de deux matrices hermitiennes n'a aucune raison d'être hermitienne.

Par contre on peut remarquer que la matrice \tilde{s} n'est pas du tout quelconque, c'est une matrice symétrique positive, puisque c'est la représentation dans la base des ondes planes du projecteur $P_c^\perp=1-P_c$, et comme tout projecteur il vérifie $(P_c^\perp)^2=P_c^\perp$. Un projecteur est un opérateur positif mais jamais strictement positif puisque tout vecteur de l'espace orthogonal à la projection appartient au noyau du projecteur, c'est à dire qu'il est vecteur propre associé à la valeur propre nulle. Dans notre cas le noyau est réduit aux fonctions de coeur, puisque par définition : $P_c^\perp|\vec{q},c_i\rangle=0$. La matrice associée au projecteur n'est donc en principe pas inversible, mais il faut garder en tête que l'on a tronqué la base et les matrices ne sont pas infinies, par conséquent puisqu'il faut une infinité d'ondes planes pour reproduire l'état de coeur qui est le seul à appartenir au noyau de l'opérateur, l'espace tronqué ne contient pas ce vecteur et la matrice est strictement positive et inversible. Cependant plus la base d'OPW est grande moins la matrice \tilde{s} est bien conditionnée. En principe les états de valence s'écrivent avec un petit nombre d'OPW et le problème ne doit pas se poser. La matrice \tilde{s} est donc toujours strictement positive et inversible sans problème.

En fait ce problème aux valeurs propres généralisé $\tilde{M}X=\epsilon\tilde{s}X$ où \tilde{M} est une matrice hermitienne et \tilde{s} une matrice hermitienne définie positive, est très classique en mathématique, et il existe une méthode spécifique pour résoudre ce genre de problème. C'est la méthode utilisant la décomposition de Choleski très simple sur le plan algorithmique, et qui se trouve dans toute bonne librairie mathématique ([66] Numerical Recipes, [67] Eispack). Cette méthode consiste à décomposer la matrice \tilde{s} sous la forme d'un produit du type LL^+ où L est une matrice triangulaire inférieure à diagonale strictement positive. Autrement dit on définit (de façon unique) la racine carré de la matrice \tilde{s} . Une fois cette décomposition effectuée on peut écrire le pro-

blème généralisé sous une forme plus agréable. En effet on a $L^{-1}\tilde{M}X = \varepsilon L^+X$, en posant $\tilde{M}' = L^{-1}\tilde{M}(L^+)^{-1}$ et $Y = L^+X$ on se ramène à l'équation aux valeurs propres classique :

$$\tilde{M}'Y = \varepsilon Y$$

Ce système est particulièrement agréable car la matrice \tilde{M}' est hermitienne. Sa diagonalisation ne pose aucun problème particulier. On détermine alors les vecteurs propres Y_α ainsi que les vecteurs propres associés ε_α . Les vecteurs propres sont toujours orthogonaux et en général on les normalise à un, c'est à dire que les vecteurs colonnes Y_α vérifient la condition d'orthonormalisation $Y_\alpha^+ Y_\beta = \delta_{\alpha,\beta}$ ce qui donne pour les vecteurs colonnes X , définis par $Y = L^+X$, la relation : $X_\alpha^+ \tilde{S} X_\beta = \delta_{\alpha,\beta}$. Or les états de valence $|\alpha\rangle = \sum_{\vec{g}} x_{\vec{g}}^\alpha |\vec{q} + \vec{g}\rangle$ sont orthonormés et donc vérifient la condition : $\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha,\beta}$ ce qui donne :

$$\sum_{\vec{g}, \vec{g}'} x_{\vec{g}}^\alpha (x_{\vec{g}'}^\beta)^* \{ \vec{q} + \vec{g} | \vec{q} + \vec{g}' \} = \delta_{\alpha,\beta}$$

En utilisant la définition de $|\vec{q} + \vec{g}'\rangle = (1 - P_c) |\vec{q} + \vec{g}'\rangle$ et le fait que $(1 - P_c)^2 = 1 - P_c$ on obtient la relation :

$$\sum_{\vec{g}, \vec{g}'} (x_{\vec{g}'}^\beta)^* S_{\vec{g}, \vec{g}'} x_{\vec{g}}^\alpha = \delta_{\alpha,\beta}$$

Ce qui est exactement la condition d'orthonormalisation $X_\alpha^+ \tilde{S} X_\beta = \delta_{\alpha,\beta}$. Cette méthode utilisant la décomposition de Choleski est donc parfaitement adaptée à notre problème et la détermination des coefficients $\{x_{\vec{g}}\}$ des états de valences sur les OPW se fait sans difficultés.

Une fois l'équation aux valeurs propres généralisée résolue, on connaît les états de valence et le calcul du vecteur d'état $|\Psi_z\rangle$ des électrons dans le cristal ne pose aucun problème. Le vecteur d'état se décompose en une composante sur les états de coeur $|\Psi_z^c\rangle$ et une composante sur les états de valence $|\Psi_z^{val}\rangle$:

$$|\Psi_z\rangle = \sum_i |\vec{q}, c_i\rangle e^{-i\gamma_i z} \langle \vec{q}, c_i | \vec{q} \rangle + \sum_{\alpha_{val}} |\vec{q}, \alpha_{val}\rangle e^{-i\gamma_{\alpha} z} \langle \vec{q}, \alpha_{val} | \vec{q} \rangle$$

soit

$$|\Psi_z^c\rangle = P_c |\Psi_z\rangle = \sum_i |\vec{q}, c_i\rangle e^{-i\gamma_i z} \langle \vec{q}, c_i | \vec{q} \rangle$$

et

$$|\Psi_z^{val}\rangle = (1 - P_c) |\Psi_z\rangle = \sum_{\alpha_{val}} |\vec{q}, \alpha_{val}\rangle e^{-i\gamma_{\alpha} z} \langle \vec{q}, \alpha_{val} | \vec{q} \rangle$$

Le calcul de $|\Psi_z\rangle$ dans l'espace réel ou réciproque nécessite la connaissance de la représentation des états de coeur et de valence dans l'espace réel et réciproque. Pour ce qui est des l'états de coeur il suffit de "lire" la fonction $1s$ en \vec{p} ou en \vec{q} . Les états de valence nécessitent par contre un peu plus d'attention. Par définition on a pour les états de valence :

$$|\vec{q}, \alpha_{val}\rangle = \sum_{\vec{g}} x_{\vec{g}}^{\alpha} |\vec{q} + \vec{g}\rangle$$

ce qui donne pour les coefficients de Fourier $C_{\alpha}^{val}(\vec{g}) = \langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q}, \alpha_{val} \rangle :$

$$\langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q}, \alpha_{val} \rangle = \sum_{\vec{g}'} \langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q} + \vec{g}' \rangle x_{\vec{g}'}^{\alpha}$$

avec par définition $\tilde{S}_{\vec{g}, \vec{g}'} = \langle \vec{q} + \vec{g} | \vec{q} + \vec{g}' \rangle$, la formule précédente peut donc s'écrire sous forme matricielle :

$$\mathbf{C}_{\alpha}^{val} = \tilde{S} X_{\alpha}$$

où $\mathbf{C}_{\alpha}^{val}$ est le vecteur de composante les coefficients de Fourier $C_{\alpha}^{val}(\vec{g})$.

◇ *Remarquons cependant que la formule peut être "lue" pour des vecteurs du réseau réciproque qui peuvent dépasser la taille de la base d'OPW. En effet le calcul des états de valence se fait à partir d'une base OPW tronquée et l'on se ramène à un problème de taille finie assez petite, mais une fois les états de valence calculés dans la base d'OPW rien ne nous empêche de calculer la projection des états de valence sur des ondes planes qui n'appartiennent pas à la base tronquée.*

Par exemple on a vu que dans le cas des structures simples monoatomiques l'état de valence est pratiquement égal à l'OPW $|0\rangle$ soit $|\alpha_2\rangle \simeq (|0\rangle - \langle 0|c\rangle|c\rangle) / \sqrt{1 - c_1^2(0)}$. Dans ce cas l'équation aux valeurs propres généralisée se résoud "à la main" car les matrices \tilde{M} et \tilde{s} ne possèdent qu'un élément autrement dit ce sont des scalaires, ce qui n'empêche pas de lire la formule $|\alpha_2\rangle \simeq (|0\rangle - \langle 0|c\rangle|c\rangle) / \sqrt{1 - c_1^2(0)}$ pour des vecteurs du réseau réciproque autres que $\vec{g}=0$. On a alors :

$$\langle \vec{g} | \alpha_2 \rangle = \frac{\delta_{\vec{g}, 0} - \langle c | 0 \rangle \langle c | \vec{g} \rangle}{\sqrt{1 - c_1^2}}$$

Dans l'espace réel les états de valence s'écrivent :

$$\langle \vec{p} | \vec{q}, \alpha_{val} \rangle = \sum_{\vec{g}} x_{\vec{g}}^{\alpha} \langle \vec{p} | \vec{q} + \vec{g} \rangle = \sum_{\vec{g}} x_{\vec{g}}^{\alpha} \langle \vec{p} | (1 - P_c) | \vec{q} + \vec{g} \rangle$$

Avec $P_c = \sum_i |\vec{q}, c_i\rangle \langle \vec{q}, c_i|$, on a donc :

$$\sqrt{\Omega_s} \langle \vec{p} | \vec{q}, \alpha_{val} \rangle = \sum_{\vec{g}} x_{\vec{g}}^{\alpha} e^{i(\vec{q} + \vec{g}) \cdot \vec{p}} - \sum_i \langle \vec{p} | \vec{q}, c_i \rangle \left(\sum_{\vec{g}} x_{\vec{g}}^{\alpha} \langle \vec{q}, c_i | \vec{q} + \vec{g} \rangle \right)$$

$\langle \vec{p} | \vec{q}, c_i \rangle$ n'est autre que la fonction de coeur du site i dans l'espace réel, et les coefficients $\langle \vec{q}, c_i | \vec{q} + \vec{g} \rangle$ s'expriment simplement en fonction de la transformée de Fourier de l'état de coeur.

1.5.4 Résultats et discussion

Comme on l'a vu, pour les structures simples monoatomiques, en Laue symétrique il suffit de deux états de Bloch pour décrire le vecteur d'état : l'état de coeur et l'état de valence qui est presque l'onde plane orthogonalisée $|0\rangle$. C'est à dire qu'il suffit d'une seule OPW pour déterminer $|\Psi_z\rangle$ et le calcul peut se faire "à la main" sans recourir à aucune diagonalisation de matrice.

Si on veut traiter un cas plus complexe avec plusieurs atomes par maille il existe en général plusieurs états de valence proches du zéro d'énergie. Il faut alors plusieurs OPW pour les reproduire. Considérons le cas d'une structure $L1_2$ en orientation $[001]$ avec un atome de type A au sommet des cubes et un atome de type B au centre des faces. Le réseau projeté est un réseau carré de maille a , avec 4 atomes (ou plutôt 4 colonnes atomiques) par maille. Le nombre d'ondes planes nécessaire pour reproduire le vecteur d'état pour une structure de ce type est de l'ordre de 500. En revanche 13 OPW sont suffisantes (*i.e.* (000) , $(100)[4]$, $(110)[4]$, $(200)[4]$ où les entiers entre parenthèses sont les nombres de vecteurs équivalents) pour reproduire le vecteur d'état. La taille du problème peut être encore réduite si l'on prend en compte les considérations de symétrie. Dans le cas $L1_2$ si on considère les ondes planes symétrisées 4 OPW sont suffisantes. L'accord entre un calcul dans la base d'ondes planes traditionnelle et un calcul OPW est excellent comme cela est montré sur les figures 1.32 et 1.33. En fait avec seulement 5 OPW (*i.e.* (000) , $(100)[4]$) ou deux OPW symétrisées on obtient également de très bons résultats. Dans ce cas les matrices OPW \tilde{M} et \tilde{S} sont des matrices 5×5 et n'incluent que les ondes (000) et $(100)[4]$, mais comme nous l'avons déjà remarqué, cela ne nous empêche pas de calculer les faisceaux diffractés pour des vecteurs qui "sortent" de la base OPW, par exemple (110) ou (200) . Sur la figure 1.34 nous avons comparé les faisceaux transmis et diffractés obtenus avec 5 OPW et avec 13 OPW, on constate que l'accord entre les deux calculs est tout à fait satisfaisant.

Cette importante diminution de la taille des matrices conduit à un gain de temps calcul encore plus important, du fait que la diagonalisation d'une matrice $N \times N$ est un algorithme en $O(N^3)$.

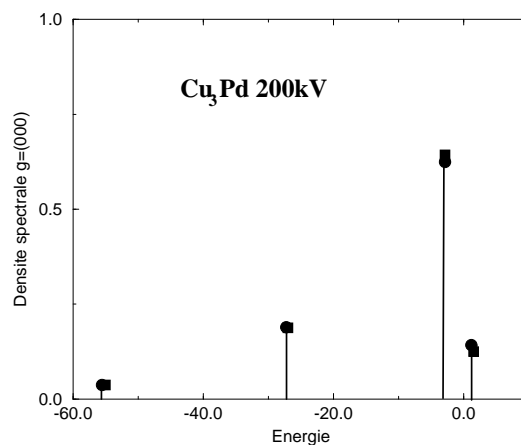


FIG. 1.32 – Densité spectrale $n_0(\epsilon)$ (coefficients d'excitation) pour Cu_3Pd [001] (structure ordonnée $L1_2$) à 200kV. Les carrés correspondent à un calcul de Bloch dans la base d'ondes planes avec 550 faisceaux. Les ronds correspondent à un calcul avec 13 OPW (i.e. (000), (100)[4], (110)[4], (200)[4]) ou 4 OPW symétrisées. Avec la méthode de Bloch les coefficients d'excitation des états de coeur sont calculés, comme pour les autres états, en diagonalisant la matrice diffraction 550×550 et en considérant les composantes des vecteurs propres sur l'onde plane $|0\rangle$ tandis que dans le cas de la méthode OPW les coefficients d'excitation correspondent à un calcul atomique. Par contre, pour la méthode OPW, les coefficients d'excitation des états de valence sont obtenus par la résolution de l'équation aux valeurs propres généralisée $\tilde{M}X = \epsilon\tilde{S}X$.

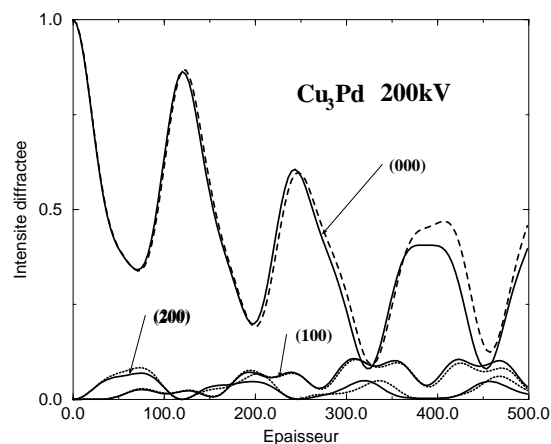


FIG. 1.33 – Evolution des faisceaux diffractés avec l'épaisseur z pour Cu_3Pd [001] (structure ordonnée $L1_2$) à 200kV : (000) faisceau transmis, (100), (200) faisceaux diffractés. Les courbes en traits pleins correspondent à un calcul de Bloch dans la base d'ondes planes avec 550 faisceaux. Les courbes en traits pointillés correspondent à un calcul avec 13 OPW (i.e. (000), (100)[4], (110)[4], (200)[4]) ou 4 OPW symétrisées.

Notons cependant que la méthode OPW est particulièrement efficace pour calculer les états de valence de même symétrie que l'état de coeur. C'est à dire que l'on va bien reproduire les états de valence qui ont localement la symétrie sphérique comme la fonction $1s$, par contre la méthode devient inefficace pour les autres types d'états (p , d etc...). Ceci n'a pas d'importance en Laue symétrique car la règle de sélection nous dit que seuls les états de symétrie Γ_1 interviennent et le fait de ne pas bien reproduire les autres états est sans conséquence. Par contre en faible désorientation la règle de sélection ne joue plus et tous les états vont intervenir, ce qui va poser un problème pour la méthode OPW. Mais en règle générale nous n'utiliserons la méthode qu'en condition symétrique adaptée au mode Haute-Résolution. En revanche dans le cas de potentiels très attractifs il peut apparaître des états de coeur de type p (ou d etc..), si on les inclut dans la base OPW les états de même symétrie seront bien reproduits et l'efficacité de la méthode OPW sera donc améliorée.

Notons également qu'il est possible de déterminer une équation similaire aux équations de Howie Whelan dans le cadre du formalisme OPW. En effet, intéressons-nous à la projection du vecteur d'état sur l'espace orthogonal aux états de coeur soit $|\Psi_z^{val}\rangle = (1 - P_c)|\Psi_z\rangle$ qui se décompose sur la base des OPW :

$$|\Psi_z^{val}\rangle = (1 - P_c)|\Psi_z\rangle = \sum_{\vec{g}} \Phi_{\vec{g}}^{val}(z) |\vec{g}\rangle$$

$|\Psi_z^{val}\rangle$ vérifie bien sûr l'équation de Schrödinger $i\partial|\Psi_z^{val}\rangle/\partial z = \mathcal{H}|\Psi_z^{val}\rangle$ en projetant cette équation sur les ondes planes on montre que le vecteur colonne Φ^{val} de composantes $\{\Phi_{\vec{g}}^{val}\}$ vérifie l'équation différentielle :

$$i \frac{d\tilde{S}\Phi^{val}(z)}{dz} = \tilde{M}\Phi^{val}(z)$$

Pour résoudre cette équation on procède comme pour l'équation aux valeurs propres généralisée en utilisant la décomposition de \tilde{S} sous la forme de Choleski LL^+ . Et l'on utilise des algorithmes classiques de résolution des équations différentielles. On remarque alors que ces algorithmes convergent très vite et il suffit d'utiliser une méthode d'Euler au premier ordre avec un pas d'au moins 4\AA en général, alors que pour résoudre les équations de Howie Whelan classiques il faut utiliser des développements à des ordres supérieur (4 en général). Cette bonne convergence s'explique par le fait que les coefficients de la matrice \tilde{M} sont beaucoup plus petits que ceux de la matrice diffraction. En effet cette matrice est formée de deux termes qui se compensent (formule (1.69)), un terme négatif lié au potentiel ce sont les coefficients $V(\vec{g} - \vec{g}')$ de la matrice diffraction, et un terme positif provenant des états de coeurs, ce sont les coefficients $\varepsilon_i f_i(\vec{g}) f_i(\vec{g}')$. Les anglo-saxons

appellent parfois cette propriété le “cancellation theorem”, qui est à la base du formalisme des pseudo-potentiels et doit certainement être utilisable pour améliorer encore la méthode OPW.

Pour conclure on peut dire que la méthode OPW a l’avantage d’être rapide sur le plan algorithmique, tout en gardant les avantages de la méthode de Bloch. Elle a aussi l’avantage d’utiliser une caractéristique physique importante de la diffraction des électrons rapides en condition symétrique, qu’est l’existence d’états de coeur fortement localisés à la base de la théorie de la canalisation. Nous reviendrons sur la théorie de la canalisation dans un chapitre ultérieur. Disons seulement que la théorie de la canalisation est basée sur une approximation qui revient à négliger la diffusion des électrons entre colonnes. Cette approximation traite les états de valences de façon extrêmement “grossière” en ne prenant qu’un seul état de valence qui n’est autre que l’onde plane orthogonalisée $|0\rangle$, cela permet d’obtenir une formulation simple de la fonction d’onde à partir des états de coeur, qui sera très utile pour traiter l’effet du désordre sur le vecteur d’état. La méthode OPW s’attache à décrire le plus justement possible les états de valence mais on verra (chapitre sur le traitement du désordre chimique) qu’il est difficile de l’appliquer à des structures désordonnées.

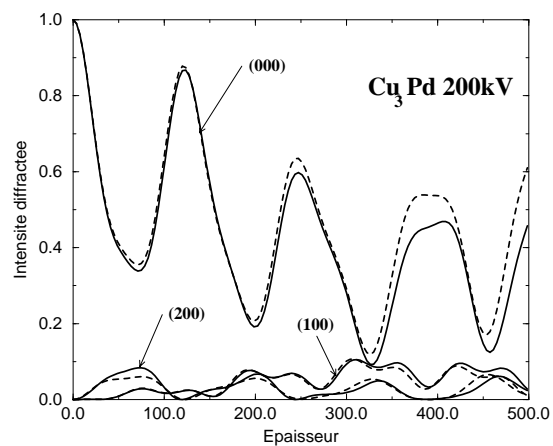


FIG. 1.34 – Evolution des faisceaux diffractés avec l'épaisseur z pour Cu_3Pd [001] (structure ordonnée $L1_2$) à 200kV : (000) faisceau transmis, (100), (200) faisceaux diffractés. Les courbes en traits pleins correspondent à un calcul avec 13 OPW (*i.e.* (000), (100)[4], (110)[4], (200)[4]). Les courbes en traits pointillés correspondent à un calcul avec 5 OPW (*i.e.* [000], [100](4)).

Chapitre 2

Les alliages ordonnés

Un tas de gravats déversés au hasard : le plus bel ordre du monde.

Héraclite (500 avant J.C.), *Les fragments*

A quoi bon la chasse au bonheur ? La vie n'est qu'un instant qui passe.

Chaque atome, dans le soleil, n'est que la poussière d'un roi.

Qu'est-ce que notre monde et qu'est-ce que la vie ?

Un songe, une illusion, un mirage, un faux pas.

Omar Khayyâm (XI^e-XII^e siècle), *Les rubâ'iyât*

2.1 Introduction

Avant d'aborder la diffraction par des alliages possédant un désordre chimique de substitution, il est indispensable de bien comprendre la diffraction par des alliages ordonnés. Pour ce faire nous allons étudier un type d'alliage ordonné très répandu, ce sont les alliages de structure cubique $L1_2$ basée sur la structure CFC. Il peut paraître un peu restrictif de se limiter à l'étude de cette structure, mais en fait les résultats obtenus sont très généraux et peuvent s'appliquer à toutes les structures simples, qui selon certaines directions de haute symétrie, apparaissent comme des colonnes monoatomiques. D'autre part dans tout ce chapitre nous nous intéresserons uniquement à l'étude de la diffraction dans les conditions de Laue symétriques.

Nous commencerons par décrire le formalisme des alliages en donnant quelques définitions générales. Ensuite nous aborderons explicitement le cas de la structure $L1_2$ en analysant en détail la diffraction et l'image par cette structure pour différents types d'alliages. Nous finirons en mettant explicitement en évidence les difficultés que l'on rencontre pour traiter le désordre chimique.

2.2 Potentiel cristallin d'un alliage ordonné

2.2.1 Définitions et notations

Soit un alliage ordonné binaire (atomes A et B) comportant n_{at} atomes par maille, repérés par leur position $\vec{\tau}_i$ dans la maille projetée. Nous supposons que l'approximation du potentiel projeté est valable sur une épaisseur d d'une maille atomique entière, les vecteurs $\vec{\tau}_i$ sont simplement les projections, selon l'axe de zone, des positions réelles des atomes dans la maille tridimensionnelle. Le potentiel cristallin projeté $V(\vec{\rho})$ bidimensionnel s'écrit dans l'espace réel comme une somme de potentiels atomiques $\mathcal{V}_i(\vec{\rho})$:

$$V(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{n}, i} \mathcal{V}_i(\vec{\rho} - \vec{n} - \vec{\tau}_i)$$

où la somme se fait sur toutes les mailles élémentaires \vec{n} et tous les sites i dans la maille. L'élément de matrice du potentiel dans la base des ondes planes bidimensionnelle s'écrit sous la forme :

$$V(\vec{q} - \vec{q}') \equiv \langle \vec{q} | V | \vec{q}' \rangle = S(\vec{q} - \vec{q}') \left[S_A(\vec{q} - \vec{q}') \frac{\mathcal{V}_A(\vec{q} - \vec{q}')}{\omega_s^0 d} + S_B(\vec{q} - \vec{q}') \frac{\mathcal{V}_B(\vec{q} - \vec{q}')}{\omega_s^0 d} \right]$$

avec
$$S(\vec{q} - \vec{q}') = \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{n}} e^{-i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{n}}$$

où $S_A(\vec{q})$ est la facteur de structure de la maille contenant n_{at} atomes, associé à l'atome A soit :

$$S_A(\vec{q}) = \frac{1}{n_{at}} \sum_{i \in A} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{\tau}_i)$$

la somme se faisant sur tous les sites de la maille centrés sur un atome A de potentiel \mathcal{V}_A (remarquons qu'avec ces conventions on a $S_A(0) = x_A$ et $S_B(0) = x_B$ où x_A et x_B sont les concentrations en atomes A et B de l'alliage). Et l'on a noté $\omega_s^0 = \omega_s / p$ qui est la surface élémentaire par colonne atomique. D'autre part puisque $S(\vec{q} - \vec{q}')$ n'est non nul que pour les vecteurs \vec{q} et \vec{q}' différant d'un vecteur \vec{g} du réseau réciproque, on a finalement :

$$V(\vec{g}) = \langle \vec{q} + \vec{g} | V | \vec{q} \rangle = S_A(\vec{g}) V_A(\vec{g}) + S_B(\vec{g}) V_B(\vec{g})$$

avec :

$$V_A(\vec{g}) = \frac{\mathcal{V}_A(\vec{g})}{\omega_s^0 d} \quad \text{et} \quad V_B(\vec{g}) = \frac{\mathcal{V}_B(\vec{g})}{\omega_s^0 d}$$

et remarquons que l'on a en particulier :

$$V_0 = V(\vec{g} = 0) = x_A V_A(0) + x_B V_B(0)$$

2.2.2 Structures construites sur un réseau fixe

Considérons un réseau périodique dont chaque noeud est occupé par un atome. Si l'on "décore" le réseau avec des atomes d'une seule sorte atomique on obtient un cristal périodique monoatomique avec un seul atome par maille. On peut également "décorer" le réseau périodiquement avec deux types d'atomes A et B . Pour fixer les idées considérons le réseau carré de maille a_0 . Si l'on décore ce réseau avec un seul type d'atomes la structure est périodique de réseau réciproque un réseau carré de vecteurs $\vec{g}_0 = 2\pi(h/a_0, k/a_0)$. Si l'on décore ce réseau avec deux types d'atomes A et B de manière à obtenir une structure quadratique périodique de maille $a = na_0$, $b = ma_0$ avec $n_{at} = n \times m$ atomes par maille, le réseau réciproque est quadratique de vecteurs $\vec{g} = 2\pi(h/a, k/b)$. Si on prend comme référence le réseau de l'alliage $A_x B_{1-x}$ on peut indiquer les vecteurs du réseau monoatomique en fonction de celui de l'alliage, on a alors $\vec{g}_0 = 2\pi(nh/a, mk/a)$. Imaginons alors que l'on passe continûment du cristal monoatomique A à l'alliage $A_x B_{1-x}$ en faisant varier progressivement le potentiel de l'atome A jusqu'à celui de l'atome B , alors dans le réseau réciproque vont apparaître de nouveaux vecteurs (figure 2.1). Ce réseau sera d'autant plus dense que la maille de l'alliage sera grande. En général en microscopie on appelle réflexions fondamentales (RF) les vecteurs \vec{g}_0 correspondant au réseau réciproque du cristal monoatomique, et réflexions de surstructure (RS) les vecteurs \vec{g} qui apparaissent dans l'alliage ordonné. Cette propriété apparaît également très simplement sur les coefficients du potentiel dans l'espace réciproque

$$V(\vec{g}) = S_A(\vec{g})V_A(\vec{g}) + S_B(\vec{g})V_B(\vec{g})$$

et $V(\vec{g})$ prend une forme différente selon que \vec{g} est une réflexion fondamentale ou de surstructure, en effet on a :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_{at}} \sum_{i \in \text{maille}} e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}_i} &= S_A(\vec{g}) + S_B(\vec{g}) \\ &= 0 \quad \text{si } \vec{g} \in \text{RS} \\ &= x_A + x_B = 1 \quad \text{si } \vec{g} \in \text{RF} \end{aligned}$$

cela se traduit sur la transformée de Fourier du potentiel par :

$$\begin{aligned} V(\vec{g}) &= S_A(\vec{g})V_A(\vec{g}) + S_B(\vec{g})V_B(\vec{g}) \\ &= \left[V_A(\vec{g}) - V_B(\vec{g}) \right] S_A(\vec{g}) \quad \text{si } \vec{g} \in \text{RS} \\ &= \left[x_A V_A(\vec{g}) + x_B V_B(\vec{g}) \right] \quad \text{si } \vec{g} \in \text{RF} \end{aligned}$$

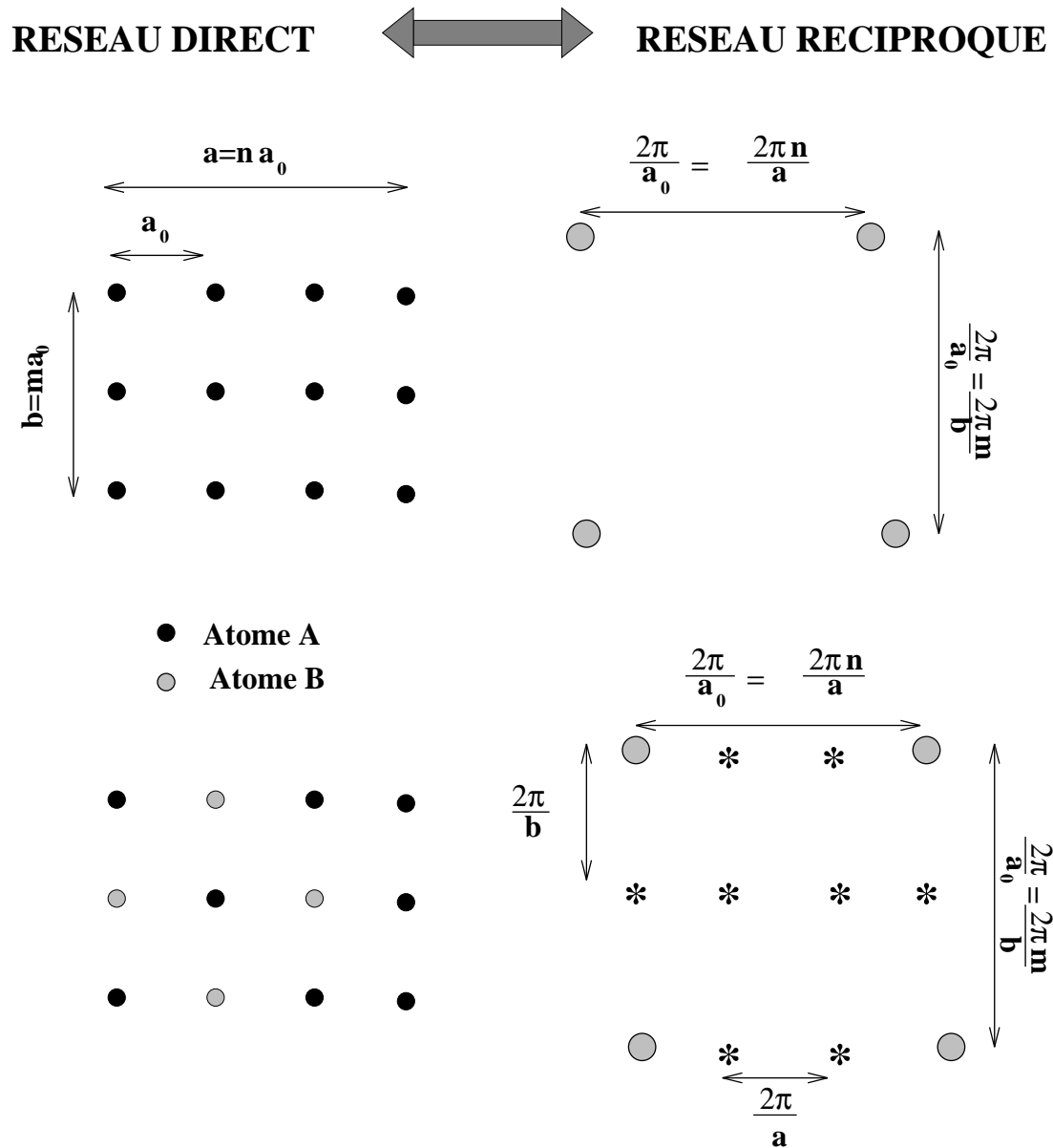


FIG. 2.1 – Réseau direct et réciproque d'un cristal monoatomique et d'un alliage. Les réflexions fondamentales sont représentées par des points gris, les réflexions de surstructure sont représentées par des étoiles.

où x_A et x_B sont les concentrations respectives des atomes A et B dans l'alliage. Il apparaît donc que $V(\vec{g})$ s'annule pour toutes les réflexions de surstructure si $A = B$, c'est ce que l'on appelle généralement une extinction systématique de réseau.

◇ *Ces propriétés du réseau réciproque sont très utiles pour l'étude des transitions de phase ordre-désordre dans les alliages. En effet supposons que l'on soit proche de la température de transition entre l'état ordonné de l'alliage A_xB_{1-x} et l'état désordonné. L'état désordonné peut être vu comme un cristal monoatomique avec un atome moyen (la notion d'atome moyen reste un peu flou, mais on peut dire de manière générale que, en diffraction on observe la structure à grande échelle et les détails au niveau atomique n'apparaissent pas. La diffraction effectue une moyenne dans l'espace, tandis qu'en mode image chaque détail de l'arrangement atomique apparaît et l'image est presque trop sensible à toute fluctuation). A la transition de phase en diffraction les réflexions de surstructure disparaissent si l'on passe au dessus de la température T_c (et inversement si l'on passe en dessous de la température T_c). Ceci est donc un moyen très pratique pour détecter les transitions de phase.*

2.2.3 La structure $L1_2$

La structure $L1_2$ est une structure d'alliage A_3B basée sur le réseau CFC, où les atomes A occupent les centres des faces du cube et les atomes B sont situés au coins du cube (figure 2.2). La structure projetée selon l'axe $[001]$ est un réseau carré avec quatre atomes par maille repérés par les vecteurs $\vec{\tau}_0 = (0,0)$, $\vec{\tau}_1 = a(1,0)$, $\vec{\tau}_2 = a(0,1)$, $\vec{\tau}_3 = a(1,1)$. Dans cette structure projetée les atomes de type 1 et 2 occupent des sites exactement équivalents. Les vecteurs \vec{g} du réseau réciproque s'écrivent $\vec{g} = 2\pi/a(h,k)$ par conséquent on a $S_B(\vec{g}) = 1/4 \quad \forall \quad \vec{g}$ et $S_A(\vec{g}) = 1/4[\exp(i\pi h) + \exp(i\pi k) + \exp(i\pi(k+l))]$ donc $S_A(\vec{g}) = 3/4$ pour les réflexions fondamentales $\vec{g} = 2\pi/a(2h, 2k)$ et $S_A(\vec{g}) = -1/4$ pour les réflexions de surstructure. Si bien que les éléments de matrice du potentiel se décomposent selon les deux sous-réseaux (surstructure RS et fondamentale RF) :

$$\begin{aligned} V(\vec{g}) &= [V_B(\vec{g}) - V_A(\vec{g})]/4 \quad \text{si } \vec{g} \in \text{RS} \\ &= [3/4V_A(\vec{g}) + 1/4V_B(\vec{g})] \quad \text{si } \vec{g} \in \text{RF} \end{aligned}$$

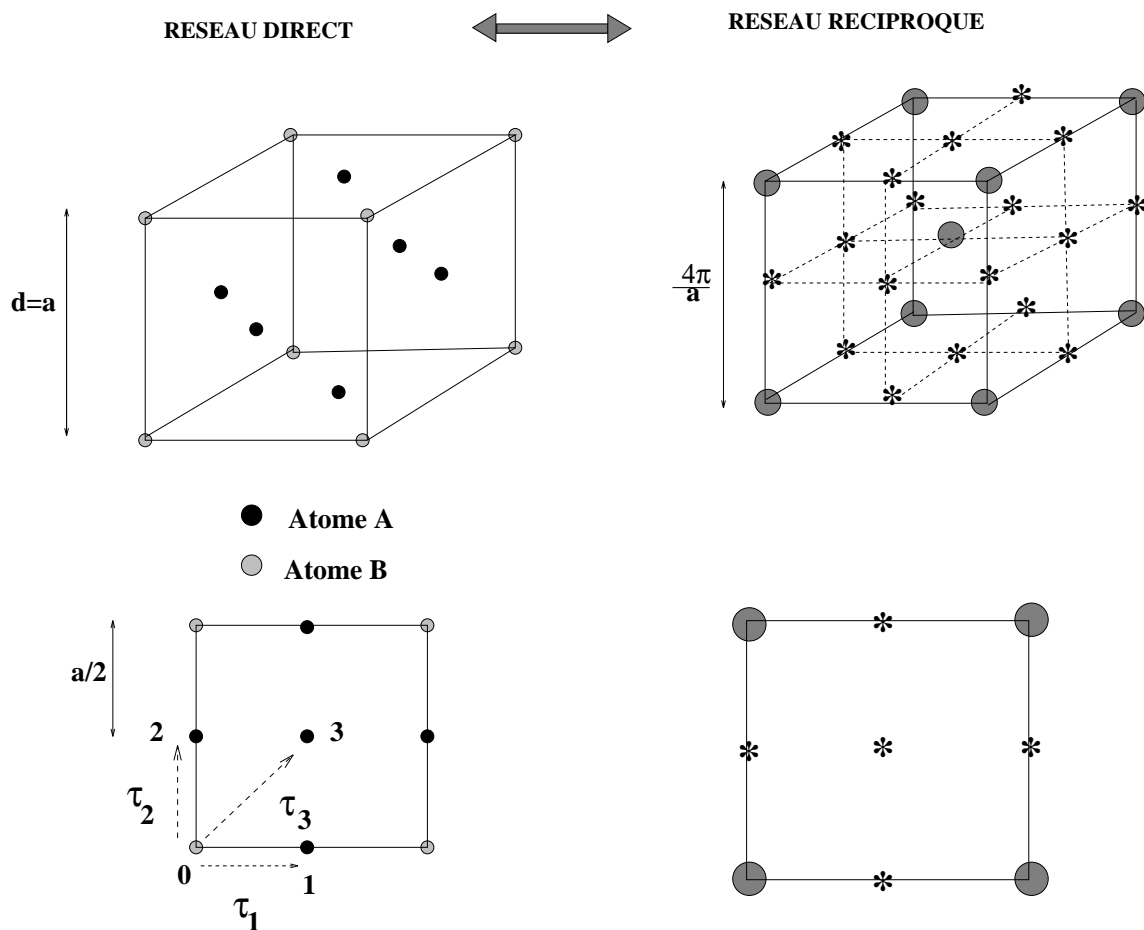


FIG. 2.2 – Réseau direct et réciproque d'une structure $L1_2$. Les réflexions fondamentales sont représentées par des points gris et les réflexions de surstructure par des étoiles. On a également représenté la projection de la structure selon l'axe $[001]$ et la section du réseau réciproque correspondante.

2.3 Etude de l'Hamiltonien de la structure $L1_2$

2.3.1 Généralités

On a étudié en détail dans le premier chapitre le cas des structures monoatomiques. On a vu qu'une constante générale était l'existence d'un état de coeur $1s$. L'énergie et la localisation de cet état dépend de la force du potentiel, mais il existe quelle que soit le type d'atome et quelque soit la tension accélératrice. Le deuxième résultat important est l'existence d'un deuxième état proche du zéro d'énergie. Cet état peut s'interpréter comme étant l'onde plane orthogonalisée à l'état de coeur $|0\rangle$. Il est également possible de voir cet état comme état de Bloch formé à partir d'une fonction $2s$ de forte extension, c'est à dire qui s'étend sur les colonnes environnantes. C'est une façon un peu phénoménologique de décrire ce deuxième état, mais la dispersion de la bande qui lui est associée correspond assez bien à une description de ce type.

◇ *Il est bien connu qu'il est plus facile d'obtenir une bonne précision sur l'énergie (valeur propre de l'Hamiltonien), que sur les états propres. Ceci est une propriété générale des problèmes variationnels : $\min \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$. La difficulté en microscopie électronique est qu'il ne suffit pas d'avoir une bonne précision sur l'énergie, il faut aussi décrire le mieux possible les états propres. C'est cela qui est à la base de nombre de nos problèmes. En structure électronique on s'intéresse souvent uniquement aux énergies et des modèles très simples comme les liaisons fortes suffisent parfois à obtenir de très bonnes description du comportement des matériaux. On utilise aussi des modèles un peu phénoménologiques comme les pseudo-potentiels, qui permettent de reproduire la structure de bande avec une bonne précision dans une gamme d'énergie donnée, par contre si on veut obtenir les fonctions propres cela devient beaucoup plus problématique (bien qu'il existe actuellement des méthodes de pseudo-potentiels plus élaborées pour essayer de reproduire aussi les fonctions propres, cela reste assez compliqué).*

Le problème est alors de savoir ce qui se passe dans le cas d'un alliage. La très forte localisation des états $1s$ dans l'espace réel fait que cet état peut véritablement être considéré comme une grandeur purement atomique, c'est à dire qui ne dépend que de la colonne atomique sur lequel il est centré, et quasiment pas des colonnes environnantes (sauf pour quelques atomes extrêmement légers comme le Lithium par exemple). L'alliage $L1_2$ comportant 4 atomes par maille, à chaque atome sera associé un état $|1s\rangle$ d'énergie ϵ_{1s} . A un atome A (B) correspond un état $|1s, A\rangle$ ($|1s, B\rangle$) d'énergie $\epsilon_{1s,A}$ ($\epsilon_{1s,B}$). La structure de bande de l'alliage $L1_2$ comportera donc 4 bandes correspondant à ces états localisés : une

associée à l'atome B et 3 autres associées aux atomes A . Cependant la très forte localisation des états $1s$ dans l'espace réel fait que les trois bandes associées aux trois atomes A de la maille sont quasiment confondues malgré leur environnement local différent.

Les états de coeur sont "attachés" à leur colonne atomique, il est donc naturel d'indicer les états de coeur par leur numéro de site i . Soit $|c_i\rangle$ l'état de coeur centré sur le site i on a :

$$|c_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\vec{n}} |c_{i,\vec{n}}\rangle$$

avec $\langle \vec{\rho} | c_{i,\vec{n}} \rangle = \psi_{1s,i}(\vec{\rho} - \vec{n} - \vec{\tau}_i)$ où $\psi_{1s,i}(\vec{\rho})$ est la fonction de coeur normalisée à un, de l'espèce chimique centrée sur le site i .

L'Hamiltonien H peut être scindé en deux termes distincts : d'une part les états de coeur indicés par leur indice de site $|c_i\rangle$ d'énergie propre ε_i (ne dépendant que de la nature chimique de l'atome sur le site i), d'autre part les états de valence qui représentent "tout le reste" que l'on notera $|\alpha_{val}\rangle$ et d'énergie propre $\varepsilon_{\alpha_{val}}$. On peut alors écrire :

$$H = \sum_i |c_i\rangle \varepsilon_i \langle c_i| + \sum_{\alpha_{val}} |\alpha_{val}\rangle \varepsilon_{\alpha_{val}} \langle \alpha_{val}|$$

La fonction de Bloch $\phi_{1s,i}(\vec{\rho})$ normalisée à ω_s sur une maille s'écrit dans l'espace réel :

$$\phi_{1s,i}(\vec{\rho}) = \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | c_i \rangle = \sqrt{\omega_s} \sum_{\vec{n}} \psi_{1s,i}(\vec{\rho} - \vec{\tau}_i)$$

L'expression dans l'espace réciproque de l'état de coeur $|c_i\rangle$ est également très simple :

$$C_{1s,i}(\vec{g}) = \langle \vec{g} | c_i \rangle = \frac{e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\tau}_i}}{\sqrt{n_{at}}} f_i(\vec{g}) \quad (2.1)$$

$f_i(\vec{g})$ est défini conformément aux notations introduites dans la section sur la méthode OPW :

$$f_i(\vec{g}) = f_i(g) = \frac{1}{\sqrt{\omega_s^0}} \int e^{-i\vec{g}\cdot\vec{\rho}} \psi_{1s,i}(\vec{\rho}) d\vec{\rho} \quad (2.2)$$

où ω_s^0 est la surface d'une colonne atomique : $\omega_s = n \times m \omega_s^0$. Dans le cas particulier de la maille $L1_2$ on a $n = m = 2$ et $\omega_s^0 = (a/2)^2$.

Les $f_i(\vec{g})$ ne sont autres que les coefficients de Fourier des états de coeur normalisés de telle sorte qu'ils sont égaux aux coefficients de Fourier de l'état de Bloch que l'on aurait obtenu pour le cristal monoatomique CFC. On note que tous les coefficients d'excitation des états de coeur $C_{1s,i}(0)$ correspondant à une même espèce chimique sont égaux.

Intéressons-nous à la densité spectrale $n_0(\epsilon)$. La séparation des états de coeur et des états de valence permet d'écrire :

$$n_0(\epsilon) = \sum_i |C_{1s,i}(0)|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_i) + \sum_{\alpha_{val}} |C_{\alpha}^{val}(0)|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{val})$$

Le fait que les coefficients d'excitation d'une même espèce chimique soient tous égaux, ainsi que leur énergie propre associée, permet d'écrire pour un alliage binaire $A_{x_A}B_{x_B}$, compte tenu de la formule (2.2) :

$$n_0(\epsilon) = x_A f_A^2(0) \delta(\epsilon - \epsilon_A) + x_B f_B^2(0) \delta(\epsilon - \epsilon_B) + \sum_{\alpha_{val}} |C_{\alpha}^{val}(0)|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{val})$$

La partie de la densité spectrale engendrée par les états de coeur est donc formée de deux pics de Dirac centrés sur les énergies de coeur des atomes de l'alliage, dont la hauteur est égale au carré du coefficient d'excitation que l'on aurait obtenu dans un cristal monoatomique, multiplié par la concentration de l'atome considéré. Dans le cas d'un alliage $L1_2$ on a $x_A = 3/4$ et $x_B = 1/4$.

Le traitement des états localisés est donc particulièrement simple dans les alliages puisqu'ils ne font intervenir que la nature chimique des atomes de la colonne et ne dépendent pas de la configuration environnante. Par contre les autres états proches de zéro vont être beaucoup plus problématiques puisqu'ils sont fortement dépendants de l'environnement des colonnes. Pour les structures monoatomiques le deuxième état peut être décrit en terme de liaisons fortes $2s$ avec un fort recouvrement entre colonnes voisines ou en terme d'OPW. Cet état donne naissance à une bande d'énergie qui disperse assez fortement (voir le paragraphe du premier chapitre consacré aux exemples de structures de bande dans les structures monoatomiques simples) et peut se coupler avec d'autres bandes (de type p en particulier). Dans le cas de l'alliage $L1_2$ la situation est plus complexe. La structure $L1_2$ contient 4 atomes par maille et la première zone de Brillouin du $L1_2$ est quatre fois plus petite que celle du CFC (figure 2.3). Si on veut essayer de comparer la structure de bande d'un $L1_2$ et d'un CFC il faut "replier" les bandes du CFC dans la zone de Brillouin 4 fois plus petite du $L1_2$.

Chaque bande du CFC donne alors naissance à quatre bandes dans $L1_2$. Quand on replie la structure de bande du CFC dans celle de $L1_2$ il apparaît à chaque bord de bande des dégénérescences qui n'existent bien évidemment plus dans le cas du $L1_2$ car il y a une levée de dégénérescence due au fait que les potentiels \mathcal{V}_A et \mathcal{V}_B sont différents. Celle-ci est d'autant plus importante que les potentiels sont différents. Si les potentiels \mathcal{V}_A et \mathcal{V}_B sont assez proches les structures de bande des deux cristaux monoatomiques A et B sont extrêmement similaires et couvrent les mêmes gammes d'énergie. Dans ce cas la structure de bande de l'alliage va pouvoir être suivie par continuité à partir de la structure de bande

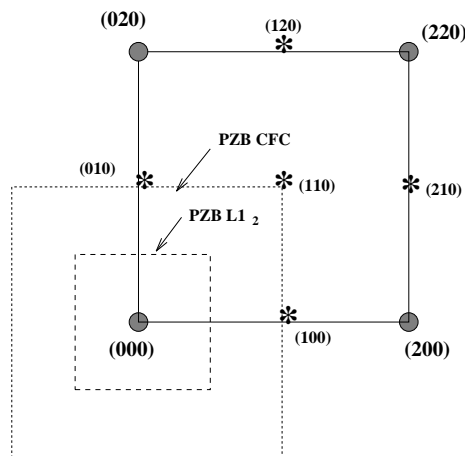


FIG. 2.3 – Première zone de Brillouin du $L1_2$ et du CFC en orientation $[001]$.

repliée, seuls des faibles “splits” apparaissent en bord de bande, ceci n’étant valable que dans la limite où la différence $\mathcal{V}'_A - \mathcal{V}'_B$ peut être traitée en perturbation.

Si les atomes A et B sont très différents ce genre d’analyse n’est plus possible. Par contre il existe un cas extrême où l’on peut analyser simplement la structure de bande de l’alliage à partir de celles des cristaux monoatomiques A et B correspondants : c’est lorsque les bandes d’énergie des structures monoatomiques ne se recouvrent pas, dans ce cas les bandes n’interagissent presque pas et l’on peut attribuer à chaque bande de l’alliage un caractère A ou B . Ce cas de figure est celui des états de coeur $|1s, A\rangle$ et $|1s, B\rangle$ mais il peut également se produire pour d’autres états partiellement localisés comme l’état $|2s\rangle$ d’un atome lourd qui va se coupler très faiblement avec l’état de valence (l’OPW $|0\rangle$) des atomes légers.

Dans le cas intermédiaire où l’on ne peut considérer les structures de bande monoatomiques ni comme étant suffisamment proches pour traiter l’alliage en perturbation ni suffisamment disjointes pour pouvoir les considérer comme indépendantes, la situation est plus complexe et il est difficile de faire des prévisions simples sans passer par le calcul.

Essayons tout de même de “deviner” le comportement de la structure de bande de l’alliage à partir de celle du cristal monoatomique. En partant de la bande de l’état de valence dans le CFC que l’on replie, on donne naissance à quatre bandes dans le $L1_2$ et l’on va faire apparaître en Γ (près du zéro d’énergie) quatre états de Bloch. Un des états provient du centre Γ de la PZB du CFC les trois autres proviennent des points en bords de zone. L’état qui était au centre de la PZB du CFC reste donc au centre de la PZB de $L1_2$ et donne naissance à un état de même symétrie. Comme cet état a un poids important dans le CFC on est sûr qu’il restera important dans $L1_2$. On peut donc prévoir qu’il y

aura au moins un état de Bloch de poids important proche de zéro. Mais il est assez difficile de prévoir le comportement des autres états de Bloch provenant du repliement de la structure de bande du CFC : il est plus simple d'effectuer les calculs d'abord et d'essayer d'interpréter ensuite (ce qui n'empêche pas de justifier le calcul *a posteriori*!).

2.3.2 Quelques exemples

a) Ni_3Al

Considérons tout d'abord un alliage relativement léger comme Ni_3Al . Pour avoir une idée du résultat de la diagonalisation de l'Hamiltonien on peut "s'amuser" à diagonaliser l'Hamiltonien de la structure monoatomique CFC Ni et Al avec le même paramètre de maille que celui de l'alliage correspondant. Comme on l'a vu au premier chapitre l'Hamiltonien de la structure monoatomique CFC ne donne naissance (en Laue symétrique) qu'à deux états de Bloch de coefficient d'excitation significatif : un état de coeur $|1s\rangle$ et un unique état de valence d'énergie proche de zéro $|\alpha_1\rangle$. Pour les atomes lourds il apparaît parfois un deuxième état de valence $|\alpha_2\rangle$ d'énergie plus élevée mais il est totalement négligeable pour les atomes légers.

L'état de coeur de Ni a pour énergie $\epsilon_{1s,Ni} = -31\text{\AA}^{-2}$ et le carré du coefficient d'excitation correspondant est $f_{Ni}^2(0) = 0.264$. L'état de valence $|\alpha_1\rangle$ proche du zéro d'énergie n'est autre que l'OPW $|0\rangle$ et a pour énergie -2.75\AA^{-2} , son coefficient d'excitation 0.73 est obtenu par complémentarité avec l'état de coeur. Pour l'aluminium on trouve $\epsilon_{1s,Al} = -13\text{\AA}^{-2}$, $f_{Al}^2(0) = 0.638$, l'énergie de l'état de valence étant égal à -0.88\AA^{-2} , et son coefficient d'excitation obtenu par complémentarité 0.356 (voir figure 2.5)

◇ *Les structures de bande du Nickel et de l'Aluminium ont été représentées sur la figure 2.4, on distingue aisément la bande de l'état de coeur qui disperse très peu (il existe une petite dispersion pour l'aluminium car les états de coeur sont moins localisés). On note également la similitude entre la structure de bande près du zéro d'énergie : il y a une bande de type $2s$ surmontée d'une bande de type p qui sont fortement couplées. Ceci explique le fait que la bande $2s$ disperse vers le bas alors qu'en principe elle devrait disperser vers la haut, de même la dispersion des bandes p est clairement perturbée par la bande $2s$. En fait une analyse liaisons fortes détaillée des bandes s et p montre que le caractère s ou p d'une bande n'est pas toujours conservé le long d'une même bande, si le couplage est fort il peut y avoir échange de caractère s et p . C'est ce qui se passe de toute évidence sur les structures de bandes de Ni et Al : en Γ la bande du bas est nécessairement pure s car il ne peut y avoir de mélange du fait de la règle de sélection, par contre le long de l'axe ΓX il y a échange entre un caractère s et p_x . En X la bande s est devenue p et la bande p totalement s :*

il y a eu “échange”. Ensuite il va y avoir un couplage aussi avec la bande du haut. On voit donc que la situation est relativement complexe.

On peut prévoir la position des états de coeur et de leurs coefficients d’excitation correspondants dans l’alliage Ni_3Al . La diagonalisation de l’Hamiltonien de la structure $L1_2$ donne pour les états de coeur les énergies auxquelles on s’attendait, c’est à dire, une correspondant à l’état de coeur de Ni , et une correspondant à l’état de coeur de Al (voir la figure 2.6). Pour ce qui est de l’aluminium on trouve une petite différence due au fait que sa fonction $1s$ est moins localisée que celle du Nickel et donc l’état de coeur “voit” un peu les colonnes environnantes (ce qui se traduit par une petite dispersion de la bande de l’état de coeur). Cela induit une petite différence sur l’énergie ainsi que sur l’état de Bloch.

L’état de coeur de l’aluminium donne naissance dans la densité spectrale à un pic de Dirac de hauteur qui devrait être égale à un quart de celui obtenu pour le cristal CFC pur Al . On trouve en fait un pic de hauteur 0.175 alors que $1/4 f_A^2(0) = 0.16$. Par contre avec le Nickel l’accord est parfait car l’état de coeur est plus localisé et la hauteur du pic est égale à 0.198 qui est exactement les trois quarts de $f_{Ni}^2(0)$ (voir la figure 2.6). Ces résultats nous montrent que les états de coeur dépendent effectivement très peu de la configuration et sont véritablement des grandeurs “atomiques” du moins pour les atomes pas trop légers (comme on vient de le voir l’atome d’aluminium est juste à la limite de validité de cette propriété). Il est clair que si l’on voulait traiter le cas du Lithium l’état de coeur ne pourrait pas être considéré comme une grandeur purement atomique.

Intéressons-nous à présent aux états de valence proches de zéro. Le graphique représentant la densité spectrale $n_0(\epsilon)$ nous montre qu’il n’existe qu’un seul état de valence important proche de zéro d’énergie $\epsilon_1 = -2.4\text{\AA}^{-2}$ de poids $|C_1(0)|^2 = 0.618$. Cela signifie que parmi les quatre états de Bloch engendrés par le repliement des bandes du CFC seul un possède un poids important, il s’agit de l’état de Bloch provenant du point Γ du CFC qui reste au centre de la PZB de $L1_2$.

◇ Remarquons que la bande $2s$ qui disperse vers le bas dans le CFC va “ramener” des points en dessous du point de “départ” en Γ , mais étant donné qu’il y a échange du caractère s et p ce sont des états de caractère p qui sont ramenés. Les points de caractère s (autres que celui qui provient du point Γ) se situent à des énergies plus hautes et ont un poids plus faible et ne vont finalement pas intervenir significativement dans la formation du vecteur d’état. Ce scénario de structure de bande peut paraître complexe et très dépendant du type d’atomes et de la différence de potentiel (etc...), mais il se trouve qu’il est très répandu et valable dans un grand nombre de cas.

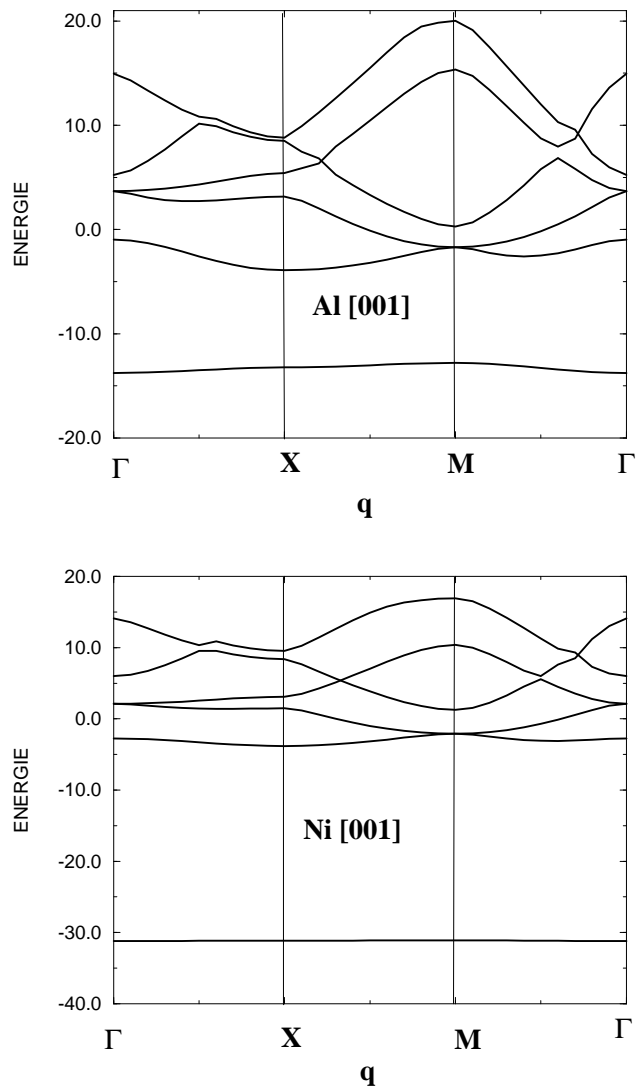


FIG. 2.4 – Structure de bande du Nickel et de l'Aluminium [001] à 200kV. Le calcul a été fait dans les deux cas pour une structure CFC avec le paramètre de maille de Ni_3Al ($a = 3.57\text{\AA}$).

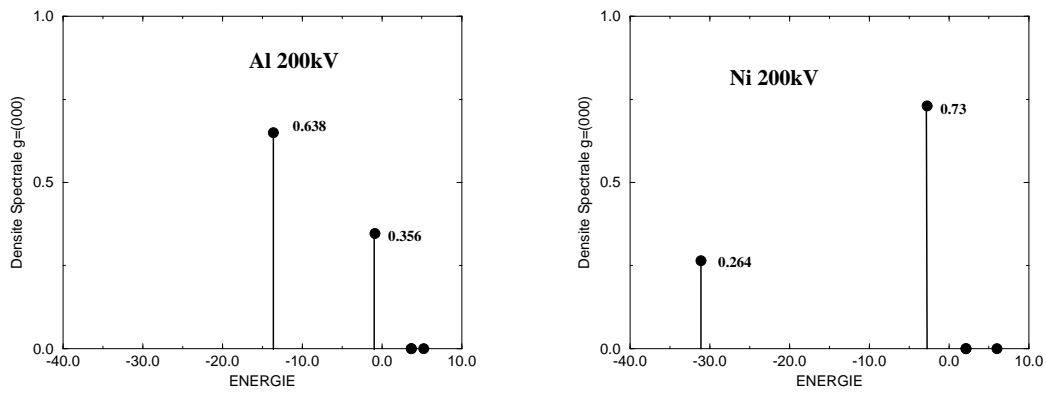


FIG. 2.5 – Densité spectrale $n_0(\epsilon)$ de l'Aluminium et du Nickel CFC[001] à 200kV avec pour paramètre de maille le paramètre de l'alliage Ni_3Al ($a = 3.57\text{\AA}$).

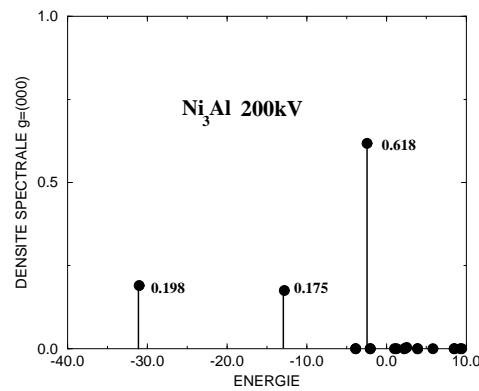


FIG. 2.6 – Densité spectrale $n_0(\epsilon)$ de Ni_3Al $L1_2[001]$ à 200kV .

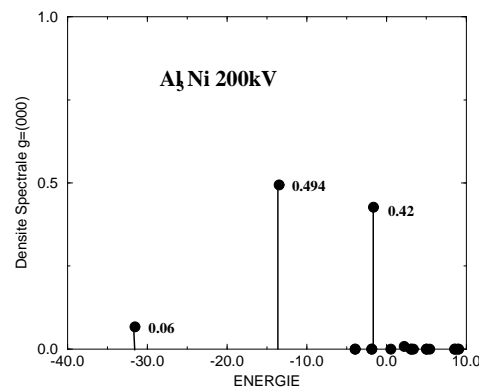


FIG. 2.7 – Densité spectrale $n_0(\epsilon)$ de Al_3Ni $L1_2[001]$ à 200kV .

A partir du moment où l'on sait qu'il n'y a qu'un seul état de valence, nécessairement cet état est l'OPW $|0\rangle$ ¹ en effet l'utilisation de la relation de fermeture projetée sur l'état incident $|0\rangle$ nous montre que :

$$C_1(0)|\alpha_1\rangle = (1 - \sum_i |c_i\rangle\langle c_i|)|0\rangle = (1 - P_c)|0\rangle = |0\rangle$$

L'unique fonction de valence $\varphi_1(\vec{\rho}) = \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \alpha_1 \rangle$ s'exprime donc dans l'espace réel sous la forme :

$$C_1(0)\varphi_1(\vec{\rho}) = 1 - C_{1s, Ni}(0)\varphi_{1s, Ni}(\vec{\rho}) - C_{1s, Al}(0) \sum_{i \in Al} \varphi_{1s, Al}(\vec{\rho} - \vec{\tau}_i)$$

Cette fonction $C_1(0)\varphi_1(\vec{\rho})$ possède un "plateau" égal à un entre les colonnes et s'orthogonalise aux états de coeur sur les colonnes atomiques, en présentant un "trou négatif" sur les colonnes, ce qui est la forme générale de toute onde plane orthogonalisée (voir figure 2.8). De plus on peut calculer l'énergie de cet état de valence en fonction des énergies de coeur et du potentiel moyen V_0 , en effet le moment $M_1(0) = \langle 0 | H | 0 \rangle = V_0$ est égal à la somme des énergies propres pondérées par les poids respectifs des états de Bloch, soit $\sum_\alpha |C_\alpha(0)|^2 \epsilon_\alpha$, et puisque seuls les états de coeur et un état de valence ont des poids significatifs, le moment se réduit à :

$$\begin{aligned} M_1(0) = V_0 &= 3/4 V_{Ni}(0) + 1/4 V_{Al}(0) \\ &= 3/4 f_{Ni}^2(0) \epsilon_{1s, Ni} + 1/4 f_{Al}^2(0) \epsilon_{1s, Al} + |C_1(0)|^2 \epsilon_1 \end{aligned}$$

soit

$$|C_1(0)|^2 \epsilon_1 = 3/4 (V_{Ni}(0) - f_{Ni}^2(0) \epsilon_{1s, Ni}) + 1/4 (V_{Al}(0) - f_{Al}^2(0) \epsilon_{1s, Al})$$

L'utilisation de la relation de normalisation $\sum_\alpha |C_\alpha(0)|^2 = 1$ nous montre que $|C_1(0)|^2 = 1 - 3/4 f_{Ni}^2(0) - 1/4 f_{Al}^2(0)$ et donc on peut déterminer l'état de valence uniquement à partir des grandeurs atomiques $f_{Ni}(0)$, $f_{Al}(0)$, $\epsilon_{1s, Ni}$ et $\epsilon_{1s, Al}$. Ce résultat se retrouve immédiatement en utilisant le fait que l'état de valence n'est autre que l'OPW $|0\rangle$.

¹Il faut faire attention lorsque l'on dit que l'état de valence $|\alpha_1\rangle$ est égal à l'OPW $|0\rangle$, ceci n'est vrai qu'à une constante près car les OPW ne sont pas orthonormés. Pour tenir compte de la condition de normalisation il faut écrire :

$$|\alpha_1\rangle = \frac{|0\rangle}{\sqrt{\langle 0 | 0 \rangle}} = \frac{(1 - P_c)|0\rangle}{\sqrt{\langle 0 | (1 - P_c) | 0 \rangle}}$$

Par contre si on multiplie $|\alpha_1\rangle$ par son coefficient d'excitation $G_1(0) = \langle 0 | \alpha_1 \rangle = \sqrt{\langle 0 | (1 - P_c) | 0 \rangle}$ on trouve effectivement que $C_1(0)|\alpha_1\rangle = |0\rangle$.

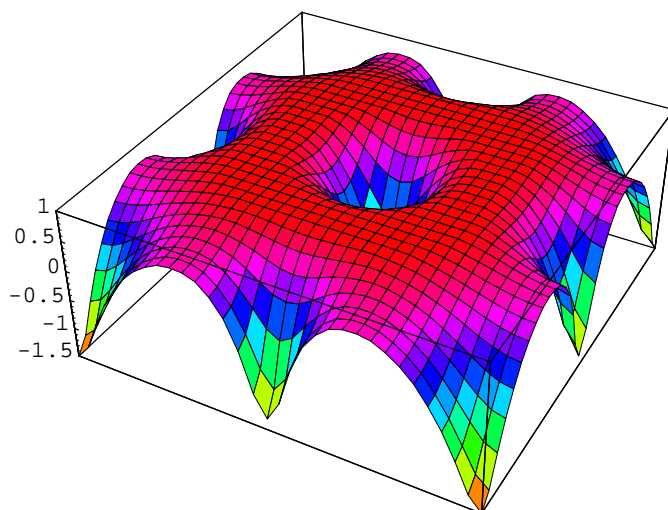


FIG. 2.8 – Fonction de Bloch de valence $C_1(0)\phi_1(\vec{p})$ de Ni_3Al représentée sur une maille projetée $[0, a] \times [0, a]$. On reconnaît aisément la forme de l'onde plane orthogonalisée $|0\rangle$.

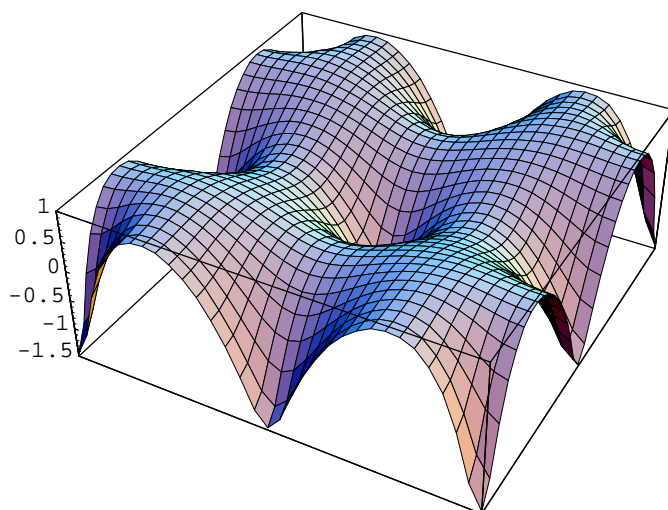


FIG. 2.9 – Fonction de Bloch de valence $C_1(0)\phi_1(\vec{p})$ de Al_3Ni représentée sur une maille projetée $[0, a] \times [0, a]$. On reconnaît aisément la forme de l'onde plane orthogonalisée $|0\rangle$. Le “plateau” égal à un entre les colonnes est moins visible que pour Ni_3Al car la fonction de coeur de l'Aluminium majoritaire est moins localisée que celle du Nickel.

Après cette étude détaillée de l'alliage Ni_3Al où l'atome le plus lourd est minoritaire, il est logique de s'intéresser à l'alliage Al_3Ni où l'atome le plus léger est majoritaire. Les états de coeur ne posent aucun problème particulier, seuls leurs poids vont être modifiés puisque les concentrations ont été modifiées.

La densité spectrale représentée sur la figure 2.7 se comporte conformément à nos prévisions : la hauteur du pic de Dirac associé à l'état de coeur du Nickel est effectivement égale au quart de celui obtenu pour le cristal monotatomique. En ce qui concerne l'Aluminium on note une légère différence par rapport à la valeur théorique ($3/4 f_{Al}^2(0) = 0.478$ alors que sur la densité spectrale calculée on trouve 0.494), ceci est dû à la mauvaise localisation de l'état de coeur de l'Aluminium. Il n'y a également qu'un seul état de valence près du zéro d'énergie. En très bonne approximation on peut dire que cet état est l'OPW $|0\rangle$ (figure 2.9). Son poids est donné par $|C_1(0)|^2 = 1 - 3/4 f_{Al}^2(0) - 1/4 f_{Ni}^2(0)$ et son énergie :

$$|C_1(0)|^2 \varepsilon_1 = 1/4(V_{Ni}(0) - f_{Ni}^2(0)\varepsilon_{1s,Ni}) + 3/4(V_{Al}(0) - f_{Al}^2(0)\varepsilon_{1s,Al})$$

Toutes ces relations sont bien entendu valables dans l'approximation où les états de coeur sont parfaitement localisés, et où il n'existe qu'un seul état de valence qui s'obtient par complémentarité des états de coeur (c'est à dire l'OPW $|0\rangle$). Ceci n'est jamais exactement vérifié mais la comparaison avec un calcul exact nous montre que c'est une très bonne approximation.

b) Cu_3Pd et Cu_3Au

Venons en à l'étude d'un cas un peu plus problématique, celui d'un alliage possédant un atome lourd comme Cu_3Pd et Cu_3Au . Le comportement des états de coeur est toujours aussi simple puisque ce sont des grandeurs atomiques "attachées" à leur site, la difficulté réside dans le traitement des états de valence. La relative simplicité de l'analyse de l'Hamiltonien dans le cas d'un alliage binaire où tous les atomes sont assez légers, vient du fait que le comportement de la structure de bande des cristaux monoatomiques correspondants est très similaire. En particulier les bandes de valence s et p sont situées dans la même gamme d'énergie et ont des allures semblables pour les deux structures monoatomiques. De plus les atomes étant légers la bande de type $2s$ (des structures monoatomiques) disperse fortement (et se couple avec l'état p) et monte assez haut en énergie si bien que dans l'alliage les états de Bloch de symétrie Γ_1 (type s) qui sont "repliés" au centre de la PZB de $L1_2$ ont des énergies assez fortes et un faible coefficient d'excitation. Finalement il ne reste que l'état de Bloch qui était déjà au centre de la PZB du CFC qui garde un coefficient d'excitation significatif, et s'interprète aisément en terme d'OPW : cet état de

valence n'est autre que l'OPW $|0\rangle$. Par conséquent tous les états de Bloch s'expriment uniquement à partir des grandeurs atomiques : fonctions de coeur et énergie de coeur.

Lorsque l'alliage $L1_2 A_3B$ possède un atome lourd la situation se complique notablement, car les structures de bande des deux structures CFC monoatomiques pur A et pur B deviennent assez différentes. En particulier pour les atomes lourds l'état $2s$ a tendance à se localiser fortement et son énergie plonge ainsi que l'état p qui passe progressivement en dessous de l'état $2s$. Ce phénomène peut s'interpréter assez facilement en terme de pseudo-potentiel. En effet on avait déjà mentionné le fait que la base OPW n'est pas du tout adaptée pour traiter les états qui n'ont pas la même symétrie sphérique que les états s car deux états de symétrie différente ne se "voient" pas, du fait de la règle de sélection. Ceci a pour conséquence que l'état $1p$ va se localiser et plonger en énergie plus vite que l'état $2s$ qui "voit" l'état de coeur $1s$. Ce nouveau "scénario" de structure de bande est très bien illustré sur les figures 2.10 : la structure de bande du cuivre est très proche de celle du Nickel, celle du Palladium montre comment la bande $2s$ plonge en énergie ainsi que la bande p qui se trouve pratiquement au même niveau que la bande $2s$ mais n'est pas encore passée au dessous. Par contre pour l'Or la bande p se trouve au dessous de la bande $2s$ et les deux bandes n'interagissent pratiquement plus, on reconnaît très bien les formes caractéristiques des bandes liaisons fortes pures p et pures s .

Les structures de bande des structures monoatomiques CFC Cu , Pd et Au sont assez différentes et on comprend que le comportement de l'Hamiltonien des alliages Cu_3Pd et Cu_3Au va être plus complexe que celui des alliages légers. L'état $2s$ des atomes lourds se localise fortement et plonge en énergie, si cet état devient très localisé il ne va pas se coupler aux autres états de l'atome léger et va rester "intact" dans l'alliage. C'est effectivement ce qui se passe pour les alliages Cu_3Pd et Cu_3Au . Les figures 2.15 et 2.18 montrent bien que le premier état de valence $|\alpha_1\rangle$ (de plus basse énergie) est fortement localisé sur les atomes lourds et ressemble effectivement à une fonction $2s$, la localisation de l'état $2s$ dans le cas du Palladium n'étant pas parfaite il se couple avec des états du Cuivre ce qui donne une petite composante sur les colonnes de cuivre. La situation est donc assez différente du cas des alliages légers où l'unique état de valence de poids significatif est un état de Bloch "mixte" qui possède des composantes sur toutes les colonnes pouvant s'analyser comme une onde plane orthogonalisée aux états de coeur $|0\rangle$. Cet état de valence est "équitable" et traite de façon indifférenciée les différentes colonnes atomiques. Par contre dans les alliages possédant un atome lourd le premier état de valence se dissymétrise en faveur de l'atome lourd, cet état de Bloch ne peut donc plus du tout s'analyser comme l'OPW $|0\rangle$. On ne peut évidemment pas "en rester là". Il faut nécessairement qu'il y ait au moins un autre état de Bloch qui prennent en compte les atomes légers. La densité spectrale $n_0(\varepsilon)$ de Cu_3Pd et Cu_3Au (figures 2.11) nous montre qu'il

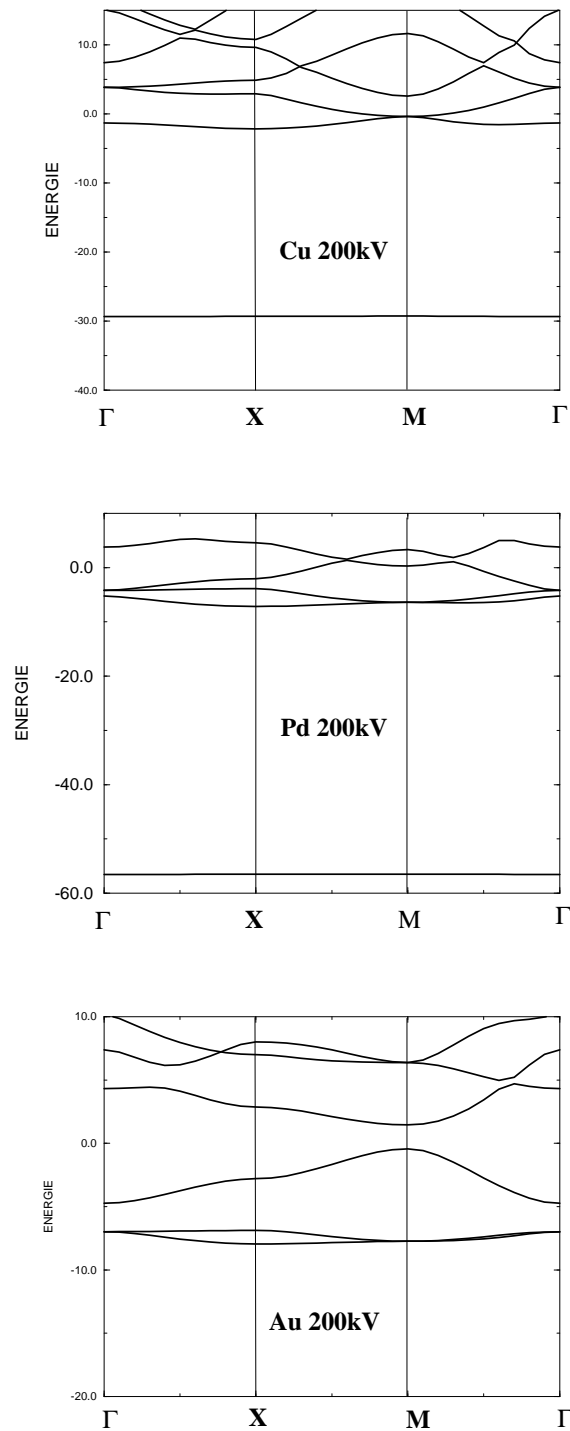


FIG. 2.10 – Structure de bande de Cu, Pd, Au [001] à 200kV. La bande de l'état de coeur de l'or n'a pas été représentée car elle se situe à une énergie très basse (-100\AA^{-2}).

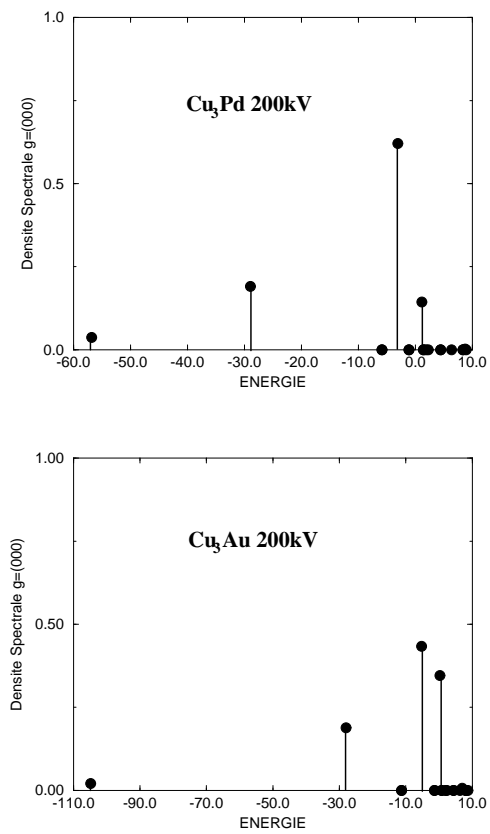
existe effectivement un deuxième état de valence $|\alpha_2\rangle$ d'énergie supérieure au premier état $2s$. La représentation graphique de la fonction de Bloch dans l'espace réel de cet état (figure 2.16 et 2.19) montre qu'il possède des composantes sur les colonnes de l'atome léger, mais aussi sur les colonnes de l'atome lourd, c'est une fonction fortement hybridée dont l'analyse en terme de liaisons fortes est un peu hasardeuse.

Par contre on peut essayer de faire une analyse OPW de cet état de valence. Mais il n'est évidemment pas possible de traiter séparément les deux états de valence car ils interagissent fortement; cela n'est pas très visible pour le premier état qui semble être un état $2s$ "pur", mais devient très clair sur le deuxième état qui est mixte et possède une composante sur toutes les colonnes. Il faut donc traiter simultanément ces deux états dans une base OPW, le problème étant de savoir quel est le nombre minimum d'OPW nécessaires pour reproduire ces deux états de valence correctement. Pour répondre à cette question le plus simple est encore de faire un calcul OPW et de comparer le résultat avec un calcul complet dans la base d'ondes planes. Le calcul nous montre qu'il suffit d'inclure dans la base OPW en plus de $|0\rangle$, l'OPW $|(100)\rangle$ et ses symétriques ($|(\bar{1}00)\rangle$, $|(010)\rangle$, $|(0\bar{1}0)\rangle$). Sur les figures 2.12 et 2.13 les intensités transmise et diffractées par un calcul de Bloch complet et un calcul OPW avec seulement 5 OPW ont été représentées, l'accord est visiblement très bon pour Cu_3Pd et légèrement moins bon pour Cu_3Au car l'Or est très lourd et il apparaît dans l'Or pur un état Γ_1 au dessus de l'état $2s$; pour reproduire cet état dans l'Or pur il faut inclure les OPW $|(200)\rangle(4)$, par conséquent dans l'alliage si on veut reproduire ce état il faut prendre en compte toutes les OPW jusqu'à $|(200)\rangle$ (figure 2.14). Cependant jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 200\AA on peut estimer que l'accord est excellent, il suffit donc de considérer la base OPW avec les 5 vecteurs $|0\rangle$ et $|(100)\rangle(4)$, et si on prend en compte la symétrie on peut se contenter d'une base symétrisée à 2 éléments $|0\rangle$ et $|(100)\rangle_{sym} = |(100)\rangle + |(\bar{1}00)\rangle + |(010)\rangle + |(0\bar{1}0)\rangle$, c'est à dire qu'il suffit de résoudre un problème aux valeurs propres avec des matrices 2×2 que l'on peut même résoudre "à la main" avec un peu de courage. Mais de façon générale on sait que les deux états de valence $|\alpha_1\rangle$ et $|\alpha_2\rangle$ s'obtiennent comme combinaison linéaire des deux OPW $|0\rangle$ et $|(100)\rangle_{sym}$ avec des coefficients que l'on tire de la résolution du problème aux valeurs propres généralisé (se reporter au paragraphe sur la méthode OPW). La résolution de ce problème est plus simple informatiquement, les résultats du calcul ne semblent pas pouvoir être analysés très simplement. Pour l'alliage Cu_3Pd on trouve numériquement que l'état de Bloch $|\alpha_1\rangle$ se décompose sous la forme

$$|\alpha_1\rangle = 1.028|0\rangle + 0.23|(100)\rangle_{sym}$$

et $|\alpha_2\rangle$ se décompose sous la forme

$$|\alpha_2\rangle = 0.49|0\rangle - 0.56|(100)\rangle_{sym}$$

FIG. 2.11 – Densité spectrale $n_0(\epsilon)$ de Cu_3Pd et Cu_3Au [001] à 200kV.

On peut effectuer le même calcul pour Cu_3Au , mais il est difficile de tirer des conclusions générales quant aux coefficients des états de Bloch $|\alpha_1\rangle$, $|\alpha_2\rangle$ sur les OPW. En revanche on a toujours une relation de normalisation reliant les états de Bloch qui s'écrit de façon générale dans le cas de l'alliage A_3B :

$$\sum_i |c_i\rangle\langle c_i| + |\alpha_1\rangle\langle\alpha_1| + |\alpha_2\rangle\langle\alpha_2| = 1$$

Soit en projetant sur l'onde plane incidente $|0\rangle$:

$$C_1(0)|\alpha_1\rangle + C_2(0)|\alpha_2\rangle = (1 - P_c)|0\rangle = |0\rangle$$

Ce qui signifie, en d'autres termes, que la somme des états de valence (pondérés par leurs coefficients d'excitation respectifs) est toujours égale à l'OPW $|0\rangle$. On vérifie ce résultat sur l'exemple précédent de Cu_3Pd , le calcul montre que les coefficients d'excitation respectifs des états de valence $|\alpha_1\rangle$, $|\alpha_2\rangle$ sont égaux à $C_1(0) = 0.788$, $C_2(0) = 0.379$, si bien que l'on a $C_1(0)|\alpha_1\rangle + C_2(0)|\alpha_2\rangle = |0\rangle$ (voir la figure 2.17). De manière générale la relation de normalisation permet d'affirmer que la somme des états de valence est toujours égale à l'OPW $|0\rangle$ mais elle ne permet bien sûr pas de déterminer les différentes composantes de ces états de valence sur chaque OPW, pour cela il faut résoudre l'équation aux valeurs propres.

Contrairement au cas des alliages légers où tous les calculs peuvent être menés explicitement jusqu'au bout sans aucune difficulté, car l'influence de l'environnement local des colonnes est négligeable, dans le cas des alliages possédant au moins un atome lourd la situation se complique sérieusement. L'environnement local va jouer un rôle important, et il semble assez difficile de tirer des conclusions générales simples. La situation n'est cependant pas "désespérée" puisque il est possible d'obtenir une très bonne description des phénomènes avec un nombre très restreint d'OPW.

Il est clair que dans ces conditions le comportement de l'Hamiltonien des alliages Pd_3Cu et Au_3Cu va être sensiblement différent de celui des alliages Cu_3Pd et Cu_3Au car l'environnement de chaque colonne est fortement modifié. Les états de coeur ne sont pas modifiés par ce changement d'environnement mais le comportement des états de valence est difficilement prévisible par des arguments simples, il est nécessaire de "passer" par la résolution du problème aux valeurs propres. Le calcul montre que 5 OPW sont suffisantes pour reproduire correctement le vecteur d'état sur une épaisseur de quelques centaines d'Angström.

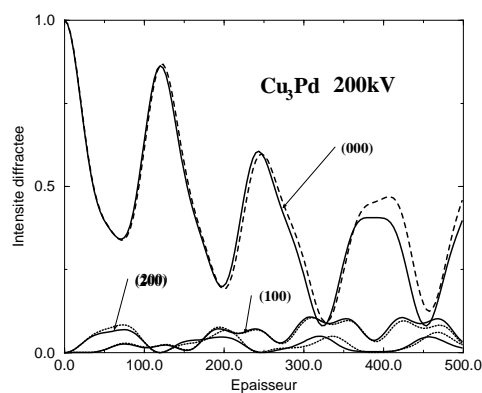


FIG. 2.12 – Evolution des faisceaux diffractés avec l'épaisseur $z(\text{\AA})$ pour Cu_3Pd [001] à 200kV. Les courbes en traits pleins correspondent à un calcul de Bloch avec 550 ondes planes, les courbes en traits pointillés correspondent à un calcul avec 5 OPW (ie. (000), (100)[4]).

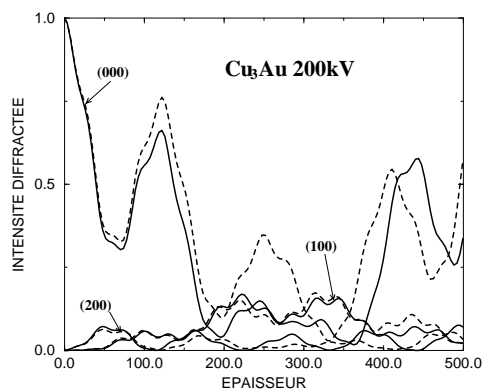


FIG. 2.13 – Evolution des faisceaux diffractés avec l'épaisseur $z(\text{\AA})$ pour Cu_3Au [001] à 200kV. Les courbes en traits pleins correspondent à un calcul de Bloch avec 900 ondes planes, les courbes en traits pointillés correspondent à un calcul avec 5 OPW (ie. (000), (100)[4]).

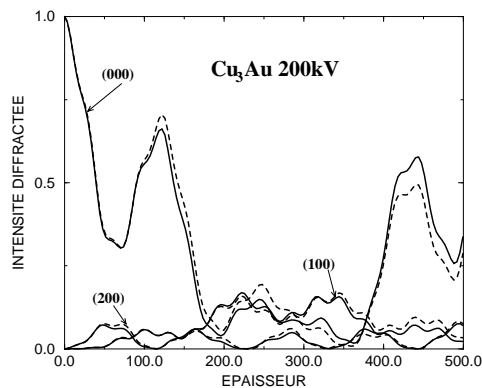


FIG. 2.14 – Evolution des faisceaux diffractés avec l'épaisseur $z(\text{\AA})$ pour Cu_3Au [001] à 200kV. Les courbes en traits pleins correspondent à un calcul de Bloch avec 900 ondes planes, les courbes en traits pointillés correspondent à un calcul avec 13 OPW (ie. (000), (100)[4], (110)[4], (200)[4]).

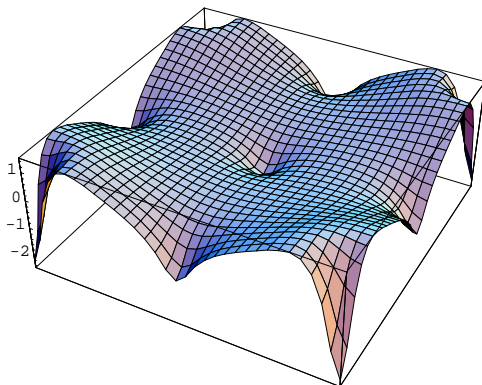


FIG. 2.15 – Première fonction de Bloch de valence $C_1(0)\varphi_1(\vec{\rho})$ de Cu_3Pd représentée sur une maille projetée $[0, a] \times [0, a]$.

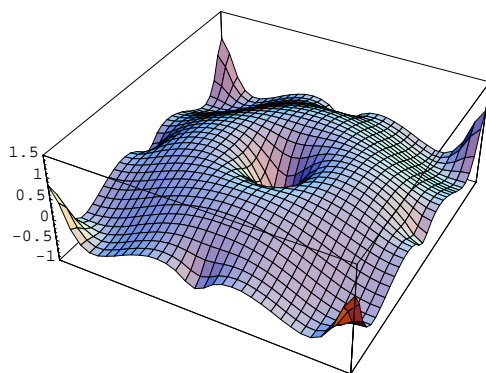


FIG. 2.16 – Deuxième fonction de Bloch de valence $C_2(0)\varphi_2(\vec{\rho})$ de Cu_3Pd représentée sur une maille projetée $[0, a] \times [0, a]$.

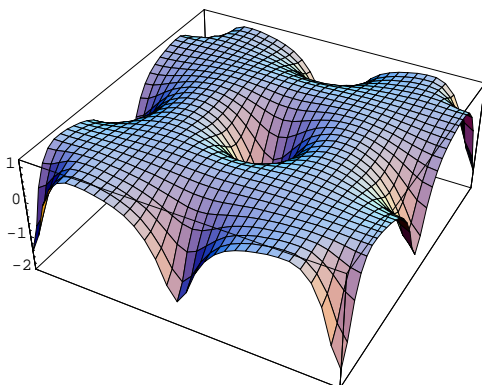


FIG. 2.17 – Somme de deux fonctions de Bloch de valence $C_1(0)\varphi_1(\vec{\rho}) + C_2(0)\varphi_2(\vec{\rho})$ de Cu_3Pd représentée sur une maille projetée $[0, a] \times [0, a]$. On vérifie bien que la somme pondérée des états de valence est égale à l'OPW $|0\rangle$.

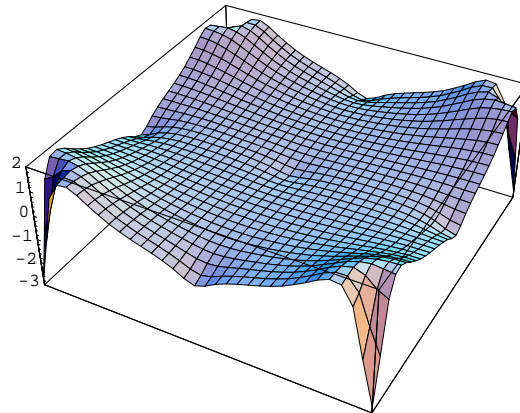


FIG. 2.18 – Première fonction de Bloch de valence $C_1(0)\varphi_1(\vec{\rho})$ de Cu_3Au représentée sur une maille projetée $[0, a] \times [0, a]$.

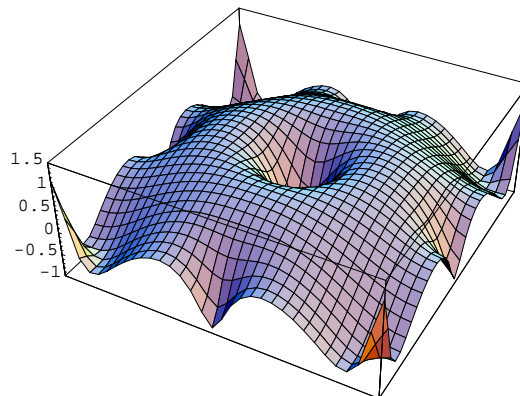


FIG. 2.19 – Deuxième fonction de Bloch de valence $C_2(0)\varphi_2(\vec{\rho})$ de Cu_3Au représentée sur une maille projetée $[0, a] \times [0, a]$.

2.4 Diffraction et Images

On a vu au premier chapitre que le vecteur d'état $|\Psi_z\rangle$ s'écrit dans la base de Bloch :

$$|\Psi_z\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) e^{-i\gamma_{\alpha}z} |\alpha\rangle$$

Dans cette somme sur les états de Bloch on peut isoler un terme correspondant aux états de coeur $|c_i\rangle$, d'énergie $\varepsilon_{1s,i}$ ne dépendant que de la nature chimique de l'atome sur le site i . Le vecteur d'état peut donc se décomposer sous la forme :

$$|\Psi_z\rangle = \sum_i C_{1s,i}(0) e^{-i\gamma_{1s,i}z} |c_i\rangle + \sum_{\alpha_{val}} C_{\alpha}^{val}(0) e^{-i\gamma_{\alpha_{val}}z} |\alpha_{val}\rangle \quad (2.3)$$

$C_{1s,i}(0)$ étant le coefficient d'excitation de l'état de coeur $|c_i\rangle$.

2.4.1 Diffraction

On peut "lire" l'équation 2.3 dans l'espace réciproque, on obtient l'expression pour l'amplitude diffractée :

$$\Psi(\vec{g}, z) = \sum_i C_{1s,i}(0) C_{1s,i}(\vec{g}) e^{-i\gamma_{1s,i}z} + \sum_{\alpha_{val}} C_{\alpha}^{val}(0) C_{\alpha}^{val}(\vec{g}) e^{-i\gamma_{\alpha_{val}}z} \quad (2.4)$$

Les coefficients de Fourier de chaque état $|c_i\rangle$ étant donnés par la formule (2.1), on obtient donc pour l'amplitude diffractée.

$$\Psi(\vec{g}, z) = Z_A(\vec{g}) S_A(\vec{g}) e^{-i\gamma_{1s,A}z} + Z_B(\vec{g}) S_B(\vec{g}) e^{-i\gamma_{1s,B}z} + \sum_{\alpha_{val}} Z_{\alpha}^{val}(\vec{g}) e^{-i\gamma_{\alpha_{val}}z}$$

$$\text{avec} \quad S_A(\vec{g}) = \frac{1}{n_{at}} \sum_{i \in A} e^{-i\vec{g} \cdot \vec{\tau}_i} \quad ; \quad S_B(\vec{g}) = \frac{1}{n_{at}} \sum_{i \in B} e^{-i\vec{g} \cdot \vec{\tau}_i}$$

où l'on a posé pour des raisons de commodité :

$$\begin{cases} Z_A(\vec{g}) = f_A(\vec{g}) f_A(0) \\ Z_B(\vec{g}) = f_B(\vec{g}) f_B(0) \\ Z_{\alpha_{val}}(\vec{g}) = C_{\alpha_{val}}(0) C_{\alpha_{val}}(\vec{g}) \end{cases}$$

Le calcul de l'intensité diffractée peut se déduire de la formule précédente mais il est "instructif" de partir de l'expression générale obtenue au premier chapitre :

$$I(\vec{g}, z) = \delta_{\vec{g},0} - 2 \sum_{\alpha < \beta} C_{\alpha}(0) C_{\alpha}(\vec{g}) C_{\beta}(0) C_{\beta}(\vec{g}) [1 - \cos(\gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta})z]$$

Cette formule montre que les intensités transmises et diffractées sont formées d'une somme de termes périodiques de périodes $P_{\alpha,\beta} = 2\pi/|\gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta}|$ reliées aux différences énergétiques entre les états de Bloch. Tous les états de coeur associés à une même espèce chimique étant dégénérés ils ne vont pas se coupler, seuls vont apparaître dans la somme les termes de couplage (voir aussi le schéma 2.20) :

- Entre les états de coeur des espèces chimiques différentes de période associée $P_{1sA,1sB} = 2\pi/|\gamma_{1s,A} - \gamma_{1s,B}|$
- Entre les états de coeur et les états de valence de période associée $P_{1si,\alpha_{val}} = 2\pi/|\gamma_{1s,i} - \gamma_{\alpha_{val}}|$
- Et finalement entre les différents états de valence de période associée $P_{\alpha_{val},\beta_{val}} = 2\pi/|\gamma_{\alpha_{val}} - \gamma_{\beta_{val}}|$

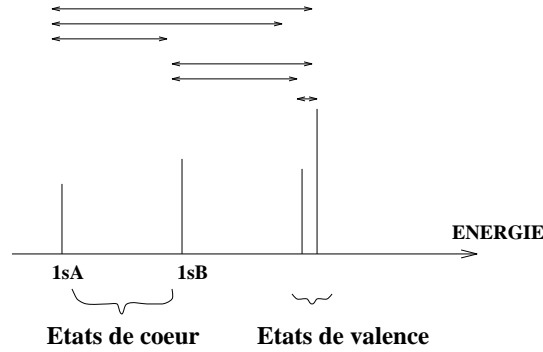


FIG. 2.20 – Représentation schématique de la densité spectrale $n_0(\epsilon)$ et des couplages entre les différents états de Bloch

◇ Les termes de coeur associés à une même espèce chimique peuvent être regroupés, tout calcul fait l'intensité diffractée s'écrit :

$$\begin{aligned}
 I(\vec{g},z) = \delta_{\vec{g},0} & - 2 \left[\begin{aligned}
 & Z_A(\vec{g})Z_B(\vec{g})S_A(\vec{g})S_B(\vec{g})[1 - \cos(\gamma_{1s,A} - \gamma_{1s,B})z] \\
 & + Z_A(\vec{g})S_A(\vec{g})\sum_{\alpha_{val}} Z_{\alpha_{val}}(\vec{g})[1 - \cos(\gamma_{1s,A} - \gamma_{\alpha_{val}})z] \\
 & + Z_B(\vec{g})S_B(\vec{g})\sum_{\alpha_{val}} Z_{\alpha_{val}}(\vec{g})[1 - \cos(\gamma_{1s,B} - \gamma_{\alpha_{val}})z] \\
 & + \sum_{\alpha_{val} < \beta_{val}} Z_{\alpha_{val}}(\vec{g})Z_{\beta_{val}}(\vec{g})[1 - \cos(\gamma_{\alpha_{val}} - \gamma_{\beta_{val}})z]
 \end{aligned} \right] \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

La limite faible épaisseur : objet de phase faible

Intéressons-nous à la limite des faibles épaisseurs qui est très instructive sur le plan physique bien que peu utile dans la pratique.

Le vecteur d'état $|\Psi_z\rangle = \exp(-i\mathcal{H}z)|0\rangle$ peut être développé en z . On a au premier ordre en z $|\Psi_z\rangle \simeq (1 - i\mathcal{H}z)|0\rangle$, ce qui donne en diffraction :

$$\Psi(\vec{g}, z) = \langle \vec{g} | (1 - i\mathcal{H}z) | 0 \rangle = \delta_{\vec{g},0} - iz \langle \vec{g} | \frac{(-\Delta_{\vec{p}} + V)}{2k_i} | 0 \rangle = \delta_{\vec{g},0} - iz \frac{V(\vec{g})}{2k_i} \quad (2.6)$$

A la limite faible épaisseur les faisceaux diffractés sont proportionnels à la transformée de Fourier du potentiel. La quantité de matière étant faible on peut négliger les diffusions multiples ; il est alors logique que la diffraction soit directement proportionnelle au potentiel : on retrouve ainsi le résultat bien connu de la première approximation de Born.

Il n'est pas immédiat de faire le lien entre cette formule très simple et les formules générales obtenues pour la diffraction :

$$\Psi(\vec{g}, z) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}(\vec{g}) C_{\alpha}^*(0) e^{-i\gamma_{\alpha}z}$$

en développant au premier ordre par rapport à z $\Psi(\vec{g}, z)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{g}, z) &\simeq \sum_{\alpha} C_{\alpha}(\vec{g}) C_{\alpha}^*(0) (1 - i\gamma_{\alpha}z) \\ &\simeq \sum_{\alpha} C_{\alpha}(\vec{g}) C_{\alpha}^*(0) - iz \sum_{\alpha} C_{\alpha}(\vec{g}) C_{\alpha}^*(0) \gamma_{\alpha} \end{aligned}$$

le premier terme est égal à $\delta_{\vec{g},0}$ par orthonormalité des états de Bloch, le deuxième terme est égal à $-iz \langle \vec{g} | \mathcal{H} | 0 \rangle = -izV(\vec{g})$, car du fait de la décomposition de \mathcal{H} dans sa base propre $\mathcal{H} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \gamma_{\alpha} \langle \alpha|$. On retrouve donc l'approximation obtenue directement. L'utilisation de relations de ce type permet donc de faire le lien entre l'expression générale utilisant les états de Bloch et celle s'exprimant uniquement à partir du potentiel dans la limite des faibles épaisseurs.

L'expression (2.6) de l'amplitude diffractée $\Psi(\vec{g}, z)$ prend en outre une expression différente selon que \vec{g} est une réflexion de surstructure ou fondamentale, en effet on obtient pour les faisceaux diffractés :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{g}, z) &= -iz \frac{x_A V_A(\vec{g}) + x_B V_B(\vec{g})}{2k_i} \text{ si } \vec{g} \in RF \\ &= -iz S_A(\vec{g}) \frac{V_A(\vec{g}) - V_B(\vec{g})}{2k_i} \text{ si } \vec{g} \in RS \end{aligned}$$

On retrouve bien sûr le fait que si $V_A = V_B$ alors il n'y a pas de diffraction des réflexions de surstructure, et de manière générale à faible épaisseur l'intensité diffractée est toujours plus faible pour les réflexions de surstructures que pour les fondamentales. Mais ceci n'est valable qu'aux faibles épaisseurs pour lesquelles les diffusions multiples sont négligeables, en revanche rien n'empêche que l'intensité diffractée d'une réflexion de surstructure dépasse l'intensité diffractée d'une réflexion fondamentale à des épaisseurs plus grandes. C'est effectivement une situation extrêmement courante, comme nous allons le voir dans les exemples suivants.

Les alliages légers

On a vu que dans le cas des alliages légers seulement un état de valence $|\alpha_1\rangle$ possède un coefficient d'excitation significatif $C_1(0)$, et cet état de valence n'est autre que l'OPW $|0\rangle = (1 - P_c)|0\rangle$ (plus exactement on a $C_1(0)|\alpha_1\rangle = |0\rangle$) où $P_c = \sum_i |c_i\rangle\langle c_i|$ est le projecteur sur les états de coeur. Le vecteur d'état s'écrit donc d'une manière très simple uniquement en fonction des états de coeur :

$$|\Psi_z\rangle = |0\rangle + \sum_i C_{1s,i}(0)(e^{-i\gamma_{1s,i}z} - e^{-i\gamma_1 z})|c_i\rangle \quad (2.7)$$

Cette expression du vecteur d'état uniquement en fonction des états de coeur est à la base de l'approximation de la colonne atomique (que l'on a déjà évoquée au premier chapitre) que l'on développera en détail au chapitre suivant. L'énergie ε_1 de cet état s'exprime également en fonction des énergies de coeur et du potentiel moyen. On a en effet :

$$|C_1(0)|^2 \varepsilon_1 = x_A[V_A(0) - Z_A(0)\varepsilon_{1s,A}] + x_B[V_B(0) - Z_B(0)\varepsilon_{1s,B}] \quad (2.8)$$

avec $|C_1(0)|^2 = (1 - x_A Z_A(0) - x_B Z_B(0))$ d'où l'expression explicite de ε_1 et par la même de $\gamma_1 = \varepsilon_1/2k_z$. Les coefficients de Fourier de l'état de coeur $|c_i\rangle$ du site i sont donnés par la formule (2.1), l'amplitude diffractée prend donc une forme très "sympathique" puisqu'elle s'écrit uniquement à l'aide des grandeurs atomiques :

$$\Psi(\vec{g}, z) = \delta_{\vec{g},0} + Z_A(\vec{g})S_A(\vec{g})[e^{-i\gamma_{1s,A}z} - e^{-i\gamma_1 z}] + Z_B(\vec{g})S_B(\vec{g})[e^{-i\gamma_{1s,B}z} - e^{-i\gamma_1 z}] \quad (2.9)$$

Cette formule est "jolie" car elle fait apparaître un facteur de diffusion dynamique similaire à celui obtenu dans l'approximation cinématique où le facteur de diffusion n'est autre que la transformée de Fourier des potentiels atomiques. Ici on peut définir un facteur de forme dynamique dépendant de l'épaisseur z et s'exprimant non pas à l'aide de la transformée de Fourier du potentiel mais à l'aide de la transformée de Fourier des états de coeur $f_A(\vec{g})$. En posant pour le facteur de forme dynamique $\tilde{f}_i(\vec{g}, z) = Z_i(\vec{g})[\exp(-i\gamma_{1s,i}z) - \exp(-i\gamma_1 z)]$ on peut écrire l'amplitude diffractée sous la forme compacte suivante :

$$\Psi(\vec{g}, z) = \delta_{\vec{g},0} + S_A(\vec{g})\tilde{f}_A(\vec{g}, z) + S_B(\vec{g})\tilde{f}_B(\vec{g}, z)$$

Cette formulation est directement liée au fait que le vecteur d'état s'exprime comme une somme de fonctions atomiques localisées, car l'unique état de valence est le complémentaire des états de coeur.

Comme cela a été remarqué au paragraphe sur le potentiel cristallin, les facteurs de structure prennent des formes différentes selon que le vecteur \vec{g} est une réflexion de

surstructure ou fondamentale, en effet si $\vec{g} \in RS$ alors $S_A(\vec{g}) + S_B(\vec{g}) = 0$ et si $\vec{g} \in RF$, $S_A(\vec{g}) = x_A$ et $S_B(\vec{g}) = x_B$, par conséquent $\Psi(\vec{g}, z)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{g}, z) &= S_A(\vec{g})e^{-i\gamma_1 z} \left[Z_A(\vec{g})(e^{-i\gamma_A z} - 1) - Z_B(\vec{g})(e^{-i\gamma_B z} - 1) \right] \\ &\quad \text{si } \vec{g} \in RS \\ &= \delta_{\vec{g},0} + e^{-i\gamma_1 z} \left[x_A Z_A(\vec{g})(e^{-i\gamma_A z} - 1) + x_B Z_B(\vec{g})(e^{-i\gamma_B z} - 1) \right] \\ &\quad \text{si } \vec{g} \in RF \end{aligned} \tag{2.10}$$

où l'on a posé :

$$\gamma_{A(B)} = \gamma_{1s,A(B)} - \gamma_1$$

Attardons nous un peu sur la formule (2.10). Un des premiers résultats frappant est que l'intensité diffractée d'une surstructure est invariante par permutation des atomes, en effet si on permute les atomes A et B on s'aperçoit que $\Psi(\vec{g}, z)$ est transformé en $-\Psi(\vec{g}, z)$ et donc l'intensité est inchangée (du moins si on ne tient pas compte des différences de paramètre de maille entre les deux types d'alliage), ce résultat n'est valable que dans la limite de validité de l'approximation d'un seul état de valence. Les faisceaux fondamentaux s'écrivent sous la forme d'une somme de deux nombres complexes $x_A Z_A(\vec{g})[\exp(-i\gamma_A z) - 1] + x_B Z_B(\vec{g})[\exp(-i\gamma_B z) - 1]$ où l'on a posé $\gamma_A = \gamma_{1s,A} - \gamma_1$ et $\gamma_B = \gamma_{1s,B} - \gamma_1$. Le comportement de l'intensité diffractée va dépendre fortement des ordres de grandeur des coefficients $x_A Z_A(\vec{g})$ et $x_B Z_B(\vec{g})$, ces constantes étant reliées à la nature chimique des atomes et à leur concentration. Si l'un des coefficients "l'emporte" sur l'autre, par exemple $x_A Z_A(\vec{g})$, on pourra négliger le deuxième terme dans l'intensité, qui s'écrira alors approximativement $I(\vec{g}, z) \simeq 2(x_A Z_A(\vec{g}))^2 (1 - \cos \gamma_A z)$ c'est à dire que l'intensité devient périodique de période reliée au couplage entre l'état de coeur de l'atome A et l'état de valence, autrement dit tout se passe comme si les reflexions fondamentales ne voyaient pas l'atome B . Ce cas de figure peut se produire dans le cas où l'atome le plus lourd est minoritaire : en effet le coefficient $x_B Z_B(\vec{g})$ est le produit de la concentration x_B et du coefficient $Z_B(\vec{g})$ or ce coefficient diminue avec la force du potentiel (car les fonctions de coeur se localisent), et donc si l'atome B est le plus lourd et qu'en outre il est minoritaire, le coefficient $x_A Z_A(\vec{g})$ va être beaucoup plus grand que $x_B Z_B(\vec{g})$ et l'on sera dans le cas de figure décrit précédemment : nous avons illustré ce "scénario" sur la figure 2.22 pour l'alliage Al_3Ni dont la densité spectrale (figure 2.7) montre bien la prédominance du coefficient d'excitation de l'Aluminium sur celui du Nickel. Une période principale ressort nettement sur les intensités fondamentales il s'agit bien de celle engendrée par l'Aluminium ($P_{Al} = 4\pi k_z / |\varepsilon_{1s,Al} - \varepsilon_1| \simeq 300\text{\AA}$), on voit également une autre

période apparaît légèrement sur le faisceau transmis et le faisceau (200) (sans doute due au couplage entre l'état de coeur du Nickel et l'état de valence $P_{Ni} = 4\pi k_z / |\epsilon_{1s,Ni} - \epsilon_1|$). De plus on vérifie que le faisceau de surstructure est identique à celui obtenu dans l'alliage Ni_3Al (figure 2.21).

Pour l'alliage Ni_3Al la structure des faisceaux fondamentaux est un peu plus compliquée et d'autres périodes apparaissent. Dans ce cas les coefficients d'excitation de l'Aluminium et du Nickel sont du même ordre de grandeur comme le montre la densité spectrale (figure 2.6). Nous sommes donc dans une situation où toutes les périodes vont apparaître nettement dans l'intensité diffractée, c'est effectivement ce que l'on peut vérifier sur la figure 2.21. Plus précisément on sait que l'intensité va s'écrire comme une somme de 3 termes de périodes liées au couplage entre les deux états de coeur et l'état de valence : une est due au couplage entre les états de coeur de Ni et l'état de valence que l'on notera $P_{Ni} = 4\pi k_i / |\epsilon_{1s,Ni} - \epsilon_1| 110\text{Å}$, une autre est due au couplage entre les états de coeur de Al et l'état de valence que l'on notera $P_{Al} = 4\pi k_i / |\epsilon_{1s,Al} - \epsilon_1| \simeq 300\text{Å}$ et enfin une dernière due au couplage entre les états de coeur de Ni et de Al notée $P_{Ni,Al} = 4\pi k_i / |\epsilon_{1s,Ni} - \epsilon_{1s,Al}| = 174\text{Å}$. Il semblerait au vu de la figure 2.21 que les intensités fondamentales sont plutôt sensibles aux périodes engendrées par le couplage entre les états de coeur et l'état de valence (P_{Ni} et P_{Al}) tandis que les intensités de surstructure seraient plutôt sensibles à la période engendrée par le couplage entre les deux états de coeur ($P_{Ni,Al}$).

◇ *Le calcul de l'intensité diffractée est également très simple, l'application de la formule (2.5), avec un seul état de valence $c_1(0)|\alpha_1\rangle = (1-P_c)|0\rangle$ (il n'y a donc pas de terme de couplage entre les états de valence) nous donne :*

$$I(\vec{g}, z) = \delta_{\vec{g}, 0} - 2 \left\{ \begin{aligned} & Z_A(\vec{g}) Z_B(\vec{g}) S_A(\vec{g}) S_B^*(\vec{g}) [1 - \cos(\gamma_A - \gamma_B)z] \\ & + Z_A(\vec{g}) S_A(\vec{g}) [\delta_{\vec{g}, 0} - Z_A(\vec{g}) S_A^*(\vec{g}) - Z_B(\vec{g}) S_B^*(\vec{g})] [1 - \cos \gamma_A z] \\ & + Z_B(\vec{g}) S_B(\vec{g}) [\delta_{\vec{g}, 0} - Z_A(\vec{g}) S_A^*(\vec{g}) - Z_B(\vec{g}) S_B^*(\vec{g})] [1 - \cos \gamma_B z] \end{aligned} \right\}$$

L'intensité prend une forme différente selon que \vec{g} est une réflexion de surstructure ou fondamentale :

- *Pour un faisceau de surstructure on obtient :*

$$I(\vec{g}, z) = 2 |S_A(\vec{g})|^2 \left\{ \begin{aligned} & Z_A(\vec{g}) Z_B(\vec{g}) [1 - \cos(\gamma_A - \gamma_B)z] \\ & + [Z_B(\vec{g}) - Z_A(\vec{g})] [Z_B(\vec{g}) [1 - \cos \gamma_B z] - Z_A(\vec{g}) [1 - \cos \gamma_A z]] \end{aligned} \right\}$$

- Pour un faisceau fondamental on obtient :
 - le faisceau transmis est donné par :

$$I(0,z)=1-2 \left\{ x_A Z_A(0) x_B Z_B(0) [1-\cos(\gamma_A-\gamma_B)z] \right. \\ \left. [1-\bar{Z}(0)] \left[x_A Z_A(0) [1-\cos\gamma_A z] + x_B Z_B(0) [1-\cos\gamma_B z] \right] \right\}$$

- les faisceaux diffractés sont donnés par :

$$I(\vec{g},z)=2 \left\{ -x_A Z_A(\vec{g}) x_B Z_B(\vec{g}) [1-\cos(\gamma_A-\gamma_B)z] \right. \\ \left. + \bar{Z}(\vec{g}) \left[x_A Z_A(\vec{g}) [1-\cos\gamma_A z] + x_B Z_B(\vec{g}) [1-\cos\gamma_B z] \right] \right\}$$

avec par définition $\bar{Z}(\vec{g})=x_A Z_A(\vec{g})+x_B Z_B(\vec{g})$

L'intensité diffractée est un mélange de ces trois périodes et en principe il est difficile de déceler "visuellement" les périodes qui constituent une fonction quasi-périodique sauf évidemment lorsque les différentes périodes sont toutes proportionnelles à une même période élémentaire auquel cas la fonction est périodique (ce qui peut arriver dans certains cas exceptionnels) ou bien lorsque les périodes sont très différentes : une très longue et une très courte par exemple. Dans le cas général les périodes n'ont aucune raison d'être reliées entre elles simplement, par contre on s'aperçoit sur la figure 2.21 que le comportement des faisceaux fondamentaux ont des comportements très similaires : le faisceau (200) et le faisceau transmis varient en sens inverse l'un de l'autre (quand le faisceau transmis atteint un maximum le faisceau (200) est proche de zéro et lorsque le faisceau transmis est à un minimum le faisceau (200) est à un maximum) et semblent être sensibles aux mêmes périodes, tandis que les faisceaux de surstructure se comportent très différemment et ne semblent pas être sensibles aux mêmes périodes, là où le faisceau transmis est maximum et le faisceau (200) minimum, les faisceaux (100) et (110) prennent des valeurs importantes et dépassent le faisceau fondamental (200). Il semblerait que les réflexions fondamentales soient plutôt sensibles aux périodes P_{Ni} et P_{Al} entre les états de coeur et l'état de valence tandis que les réflexions de surstructure sont plutôt sensibles à la période P_{Ni-Al} . Pour se convaincre de ce comportement différent il suffit de "regarder" les formules explicites de l'intensité diffractée : l'expression de l'intensité des surstructures est très différente de celle des fondamentales de plus dans chacune des expressions les termes de période P_{Ni} , P_{Al} d'une part et le terme de période P_{Ni-Al} sont très différents.

Il est clair que le terme $\left[Z_B(\vec{g}) - Z_A(\vec{g}) \right] \left[Z_B(\vec{g}) [1 - \cos\gamma_B z] - Z_A(\vec{g}) [1 - \cos\gamma_A z] \right]$ va généralement être assez faible quand le contraste entre les deux atomes n'est pas trop grand (auquel cas $Z_A(\vec{g})$ et $Z_B(\vec{g})$ sont assez proches), car il fait apparaître des différences qui vont se compenser, c'est donc essentiellement la période $P_{A,B}$ qui va ressortir. Par

contre si les deux atomes sont très différents le plus léger a un coefficient d'excitation nettement supérieur à l'autre et la période de l'atome léger va ressortir si bien que l'on verra apparaître deux périodes sur l'intensité de surstructure comme cela est visible sur la figure représentant l'intensité diffractée de l'alliage Al_3Ni . De même dans l'expression de l'intensité diffractée fondamentale le premier terme $x_A Z_A(\vec{g}) x_B Z_B(\vec{g}) [1 - \cos(\gamma_{1s,A} - \gamma_{1s,B})z]$ est clairement plus faible que le deuxième et donc les deux périodes P_{Al} et P_{Ni} vont en général toujours être prédominantes, ce qui explique le comportement qualitatif décrit précédemment.

En général on a souvent tendance à considérer que l'intensité diffractée d'une réflexion de surstructure est toujours plus faible que celle d'une réflexion fondamentale, comme nous l'avons fait remarqué plus haut, ceci n'est vrai qu'aux faibles épaisseurs. La figure 2.21 illustre bien la remarque précédente : aux faibles épaisseurs l'intensité diffractée du faisceau (200) est supérieure à celle des faisceaux de surstructure (100) et (110), par contre il existe des plages d'épaisseur où les surstructures prédominent. Ceci peut se comprendre de façon un peu intuitive à partir de l'expression de l'amplitude diffractée des fondamentales et des surstructures : on voit que l'amplitude des fondamentales s'écrit comme une somme de deux termes complexes qui ne peuvent jamais exactement s'annuler (sauf si les périodes P_A et P_B sont commensurables), et donc le minimum de l'intensité sera obtenu lorsque les deux termes seront presque opposés l'un de l'autre soit

$$x_A Z_A(\vec{g})(e^{-i\gamma_A z} - 1) + x_B Z_B(\vec{g})(e^{-i\gamma_B z} - 1) \simeq 0$$

Il est clair qu'alors dans ce cas l'intensité de surstructure qui s'écrit comme la différence de deux termes équivalents va prendre une valeur assez importante. C'est effectivement ce qui se passe comme le montre la figure 2.21. Ces résultats sont bien sûr un peu qualitatifs mais néanmoins assez fiables ².

Les alliages lourds

Le cas des alliages lourds est évidemment plus problématique et il n'est plus question d'obtenir des formules aussi simples que celles des alliages légers. Il faut prendre en compte l'existence de deux états de valence qui vont engendrer de nouvelles périodes et par conséquent compliquer notablement le comportement des intensités diffractées en fonction de l'épaisseur. Il faut considérer *a priori*, les périodes engendrées, par le couplage entre les états de coeur ($|1s,A\rangle$, $|1s,B\rangle$) et les deux états de valence ($|\alpha_1\rangle$ et $|\alpha_2\rangle$) : $P_{A(B),1(2)} = 4\pi k_i / |\epsilon_{1s,(A)} - \epsilon_{1(2)}|$, celles engendrées par le couplage entre les deux états

²Ces discussions illustrent bien le fait qu'il n'est jamais très simple de faire une somme de nombres complexes "àvec les mains".

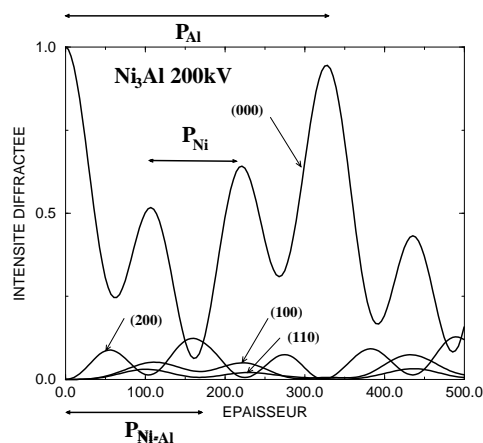


FIG. 2.21 – Intensités transmises et diffractées en fonction de l'épaisseur pour Ni_3Al [001] à 200kV. On a indiqué sur le graphique les différentes périodes P_{Ni} , P_{Al} et P_{Ni-Al} que l'on peut distinguer sur le comportement oscillatoire des courbes.

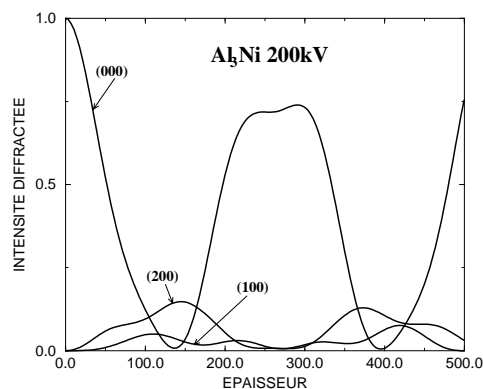


FIG. 2.22 – Intensités transmises et diffractées en fonction de l'épaisseur pour Al_3Ni [001] à 200kV (afin de pouvoir comparer cette courbe avec celle de Ni_3Al nous avons pris le même paramètre de maille pour les deux alliages soit $a=3.57\text{\AA}$). On peut distinguer nettement la période principale P_{Al} .

de coeur P_{A-B} et finalement celles engendrées par le couplage entre les deux états de valence P_{1-2} . Mais il faut aussi tenir compte du fait que les deux états de valence se trouvent dans une gamme d'énergie assez étroite près du zéro d'énergie si bien que les périodes engendrées par le couplage entre les états de coeur et les états de valence sont très proches et ne pourront pas être distinguées sur le comportement des intensités diffractées et transmises. Par contre le couplage entre les deux états de valence engendre une très longue période P_{1-2} . L'étude de l'intensité diffractée sur l'exemple des alliages Cu_3Pd et Cu_3Au (figures 2.23 et 2.24) montre que l'on arrive toujours à "déceler" les différentes périodes sur le comportement des différents faisceaux. On voit clairement les périodes P_{Cu} et P_{1-2} mais les périodes engendrées par le couplage entre l'état de coeur de l'atome lourd et les états de valence ne sont pas très visibles, sauf sur le faisceau de surstructure qui a un comportement assez "perturbé". On remarque également que les intensités diffractées fondamentales réagissent en sens inverse du faisceau transmis tandis que le faisceau de surstructure a un comportement plus "indépendant". Comme nous l'avons déjà remarqué pour les alliages légers, les faisceaux de surstructure prennent des valeurs qui sont parfois supérieures à celles des réflexions fondamentales.

Toutes ces propriétés qualitatives peuvent s'interpréter assez simplement à partir de la densité spectrale $n_0(\epsilon)$ (figure 2.11). Le coefficient d'excitation de l'état $|1, s\rangle$ de l'atome lourd est très faible du fait de sa très forte localisation, elle est d'autant plus faible que l'atome lourd est minoritaire, par conséquent cet état ne va quasiment pas intervenir dans la formation du vecteur d'état, ce qui explique que la très courte période due au couplage de cet état avec les états de valence est presque "invisible" sur le comportement des faisceaux. Par contre l'état $|1s\rangle$ de l'atome léger a un coefficient d'excitation important et son couplage avec les deux états de valence $|\alpha_1\rangle$ et $|\alpha_2\rangle$ va donner naissance à des oscillations nettement visibles, et puisque les énergies ϵ_1 et ϵ_2 sont assez proches ($\epsilon_1 = -3\text{\AA}^{-2}$, $\epsilon_2 = 1.1\text{\AA}^{-2}$ pour Cu_3Pd et $\epsilon_1 = -5.2\text{\AA}^{-2}$, $\epsilon_2 = 0.3\text{\AA}^{-2}$ pour Cu_3Au alors que $\epsilon_{1s,Cu} = -28\text{\AA}^{-2}$) les deux périodes ne pourront pas être distinguées, on ne verra qu'une période $P_{Cu} \simeq 110\text{\AA}$. Par contre les deux états de valence ayant des coefficients d'excitation très importants la période associée à leur couplage va toujours être fortement visible, c'est une très longue période ($P_{1-2} \simeq 760\text{\AA}$ pour Cu_3Pd et $P_{1-2} \simeq 570\text{\AA}$ pour Cu_3Au) qui va moduler toutes les périodes.

Il est intéressant de noter que dans cette discussion l'état de coeur de l'atome lourd n'intervient absolument pas (on voit apparaître sur certains faisceaux des petites oscillations dues à cet état de coeur mais elles sont tout à fait négligeables) si bien que tout se

passé comme si cet état était inexistant. En revanche on a vu que l'état de valence de plus basse énergie est quasiment un état localisé $2s$ de l'atome lourd³, si bien que tout se passe comme si le vecteur d'état s'exprimait uniquement en fonction de l'état de coeur $|1s\rangle$ de l'atome lourd, l'état de coeur $|2s\rangle$ de l'atome lourd et l'état de valence mixte va pouvoir s'interpréter comme une onde plane orthogonalisée $|0\rangle$ aux états de coeur $1s$ et $2s$. Ce résultat est un peu qualitatif car l'état $2s$ n'est pas suffisamment localisé (en particulier pour le Palladium) et se couple avec l'état de valence $|\alpha_2\rangle$, mais cela permet d'avoir une idée intuitive du comportement de la diffraction dans le cas des alliages lourds (où l'atome lourd est minoritaire). En fait on obtient une description très similaire à celle des alliages légers sauf qu'ici l'état de coeur $2s$ de l'atome lourd a remplacé son état de coeur $1s$, l'énergie de cet état de coeur $2s$ est très peu profonde comme si on avait affaire à l'état $1s$ d'un atome très léger. Il est assez instructif de faire une simulation d'un alliage fictif avec un atome très léger, considérons par exemple l'alliage fictif Cu_3Li on voit sur la figure 2.25 que le comportement des intensités en fonction de l'épaisseur est étonnamment similaire au cas d'un alliage comme Cu_3Pd . Cette analogie est intéressante même si il est difficile de faire des prévisions quantitatives précises. La difficulté provient du fait que l'on se situe dans une zone intermédiaire : l'état $2s$ ne peut être considéré ni comme un état parfaitement localisé ni comme un état de valence totalement délocalisé.

La difficulté s'accroîtra encore plus dans le cas où l'atome lourd est majoritaire car les interactions entre les états $2s$ vont encore être plus importantes et l'état de valence $|\alpha_1\rangle$ pourra encore moins être considéré comme un état localisé.

2.4.2 Image

La fonction d'onde dans l'espace réel peut s'écrire en séparant les états de coeur et les états de valence (formule 2.3) :

$$\psi(\vec{\rho}, z) = \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \Psi_z \rangle = \sum_i C_{1s,i}(0) \phi_{1s,i}(\vec{\rho}) e^{-i\gamma_{1s,i}z} + \sum_{\alpha_{val}} C_{\alpha}^{val*}(0) \phi_{\alpha}^{val}(\vec{\rho}) e^{-i\gamma_{\alpha_{val}}z} \quad (2.11)$$

avec :

$$\begin{aligned} \phi_{1s,i}(\vec{\rho}) &= \sqrt{\omega_s} \sum_{\vec{n}} \psi_{1s,i}(\vec{\rho} - \vec{\tau}_i - \vec{n}) \\ \phi_{\alpha}^{val}(\vec{\rho}) &= \sqrt{\Omega_s} \langle \vec{\rho} | \alpha_{val} \rangle \end{aligned}$$

³Cet état $2s$ peut être déterminé à partir d'un calcul sur une colonne atomique (pour les atomes suffisamment lourds) mais il est moins localisé que l'état $1s$ et s'étend sur les colonnes environnantes ce qui provoque une dispersion de la bande d'énergie dans le cristal.

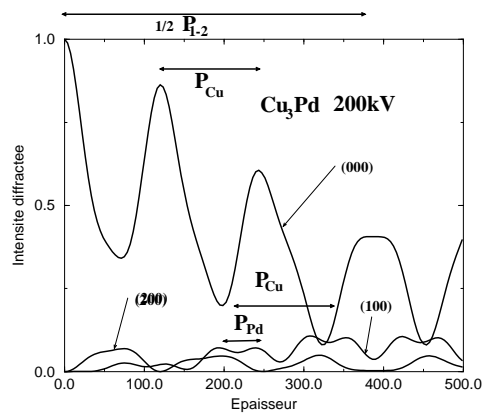


FIG. 2.23 – Intensités transmises et diffractées en fonction de l'épaisseur pour Cu_3Pd [001] à 200kV (nous avons pris un paramètre de maille de 3.7\AA).

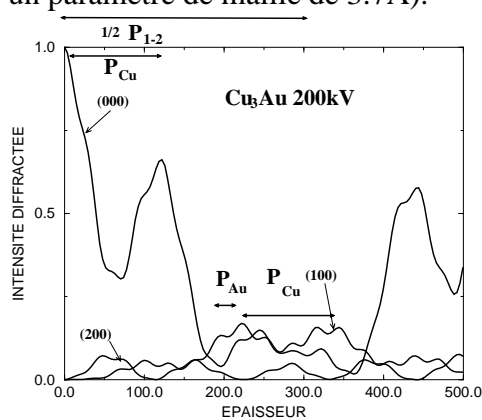


FIG. 2.24 – Intensités transmises et diffractées en fonction de l'épaisseur pour Cu_3Au [001] à 200kV (nous avons pris un paramètre de maille de 3.7\AA)

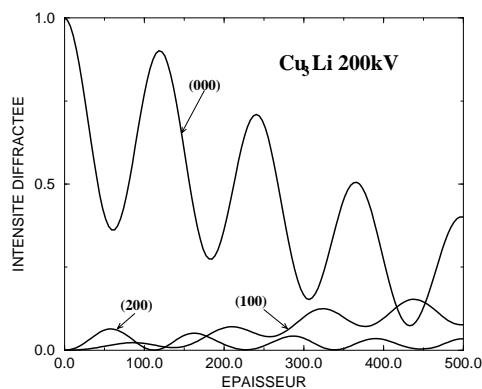


FIG. 2.25 – Intensités transmises et diffractées en fonction de l'épaisseur pour Cu_3Li [001] à 200kV (nous avons pris un paramètre de maille de 3.7\AA)

Le calcul de la densité électronique normalisée $I_N(\vec{\rho}, z) = I(\vec{\rho}, z)/I(\vec{\rho}, 0)$ où $I(\vec{\rho}, 0) = 1/\Omega_s$ peut être déduite de la formule précédente mais il est instructif de partir de la formule générale obtenue au premier chapitre :

$$I_N(\vec{\rho}, z) = 1 - 2 \sum_{\alpha > \beta} C_{\alpha}^*(0) C_{\beta}(0) \varphi_{\alpha}(\vec{\rho}) \varphi_{\beta}^*(\vec{\rho}) [1 - \cos(\gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta})z] \quad (2.12)$$

Cette formule montre que la densité électronique s'exprime uniquement à partir de produits des fonctions de Bloch entre elles. A chaque terme de couplage entre les fonctions de Bloch $\varphi_{\alpha}(\vec{\rho})$ et $\varphi_{\beta}(\vec{\rho})$ est associée une période $P_{\alpha-\beta} = 2\pi/|\gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta}|$ qui détermine la dépendance en épaisseur de la densité électronique. Remarquons que tous les états de coeur associés à une même espèce chimique sont dégénérés et ne vont donc pas se coupler. D'autre part deux états de Bloch fortement localisés sur des colonnes différentes ne se couplent pas entre eux car le produit des deux fonctions de Bloch est nul les deux fonctions ayant des supports disjoints. Ceci s'applique en particulier aux fonctions de coeur $1s$ qui ont des supports fortement localisés sur les colonnes atomiques, cela peut aussi se produire avec des fonctions de Bloch de type $2s$ pour les atomes lourds.

On peut séparer dans la formule précédente les états de coeur qui ne se couplent pas entre eux, des états de valence. La densité électronique peut alors se mettre sous la forme :

$$I_N(\vec{\rho}, z) = 1 - 2 \sum_{i, \alpha_{val}} C_{1s,i}(0) C_{\alpha_{val}}(0) \varphi_{1s,i}(\vec{\rho}) \varphi_{\alpha_{val}}(\vec{\rho}) [1 - \cos(\gamma_{\alpha_{val}} - \gamma_{1s,i})z] - 2 \sum_{\alpha_{val} > \beta_{val}} C_{\alpha}^{val*}(0) C_{\beta}^{val}(0) \varphi_{\alpha}^{val}(\vec{\rho}) \varphi_{\beta}^{val*}(\vec{\rho}) [1 - \cos(\gamma_{\alpha_{val}} - \gamma_{\beta_{val}})z] \quad (2.13)$$

Le deuxième terme de couplage entre les états de valence n'existe que s'il y a plusieurs états de valence, ce qui n'est pas toujours le cas, en particulier pour les alliages légers.

a) Alliages légers

Comme on l'a déjà vu, dans le cas des alliages légers, le vecteur d'état prend une forme très simple (2.7) car l'unique état de valence est l'onde plane orthogonalisée $|0\rangle$ ou plus exactement $C_1(0)|\alpha_1\rangle = (1 - P_c)|0\rangle$ ce qui donne pour l'état de valence dans l'espace réel $C_1(0)\varphi_1(\vec{\rho}) = 1 - \sum_i C_{1s,i}(0)\varphi_{1s,i}(\vec{\rho})$, d'où l'expression de la fonction d'onde :

$$\sqrt{\Omega_s} \Psi(\vec{\rho}, z) = e^{-i\gamma_1 z} \left[1 + \sum_i C_{1s,i}(0) \varphi_{1s,i}(\vec{\rho}) (e^{-i\gamma_i z} - 1) \right] \quad (2.14)$$

où l'on a posé :

$$\gamma_i = \gamma_{1s,i} - \gamma_1$$

Cette expression (2.14), qui est à la base de l'approximation de la colonne atomique que l'on développera au prochain chapitre, est très intéressante car elle nous montre que la fonction d'onde s'écrit comme une combinaison des fonctions de coeur $1s$ localisées sur chaque site, c'est à dire que la composante de la fonction d'onde sur la colonne atomique i s'exprime uniquement à partir de la fonction de coeur de la colonne i . Or les fonctions de coeur sont indépendantes de l'environnement local des colonnes donc la composante de la fonction d'onde sur la colonne i dépend uniquement de ce que l'électron a "vu" le long de la colonne i et ne dépend absolument pas des colonnes environnantes, ce résultat est à la base de la théorie de la canalisation que nous aborderons en détail dans le chapitre 3. D'autre part la dépendance en épaisseur de la fonction d'onde est donnée par le terme périodique $e^{-i\gamma_i z} - 1$ de période $P_i = 2\pi/\gamma_i$ qui ne dépend que de la nature chimique des atomes de la colonne i . En fait il existe une légère influence des colonnes environnantes qui apparaît dans l'énergie de l'état de valence γ_1 qui dépend de la concentration moyenne en atome A et B (relation 2.8). Tout se passe comme si l'électron canalisé le long de la colonne i "voyait" légèrement le milieu moyen environnant par l'intermédiaire de ce terme correctif γ_1 qui correspond à une sorte de zéro d'énergie du cristal, mais ce terme est toujours faible et le terme qui domine largement dans la période P_i est l'énergie de l'état de coeur si bien que l'on a $P_i \simeq 2\pi/|\gamma_{1s,i}|$.

La densité électronique normalisée $I_N(\vec{\rho}, z)$ est également d'une simplicité remarquable (on peut l'obtenir très simplement à partir de la formule (2.13) dans le cas où il n'y a qu'un seul état de valence $C_{1s,i}(0)|\alpha_1\rangle = (1 - P_c)|0\rangle$) car tous les produits de fonctions de coeur de sites différents disparaissent du fait de la forte localisation des ces fonctions, si bien que la densité électronique peut se décomposer comme une somme de fonctions indépendantes fortement localisées sur chaque site i :

$$I_N(\vec{\rho}, z) = 1 - 2 \sum_i C_{1s,i}(0) \phi_{1s,i}(\vec{\rho}) (1 - C_{1s,i}(0) \phi_{1s,i}(\vec{\rho})) [1 - \cos \gamma_i z] \quad (2.15)$$

Cette formule d'une extrême simplicité nous montre que la dépendance spatiale de la densité électronique sur la colonne i est donnée par le produit des fonctions $C_{1s,i}(0) \phi_{1s,i}(\vec{\rho})$ par $(C_{1s,i}(0) \phi_{1s,i}(\vec{\rho}) - 1)$ qui possède un maximum au centre de la colonne atomique et est entouré d'un petit anneau noir à peine visible (*cf.* le premier chapitre, paragraphe sur les images). La dépendance en épaisseur de la densité électronique de la colonne i est donnée par le terme périodique $[1 - \cos(\gamma_{1s,i} - \gamma_1)z]$ de période $P_i = 2\pi/(\gamma_{1s,i} - \gamma_1)$. Autrement dit le comportement de la densité électronique à l'aplomb d'une colonne i est totalement indépendant des colonnes environnantes, le contraste de la colonne i sera le meilleur aux épaisseurs z telles que $[1 - \cos(\gamma_{1s,i} - \gamma_1)z]$ est maximum (égal à deux) c'est à dire pour z égal à une demi période $z = P_i/2 + kP_i$ ($k \in \mathbb{N}$). Le contraste de la colonne i disparaît en revanche pour les épaisseurs égales à une période $z = kP_i$ ($k \in \mathbb{N}$).

Les période P_i sont généralement assez longues pour les atomes légers ($P_{Ni} \simeq 2\pi/|\gamma_{1s,Ni}| \simeq 110\text{\AA}$. $P_{Al} \simeq 2\pi/|\gamma_{1s,Al}| \simeq 310\text{\AA}$), et d'autant plus longues que les atomes sont légers. Les colonnes de Nickel apparaîtront comme des points très brillants aux épaisseurs $z \simeq P_{Ni}/2 \simeq 55\text{\AA}$, $z \simeq 3P_{Ni}/2 \simeq 160\text{\AA}$ tandis qu'aux épaisseurs $z \simeq P_{Ni} \simeq 120\text{\AA}$, $z \simeq 2P_{Ni} \simeq 220\text{\AA}$ les colonnes de Nickel vont disparaître. De même pour les colonnes d'Aluminium. Cependant dans ce cas la périodicité est beaucoup plus longue et il sera expérimentalement impossible de faire des images à des épaisseurs atteignant la première période si bien que les colonnes d'Aluminium seront toujours visibles avec un maximum d'intensité pour $z \simeq 150\text{\AA}$. La figure 2.26 illustre bien ce phénomène.

b) Alliages lourds

Dans le cas des alliages possédant un atome lourd la difficulté provient de l'existence de plusieurs états de valence proches du zéro d'énergie. Cependant l'état de valence d'énergie la plus basse est toujours essentiellement localisé sur l'atome lourd, c'est quasiment un état localisé de type $2s^4$. Les autres états sont mixtes et possèdent des composantes sur toutes les colonnes atomiques. En général il n'existe qu'un seul état mixte prépondérant : dans le cas où l'atome lourd est minoritaire il n'existe qu'un seul état mixte, si l'atome lourd est majoritaire il peut apparaître plusieurs états mixtes mais il en existe toujours un majoritaire, cet état peut être interprété comme étant l'onde plane orthogonale aux états de coeur $1s$ et $2s$ $|0\rangle$. L'existence de cet état quasi localisé $2s$ fait que les fonctions $1s$ de l'atome léger ne vont pas se coupler avec cette fonction localisée, si bien que le seul couplage possible de l'état $1s$ de l'atome léger se produit avec l'état de valence "mixte", la période associée étant assez longue ($P_{Cu} \simeq 110\text{\AA}$ dans Cu_3Au , $P_V \simeq 140\text{\AA}$ dans Pt_3V). Par contre l'atome lourd va être "visible" par l'intermédiaire de plusieurs couplages : un couplage entre son état $1s$ et son état $2s$, un couplage entre son état $1s$ et la fonction de valence, ces deux couplages étant associés à deux courtes périodes très proches l'une de l'autre ($P_{Au,1} \simeq 30 - 35\text{\AA}$ $P_{Pt,1} \simeq 30 - 35\text{\AA}$), et un couplage entre l'état $2s$ et l'état mixte qui est associé à une beaucoup plus longue période ($P_{Au,2} \simeq 570\text{\AA}$ $P_{Pt,2} \simeq 350\text{\AA}$).

Les colonnes d'atomes légers auront leur meilleur contraste aux épaisseurs égales aux demi périodes (par exemple $z = P_{Cu}/2 + kP_{Cu}$ pour Cu_3Au), et le plus mauvais contraste pour les épaisseurs égales à une période (par exemple $z = kP_{Cu}$ pour Cu_3Au). Les colonnes d'atomes lourds seront visibles par l'intermédiaire des 3 couplages décrits précédemment

⁴Si l'atome lourd est majoritaire il va apparaître trois états de Bloch formés à partir de l'état de coeur $2s$: deux de symétrie Γ_1 et un de symétrie Γ_3 , mais la faible dispersion en énergie fait que l'on ne distinguera pas ces différents états de Bloch, on ne verra que leur somme qui a une composante équivalente sur chaque colonne d'atomes lourds.

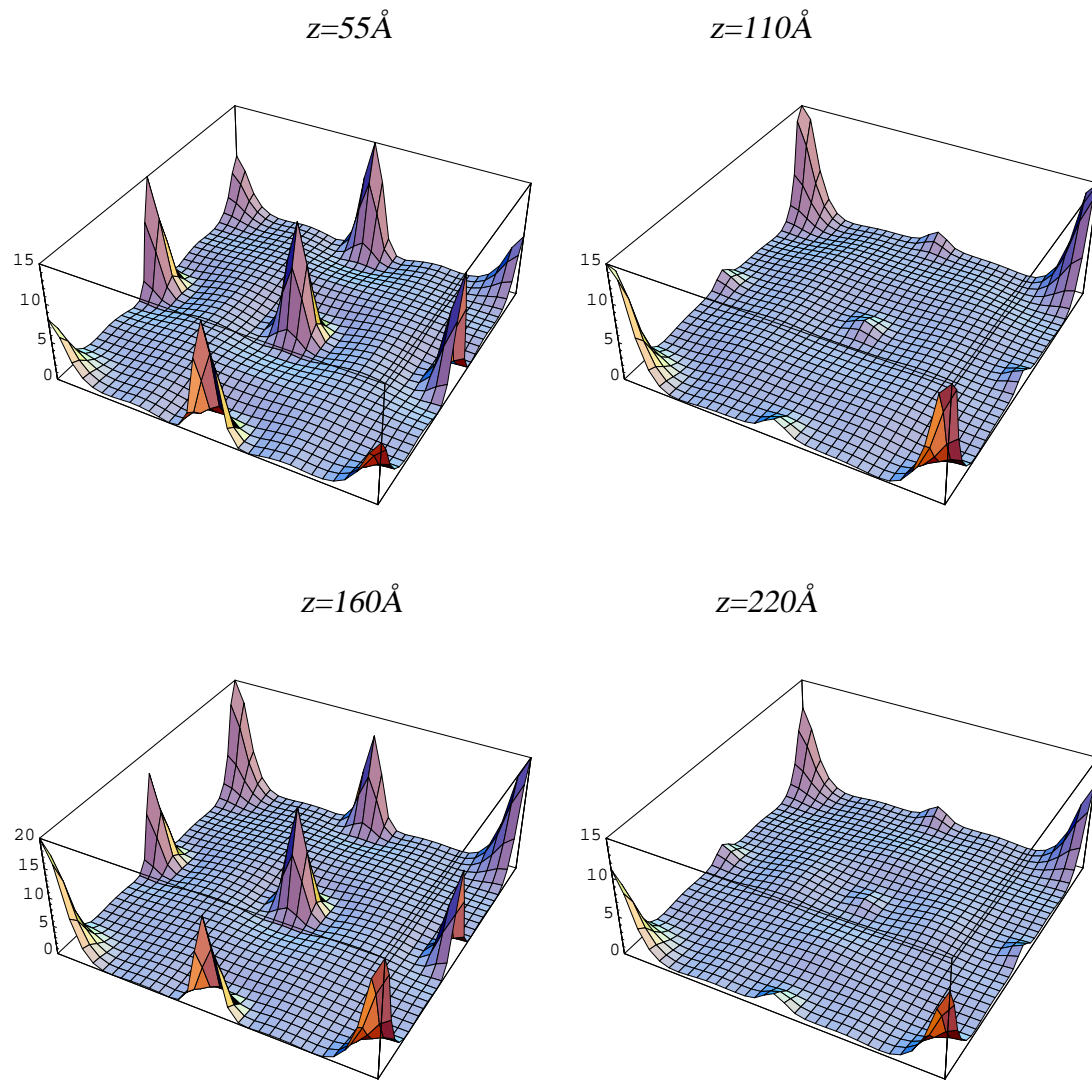


FIG. 2.26 – Images de la densité électronique $I_N(\vec{\rho}, z)$ de Ni_3Al [001] à 200kV, pour différentes épaisseurs correspondant successivement au meilleur contraste ($z = 55\text{Å}$ et $z = 160\text{Å}$) et au plus mauvais contraste ($z = 110\text{Å}$ et $z = 220\text{Å}$) des colonnes de Nickel. Les colonnes d'Aluminium sont en revanche toujours visibles avec cependant un contraste plus marqué à la demi période $z = 160\text{Å}$.

associés à des périodes bien distinctes, cependant les couplages faisant intervenir l'état de coeur $1s$ vont être assez faibles car l'état $1s$ de l'atome lourd a un très faible coefficient d'excitation. Par conséquent c'est le couplage entre l'état $2s$ et l'état mixte qui va donner la plus grande contribution à la formation de l'image des colonnes d'atomes lourds, mais il faut également prendre en compte le coefficient périodique $1 - \cos(\gamma_{2s} - \gamma_{mixte})z$ qui évolue très lentement car la période est longue, et aux faibles épaisseurs ce terme est très petit sur une plage d'épaisseur assez grande (jusqu'à environ 100\AA) si bien que ce sont les couplages avec la fonction de coeur $1s$ associé à une oscillation très courte qui prédominent sur cette plage d'épaisseur. Les faibles épaisseurs vont donc donner lieu à des images assez perturbées pour les colonnes d'atomes lourds qui vont apparaître ou disparaître pour des faibles variations d'épaisseur. Par contre au fur et à mesure que l'épaisseur augmente l'image va se stabiliser et le couplage entre l'état $2s$ et l'état mixte donne une contribution largement prédominante à l'image des colonnes d'atomes lourds, le produit de ces deux fonctions est d'ailleurs beaucoup plus étendu que les contributions habituelles des fonctions de coeur $1s$ qui sont très localisées. Ces phénomènes sont bien représentés sur les deux "scenarii" d'images en fonction de l'épaisseur pour Cu_3Au et Pt_3V à 200kV . On voit clairement que l'image est assez fluctuante aux faibles épaisseurs (du moins la composante sur les colonnes d'atomes lourds), tandis qu'elle se stabilise aux épaisseurs plus grandes (typiquement au delà de 100\AA).

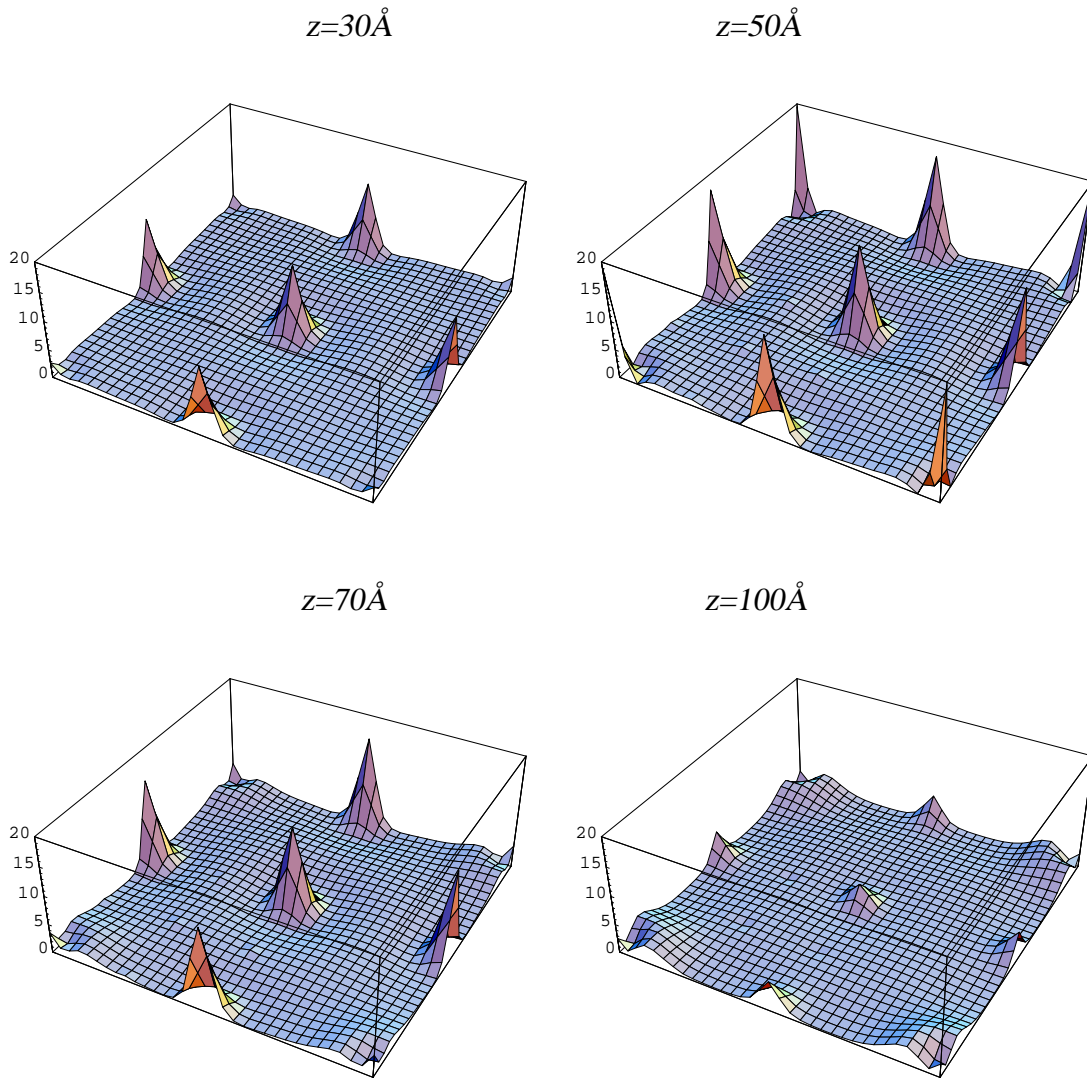


FIG. 2.27 – Images de la densité électronique $I_N(\vec{p}, z)$ de Cu_3Au [001] à 200kV, pour différentes épaisseurs. On remarque qu'aux faibles épaisseurs la densité électronique à l'aplomb des colonnes d'Or est très oscillante (pas de composante à 30\AA , forte composante à 50\AA , disparition à 70\AA etc..).

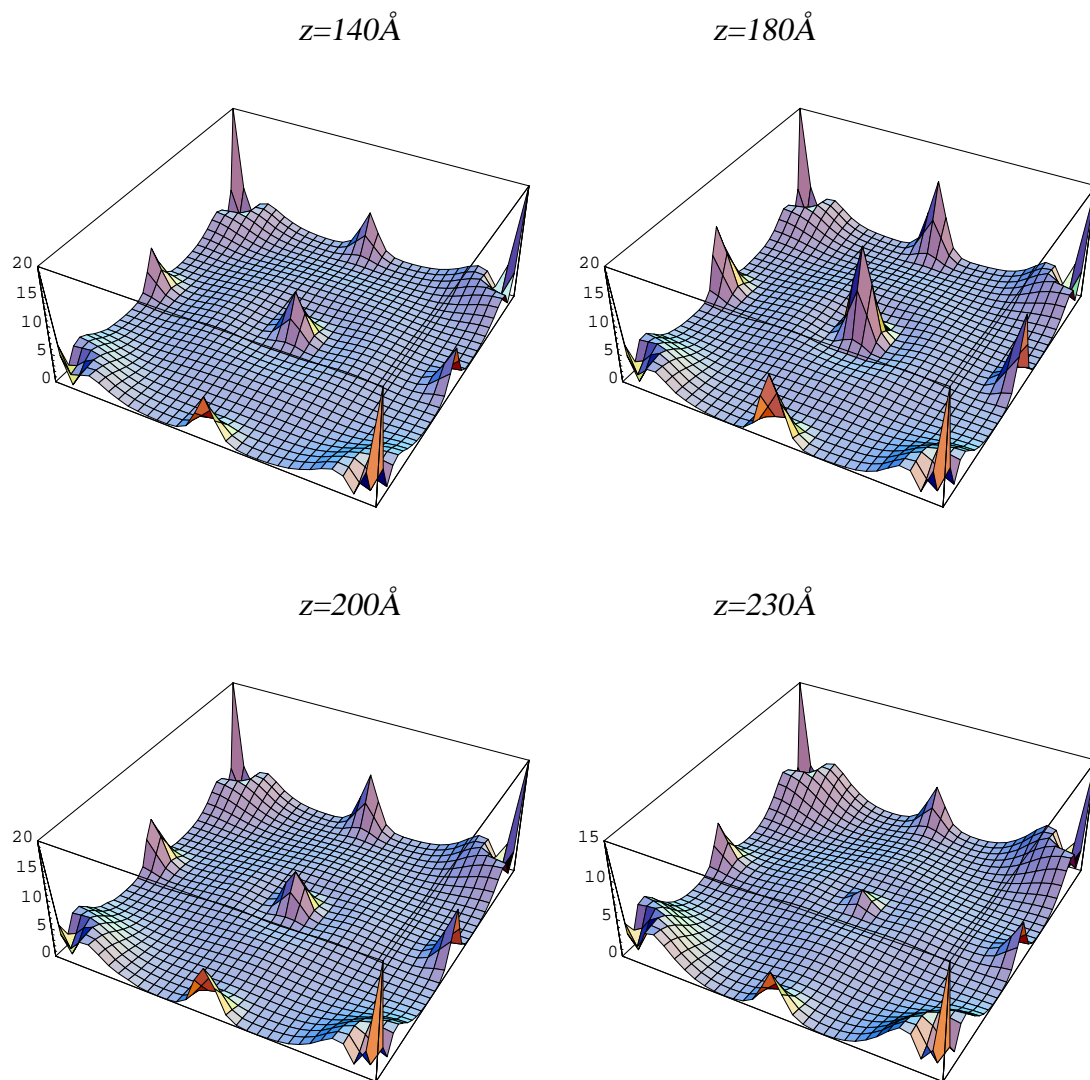


FIG. 2.28 – Images de la densité électronique $I_N(\vec{\rho}, z)$ de Cu_3Au [001] à 200kV, pour différentes épaisseurs. On remarque que la densité électronique à l'aplomb des colonnes d'Or se stabilise et donne une contribution toujours importante.

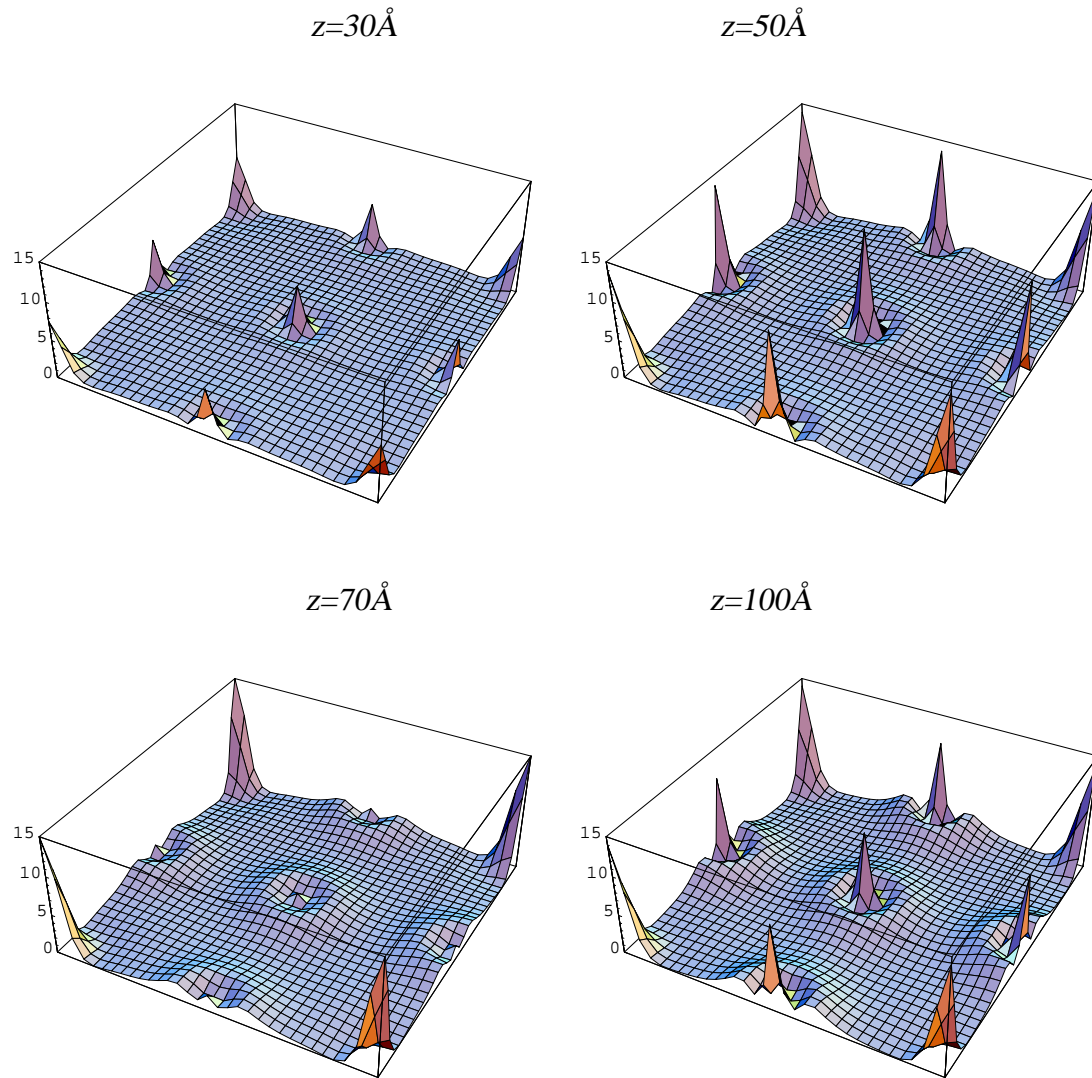


FIG. 2.29 – Images de la densité électronique $I_N(\vec{p}, z)$ de Pt₃V [001] à 200kV, pour différentes épaisseurs. On remarque qu'aux faibles épaisseurs la densité électronique à l'aplomb des colonnes de Platine est très oscillante : pas de composante à 30Å forte composante à 50Å, disparition à 70Å etc..

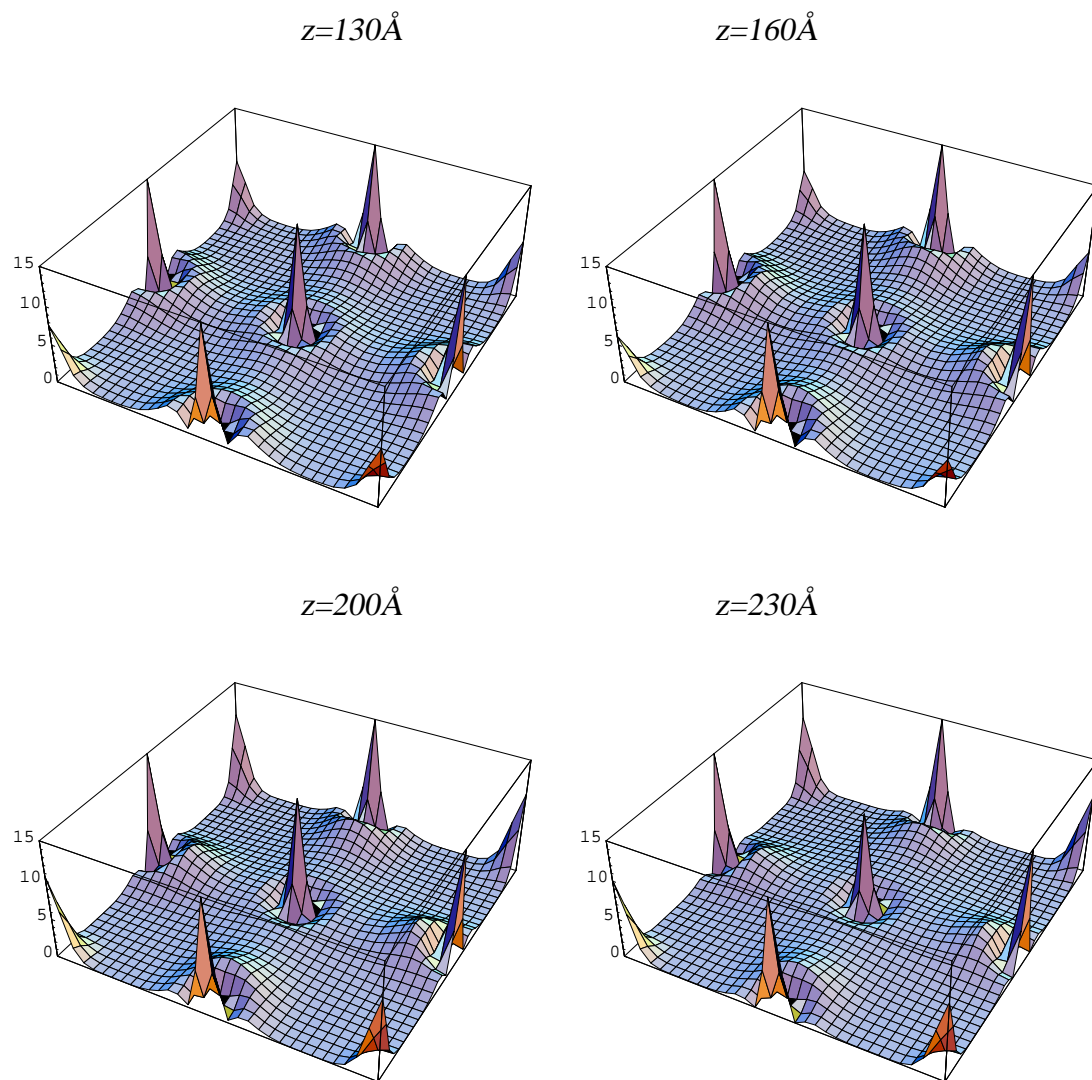


FIG. 2.30 – Images de la densité électronique $I_N(\vec{\rho}, z)$ de Pt_3V [001] à 200kV, pour différentes épaisseurs. On remarque que la densité électronique à l'aplomb des colonnes de Platine se stabilise et donne une contribution toujours importante.

2.5 Conclusion sur les alliages ordonnés

Nous venons de décrire en détail la diffraction par les alliages ordonnés de structure $L1_2$, mais la plupart des analyses précédentes sont applicables à bien d'autres structures. Nous avons été amenés à distinguer au cours de la discussion, la diffraction par les alliages légers qui peut être décrite par des formules extrêmement simples car elles sont indépendantes de l'arrangement des colonnes les unes par rapport aux autres, autrement dit les colonnes ne semblent pas se voir entre elles, tandis que la diffraction par les alliages lourds semble être assez fortement dépendante des interactions entre les colonnes.

Cette "indépendance" des colonnes dans les cas des alliages légers nous montre donc que l'analyse de la structure $L1_2$ s'étend immédiatement à d'autres types de structures, et l'on s'attend donc à ne pas trop rencontrer de problèmes pour le traitement des alliages désordonnés. Par contre les alliages lourds sont plus problématiques : l'importance de l'arrangement local des colonnes fait que les raisonnements faits pour la structure $L1_2$ sont plus difficilement "transportables" aux autres structures. Par exemple on a vu que les deux états de valence peuvent être interprétés à partir des OPW $|0\rangle$ et $|(100)\rangle$ dans les alliages $L1_2$, dans d'autres types de structures il est évident que la situation sera différente et qu'il faudra d'autres OPW pour reproduire correctement la diffraction. Cela va donc nous compliquer la tâche pour les alliages désordonnés possédant des atomes lourds.

Par contre il faut garder en mémoire que pour les alliages lourds l'importance du doublet d'état de valence, même si il est très important pour reproduire correctement la diffraction sur une large gamme d'épaisseur, en revanche aux faibles épaisseurs c'est essentiellement le couplage avec les états de coeur qui est important, la véritable influence du doublet se faisant sentir à des épaisseurs plus importantes (au delà de 100Å). Par conséquent si on s'intéresse à des alliages désordonnés avec une assez faible concentration d'atomes lourds on peut raisonnablement espérer pouvoir considérer les colonnes comme presque indépendantes et traiter les atomes lourds comme les atomes légers.

Mais plutôt que de faire des "pronostics" hasardeux sur l'effet du désordre chimique il est préférable d'entrer directement dans le vif du sujet avec le chapitre trois.

Chapitre 3

Alliages désordonnés

Dostoyevsky gave me more than any thinker, more than Gauss.

Einstein

Mais deux et deux font quatre reste quand même résolument insupportable. Deux et deux font quatre, mais c'est, à mon avis, si je puis me permettre, un sarcasme pur et simple. Deux et deux se pavane comme un coq, se dresse au milieu de votre route, les mains sur les hanches, et reste là à vous cracher dessus. Je vous accorde que deux et deux est une chose excellente ; mais tant qu'à tout louer, c'est deux et deux font cinq qui peut être un engin combien plus adorable.

Dostoïevski, *Les carnets du sous-sol*

3.1 Introduction

L'étude de l'effet du désordre chimique sur la diffraction est un problème qui a beaucoup intéressé la communauté scientifique de microscopie électronique ces dernières années, une des motivations principales serait de pouvoir déterminer des concentrations locales à l'échelle atomique, ou plus difficile encore de déterminer l'ordre à courte distance. Différentes écoles se sont formées pour résoudre ce problème.

Certains auteurs comme Ourmazd ([68] Ourmazd *et al.* 1990, [60] Schwander *et al.* 1993) ont adopté une méthode "pragmatique" consistant essentiellement à effectuer des simulations de systèmes réels (en utilisant des supermailles), et à relier l'entrée (concentration du cristal) à la sortie (image haute résolution). Cette démarche a permis de remarquer que dans certains cas l'image haute résolution "répond" assez simplement au désordre chimique. Ourmazd et son équipe ont alors mis au point un programme de traitement d'images sensé déterminer de façon "automatique" les concentrations locales dans l'échantillon.

Cette démarche permet d’obtenir un certain “sens physique” du problème mais elle ne fournit pas d’explication véritable aux comportements observés (bien que souvent cela permette *a posteriori* de deviner des résultats non triviaux). Il est donc absolument nécessaire de faire une analyse physique basée sur l’étude des effets dynamiques de la diffraction. C’est la démarche suivie par exemple par Van Dyck *et al.* ([69] De Jong et Van Dyck 1990) qui en utilisant des approximations bien définies, approximation de la colonne, méthode des perturbations (etc..), permet de justifier par la suite les traitements numériques utilisés.

Cependant jusqu’à présent les techniques utilisées n’ont pas vraiment permis de préciser le domaine de validité des méthodes d’analyse, ni de prévoir simplement les effets principaux engendrés par le désordre chimique. Nous proposons dans ce chapitre un formalisme simple basé sur l’approximation de la colonne ([70] Barreteau et Ducastelle 1995) qui explique de façon générale le comportement de la diffraction électronique en présence de désordre chimique, et précise le champ d’application des différentes méthodes proposées.

3.2 Position du problème

Après avoir décrit de façon détaillée le formalisme de la diffraction dynamique des électrons nous avons analysé la diffraction par les alliages ordonnés dans le deuxième chapitre. Nous sommes alors prêts pour aborder le problème épineux de la diffraction par des alliages possédant un désordre chimique de substitution. Nous ne considérerons dans ce chapitre (comme dans le précédent) que la diffraction en condition totalement symétrique, c’est à dire que le faisceau d’électrons incidents est parallèle aux colonnes atomiques, de manière à bien séparer les colonnes pour obtenir une image Haute-Résolution.

La manière la plus “simpliste” d’aborder le problème du désordre chimique serait de faire des simulations avec une “supermaille”, c’est à dire de considérer une maille suffisamment grande que l’on périodise pour pouvoir lui appliquer les programmes traditionnels, et de considérer que les résultats obtenus sont suffisamment proches de ce qui se passe dans un alliage totalement désordonné. Cette démarche bien que très pragmatique, et souvent utile pour deviner les effets physiques du désordre chimique, n’est cependant pas très satisfaisante, car elle ne permet pas de faire des prévisions : on ne peut que se contenter d’observer les résultats à la sortie du programme, utilisé comme une boîte noire. De plus c’est une méthode très coûteuse en temps calcul¹. La situation devient encore plus

¹La méthode de la supermaille est d’autant plus coûteuse que le problème à résoudre n’est pas linéaire en fonction du nombre d’atomes de la maille : une diagonalisation est un problème en N^3 ce qui conduit rapidement à des temps calculs prohibitifs, une transformée de Fourier rapide par contre est un peu plus

dramatique si on s'intéresse à des phénomènes assez "fins" tels que la diffusion diffuse, les tailles de maille nécessaires pour reproduire correctement les phénomènes nécessiteraient des temps de calculs totalement irréalistes.

La seule solution est d'essayer de construire des modèles simples qui nous permettront de prévoir de façon au moins semi-quantitative l'effet du désordre chimique sur la fonction d'onde des électrons.

Dans un alliage désordonné il y a une perte de symétrie de translation qui apparaît dans le formalisme des alliages à deux niveaux assez distincts.

- Premièrement elle apparaît dans le "mouvement" longitudinal des électrons qui vont voir varier le potentiel de façon significative au cours de leur "trajet" dans le cristal, ce qui signifie que l'on ne peut plus appliquer le potentiel projeté sur toute l'épaisseur du cristal. Il va falloir appliquer itérativement l'approximation du potentiel projeté sur des couches successives, l'Hamiltonien bidimensionnel va donc être différent à chaque couche.
- Deuxièmement elle apparaît dans le "mouvement" transversal des électrons. L'Hamiltonien transversal n'étant plus périodique dans le plan, le théorème de Bloch n'est plus applicable.

Ces deux mouvements sont bien distincts mais nécessairement "imbriqués" puisque l'électron traverse le cristal, et va "visiter" chaque couche atomique successivement. Si on réussit à décrire simplement (et le plus correctement possible) la diffraction par une couche atomique, il suffira d'appliquer successivement l'approximation obtenue sur chaque couche. Il faut cependant être assez "subtil" dans l'approximation initiale, car ensuite il faudra itérer cette approximation sur chaque couche, et il est bien connu que ce genre d'itération peut conduire à des divergences très rapidement : il n'est pas question de se contenter de faire une approximation au premier ordre qui conduirait nécessairement à une "catastrophe" algorithmique. Il faut trouver une approximation simple et suffisamment précise qui pourra facilement être itérée sans conduire à une divergence.

Comme on le voit il faut commencer par se concentrer sur la diffraction par une simple couche sur laquelle l'approximation du potentiel projeté s'applique. L'hamiltonien associé à cette couche est alors indépendant du "temps" z . N'ayant plus de périodicité de translation le théorème de Bloch "s'écroule" et il n'est plus possible de numéroter les états propres avec une indice de bande et un vecteur de la première zone de Brillouin.

Pour une structure ordonnée les états de Bloch sont sélectionnés de trois manières par le vecteur d'onde incident :

raisonnable car c'est un problème en $N \ln N$ mais dans tous les cas on sera vite limité par les performances de l'ordinateur.

- premièrement les seuls états intervenant dans le vecteur d'état correspondent à des transitions verticales ce qui fait que l'on est ramené à des sommes discrètes.
- deuxièmement il y a une règle de sélection due à la symétrie de l'état incident qui fait qu'en condition de Laue symétrique seuls les états de symétrie Γ_1 ont un coefficient d'excitation non nul.
- A ces deux règles de sélection de type géométrique s'en ajoute une troisième qui est plutôt du type énergétique : il existe en effet une sorte de règle de conservation de l'énergie en moyenne, puisque le moment de la densité spectrale est égal au potentiel moyen dans le cristal (en Laue symétrique), soit :

$$\int n_0(\epsilon) d\epsilon = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}(0)|^2 \epsilon_{\alpha} = \langle 0|H|0 \rangle = V_0 \quad \text{avec} \quad V_0 < 0$$

Cette règle de conservation de l'énergie fait que les états de Bloch d'énergie élevée ont des coefficients d'excitation négligeables, en pratique comme V_0 est inférieur à zéro les états de Bloch d'énergie positive interviennent très peu dans la formation du vecteur d'état. Cette troisième règle de sélection impose une gamme d'énergie centrée sur le potentiel moyen.

La première règle de sélection n'existe plus dans l'alliage désordonné, la somme discrète des états de Bloch correspondant aux transitions verticales est transformée en une somme continue. La deuxième règle de sélection n'est également plus valable. Cependant il faut tenir compte du fait que l'on se situe dans la zone basse du spectre qui contient des états fortement localisés, en particulier les états $1s$. Ces états sont attachés à une colonne atomique et nous ramènent implicitement dans l'espace réel, on peut ainsi attribuer à chaque colonne, un état de coeur qui dépend uniquement de la nature chimique de l'atome sur la colonne. La forte localisation de ces états de coeur fait qu'il n'y a aucune dispersion énergétique associée à ces états, et l'on retrouve ainsi dans ce cas le caractère discret de la base d'états propres. Ce type d'analyse liaisons fortes est très précieuse en physique du solide car elle permet de s'affranchir du théorème de Bloch. D'autre part s'il existe des états localisés d'une symétrie autre que s , par exemple des états p , on peut de la même manière construire une base liaisons fortes, et l'on va "récupérer" une règle de sélection similaire à la deuxième règle de sélection, car on est ramené à un problème atomique avec des fonctions propres localisées qui ne "voient" pas la symétrie globale du cristal. Seuls les états de coeur de symétrie cylindrique s vont intervenir dans la formation du vecteur d'état.

La difficulté va en fait venir des états de valence non localisés qui sont fortement dépendants de la configuration locale des colonnes. Ces états vont former un *continuum* dont l'analyse n'est pas triviale car ils ne sont ni dans le "régime" des liaisons fortes ni dans le régime des électrons presque libres. En revanche il faut garder à l'esprit que

l'objectif n'est pas de décrire parfaitement le spectre énergétique dans son ensemble ce qui relève du tour de force, il faut seulement être capable de décrire correctement les états qui vont intervenir de façon significative dans la diffraction. C'est là qu'intervient la troisième règle de sélection "énergétique", en effet cette règle possède l'avantage d'être toujours valable même pour les structures désordonnées, car la densité spectrale ne nécessite aucune périodicité. La grandeur physique intéressante est la densité spectrale $n_0(\epsilon)$ qui nous donne la répartition énergétique des coefficients d'excitation. Il faut être capable de décrire précisément la position et la dispersion énergétique des états de valence dont les coefficients d'excitation sont importants. Si la dispersion est faible on pourra à la limite traiter ces états de façon globale comme un seul état, formé de la somme de tous les états de la bande énergétique considérée. En revanche si la dispersion est importante l'ensemble des états de valence ne pourra pas être traité de façon globale.

Dans le cas des alliages ordonnés $L1_2$ légers on a vu que seul un état de valence a un coefficient d'excitation significatif, la dispersion énergétique est alors nulle et l'on peut traiter de façon exacte cet état, le vecteur d'état prend une forme excessivement simple et l'on montre que les colonnes atomiques sont indépendantes les unes des autres. On peut alors espérer que les alliages légers désordonnés pourront être traités avec un formalisme très simple. Les alliages lourds par contre risquent de poser plus de problèmes car il existe alors plusieurs états de valence dont la dispersion engendre de longues périodes qui ont une influence non négligeable voire prépondérante, on s'attend donc à être confronté à des problèmes plus sérieux.

3.3 Formalisme des alliages

Avant d'aborder la diffraction par des alliages désordonnés il est utile de définir quelques concepts généraux de la théorie des alliages ([33] Ducastelle 1991) qui nous serviront par la suite. En particulier il est pratique d'utiliser les variables d'occupation de site. Soit p_n^i la variable qui vaut un si le site n est occupé par l'atome i et zéro sinon, on a évidemment les propriétés suivantes :

$$\sum_i p_n^i = 1 \quad p_n^i p_n^j = p_n^i \delta_{i,j}$$

d'autre part si N_s^i est le nombre d'atomes i dans la maille bidimensionnelle Ω_s qui contient N_s atomes on a :

$$N_s^i = \sum_n p_n^i = N_s x_i \quad ; \quad \sum_i x_i = 1$$

où x_i est la concentration d'atomes i . Cette relation peut être considérée comme la définition de la limite thermodynamique.

$$N_s^i, N_s \rightarrow \infty \quad N_s^i/N_s \rightarrow x_i$$

Si la concentration du cristal est fixée exactement on parle généralement d'ensemble canonique, si l'on s'autorise des fluctuations on parlera d'ensemble grand canonique. A la limite thermodynamique ($N_s \rightarrow \infty$) les ensembles sont équivalents, ce qui signifie que si l'on effectue la moyenne d'une grandeur le résultat sera le même dans les deux ensembles, par contre si l'on s'intéresse aux fluctuations de cette grandeur le type d'ensemble devient primordial. Nous n'aurons pas à nous poser ce genre de problème dans notre cas : il est clair qu'au niveau de la diffraction cela n'a aucune influence. Par la suite la moyenne sur les configurations d'une quantité Q sera notée $\langle Q \rangle$. On a en particulier pour les variables d'occupation $\langle p_n^i \rangle = x_i$.

L'énergie potentielle V est une variable dépendant évidemment des configurations que l'on peut écrire explicitement avec les variables d'occupation :

$$V(\vec{p}) = \sum_{n,i} p_n^i \mathcal{V}_i(\vec{p} - \vec{n})$$

Le potentiel d'une configuration quelconque n'est pas périodique et donc le théorème de Bloch ne s'applique pas pour l'Hamiltonien correspondant $H = T + V$ ($T = -\Delta_{\vec{p}}$). En revanche puisque la moyenne effectuée sur le potentiel restaure la périodicité, on pourrait penser que l'Hamiltonien moyen $\langle H \rangle = T + \langle V \rangle$ fournit une bonne approximation du comportement de l'Hamiltonien d'une configuration désordonnée, mais il se trouve que cette approximation est en réalité très mauvaise. Ceci est dû à l'existence d'états de coeur fortement localisés qui ne dépendent pas des environnements locaux des colonnes car ils sont "attachés" à un site donné : si le site n est occupé par un atome i alors on peut lui associer aussi un état de coeur localisé que l'on notera $|n_i\rangle$ d'énergie propre associée ϵ_i . Par contre si on considère l'Hamiltonien moyen $\langle H \rangle$ on ne retrouvera pas ces états puisqu'il n'engendrera qu'un seul type d'état de coeur d'énergie propre ϵ reliée au potentiel moyen. Cela n'est sans doute pas très grave si les atomes sont très proches dans le tableau de Mendeleev, mais on a vu que l'énergie des états de coeur est fortement dépendante de la nature chimique des atomes et peut varier de façon non négligeable entre deux atomes, il est donc impossible de reproduire correctement ces états de coeur à partir d'une approximation aussi grossière. Même une méthode de perturbation prenant comme référence cet état de base sera très lentement convergente. Par contre l'avantage incontestable de l'existence de ces états localisés est qu'ils ne nécessitent aucune périodicité, et permettent de s'affranchir de la lourde contrainte du théorème de Bloch. L'Hamiltonien d'une configuration donnée pourra toujours se décomposer sur sa base propre en une

somme discrète sur les états de coeur de chaque site n qui dépend explicitement des variables d'occupation p_n^i , et une somme continue sur les autres états que l'on appellera les états de valence $|\alpha_{val}\rangle$ dont la dépendance avec les variables d'occupation n'est plus du tout triviale, car ces états sont fortement tributaires de l'environnement local de chaque site d'une manière compliquée. On écrira alors de manière générale :

$$H = \sum_{n,i} p_n^i |n_i\rangle \varepsilon_i \langle n_i| + \sum_{\alpha_{val}} |\alpha_{val}\rangle \varepsilon_{\alpha_{val}} \langle \alpha_{val}|$$

En fait on n'utilisera cette écriture explicite avec les variables d'occupation, que lorsque l'on voudra effectuer des moyennes (ce qui nécessite souvent une attention particulière), on se contentera souvent d'une notation moins précise :

$$H = \sum_n |n\rangle \varepsilon_n \langle n| + \sum_{\alpha_{val}} |\alpha_{val}\rangle \varepsilon_{\alpha_{val}} \langle \alpha_{val}|$$

où l'on suppose implicitement que $|n\rangle = |n_i\rangle$ et $\varepsilon_n = \varepsilon_i$ si l'atome i occupe le site n , c'est à dire que l'on a posé $|n\rangle = \sum_i p_n^i |n_i\rangle$ et $\varepsilon_n = \sum_i p_n^i \varepsilon_i$.

Comme nous l'avons déjà noté la densité d'état totale est une grandeur qui ne nécessite aucune périodicité et peut donc être définie dans un cristal désordonné. On s'intéressera plus particulièrement à la densité spectrale $n_0(\varepsilon)$ qui s'écrit :

$$n_0(\varepsilon) = \langle 0 | \delta(\varepsilon - H) | 0 \rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^2(0) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha})$$

On peut séparer la partie du spectre engendrée par les états de coeur du reste du spectre engendré par les états de valence. Tous les états de coeur associés à des sites de même nature chimique sont dégénérés et ont des coefficients d'excitation identiques :

$$C_i(0) = \langle 0 | n_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \int \Psi_{1s,i}(\vec{\rho}) d\vec{\rho} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} f_i(0)$$

$$\text{avec } f_i(0) = \frac{1}{\sqrt{\omega_s^0}} \int \Psi_{1s,i}(\vec{\rho}) d\vec{\rho} \quad ; \quad \omega_s^0 = \Omega_s / N_s$$

par conséquent la densité spectrale s'écrit explicitement :

$$n_0(\varepsilon) = \sum_i x_i f_i^2(0) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) + \sum_{\alpha_{val}} |C_{\alpha}^{val}(0)|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha_{val}})$$

Cette formule nous montre que la partie de coeur de la densité spectrale ne dépend pas de la répartition spécifique des atomes dans la maille, mais uniquement du nombre

moyen d'atomes dans la structure, autrement dit la moyenne est faite automatiquement. On s'attend donc que la partie de valence de la densité spectrale se comporte de manière analogue, c'est à dire que la densité spectrale d'une configuration désordonnée quelconque, contenant un nombre suffisant d'atomes pour que les fluctuations puissent être négligées, va ressembler fortement à la densité moyenne. Cela vient du fait que $n_0(\varepsilon) = \langle 0 | \delta(\varepsilon - H) | 0 \rangle$ est une grandeur "globale", en ce sens que l'onde plane $|0\rangle$ n'est pas localisée dans l'espace et donc "bracketter" l'opérateur $\delta(\varepsilon - H)$ revient à faire une moyenne spatiale.

On peut également définir de manière générale les densités spectrales croisées $n_{\vec{q},0}(\varepsilon) = \langle \vec{q} | \delta(\varepsilon - H) | 0 \rangle$, et l'on montre aisément que :

$$n_{\vec{q},0}(\varepsilon) = \sum_i S_i(\vec{q}) f_i(q) f_i(0) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) + \sum_{\alpha_{val}} C_{\alpha}^{val*}(0) C_{\alpha}^{val}(\vec{q}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha_{val}})$$

où $S_i(\vec{q})$ (se reporter au paragraphe du chapitre précédent sur les alliages ordonnés) est le facteur de structure associé à l'atome i et $f_i(q)$ la transformée de Fourier de l'état de coeur $|n_i\rangle$, soit :

$$S_i(\vec{q}) = \frac{1}{N_s} \sum_n p_n^i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{n}} \quad \text{et} \quad f_i(q) = \frac{1}{\sqrt{\omega_s^0}} \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\rho}} \psi_{1s,i}(\vec{\rho}) d\vec{\rho}$$

On distingue alors les réflexions de Bragg \vec{g} du réseau réciproque de la structure sous-jacente, des autres vecteurs ($\vec{q} \neq \vec{g}$). Pour les réflexions de Bragg $\vec{q} = \vec{g}$ on a $S_i(\vec{g}) = x_i$, par contre pour les vecteurs $\vec{q} \neq \vec{g}$ les facteurs de structure sont très faibles car ce sont des sommes aléatoires d'exponentielles complexes. D'ailleurs la moyenne sur les configurations de ce genre de somme est exactement égale à zéro. En fait $S_i(\vec{q})$ n'est jamais strictement égale à zéro mais est toujours très faible. Cela peut paraître négligeable mais il faut se rappeler que dans un alliage désordonné les réflexions de Bragg forment un ensemble discret alors que le réseau réciproque complet forme un ensemble continu, et il est donc logique que les ordre de grandeur ne soient pas du tout les mêmes, leur comparaison nécessiterait une intégration dans tout l'espace réciproque. Nous reviendrons plus tard sur cette remarque qui est à la base de la notion de diffusion diffuse.

◇ Il est également possible de définir une densité d'état locale $n(\vec{\rho}, \varepsilon)$ et une densité d'état locale "croisée" $n_0(\vec{\rho}, \varepsilon)$ au point $\vec{\rho}$:

$$\begin{aligned} n(\vec{\rho}, \varepsilon) &= \langle \vec{\rho} | \delta(\varepsilon - H) | \vec{\rho} \rangle = \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}(\vec{\rho})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \\ n_0(\vec{\rho}, \varepsilon) &= \langle \vec{\rho} | \delta(\varepsilon - H) | 0 \rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) \phi_{\alpha}(\vec{\rho}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}) \end{aligned}$$

Il est clair qu'en intégrant sur l'espace $n(\vec{p}, \varepsilon)$ et $n_0(\vec{p}, \varepsilon)$, on retrouve les densités spectrales $n(\varepsilon)$ et $n_0(\varepsilon)$ (ce qui justifie le fait que $n(\varepsilon)$ et $n_0(\varepsilon)$ fournissent une information globale, déjà plus ou moins moyennée). Ces densités d'état locales possèdent l'avantage de fournir une description dans l'espace réel qui est utile pour la compréhension de la formation des images haute résolution. La densité d'état locale croisée $n_0(\vec{p}, \varepsilon)$ est particulièrement intéressante car la projection sur l'onde plane incidente $|0\rangle$ impose une sélection énergétique des états propres qui vont intervenir dans la formation de l'image.

Comme pour la densité spectrale $n_0(\varepsilon)$ on peut séparer la partie engendrée par les états de coeur du reste des états de valence on obtient :

$$n_0(\vec{p}, \varepsilon) = \frac{1}{N_s} \sum_{n,i} p_n^i f_i(0) \Psi_{1s,i}(\vec{p} - \vec{n}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) + \sum_{\alpha_{val}} C_{\alpha}^{val*}(0) \phi_{\alpha}^{val}(\vec{p}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha_{val}})$$

La densité d'état locale est visiblement fortement dépendante de la configuration, ceci est particulièrement clair pour la partie de coeur. Cela implique en particulier que la densité d'état locale pour chaque configuration est fortement différente de la densité moyenne $\langle n_0(\vec{p}, \varepsilon) \rangle$, et donc faire une moyenne sur les configurations dans l'espace réel n'a aucune signification physique, du moins pour la partie du spectre correspondant aux états de coeur. En revanche on a vu que faire une moyenne dans l'espace réciproque est beaucoup plus physique car la diffraction provient de tous les points de l'espace réel et donc une moyenne d'espace s'effectue automatiquement.

$n_0(\vec{p}, \varepsilon)$ permet par définition de déterminer la contribution des fonctions propres à l'image pour une énergie donnée, mais il peut être intéressant d'intégrer $n_0(\vec{p}, \varepsilon)$ sur un intervalle d'énergie pour déterminer de façon plus globale la contribution à l'image d'une certaine gamme d'énergie. Les fonctions de coeur sont parfaitement localisés dans l'espace mais aussi en énergie, cela signifie que si l'on sélectionne une gamme d'énergie très étroite autour de l'énergie de coeur d'un des atomes seuls les sites correspondant à l'atome considéré auront une composante non nulle. Par contre les états de valence sont par définition délocalisés et donnent naissance à une dispersion énergétique importante, si bien que si l'on sélectionne une gamme d'énergie dans la bande de valence tous les sites auront une contribution. Mais on a vu que dans certains cas, en particulier pour les alliages lourds, toutes les fonctions propres de valence ne sont pas équivalentes, et certaines peuvent privilégier un site plutôt qu'un autre (par exemple la fonction $2s$ de l'atome lourd a une composante essentiellement sur les sites de l'atome lourd), dans ce cas il est intéressant d'essayer de localiser sur le spectre énergétique la contribution dans l'espace réel des différentes gammes d'énergie.

3.4 La théorie de la canalisation

Comme nous l'avons remarqué dans le paragraphe précédent il faut distinguer le désordre longitudinal que l'électron "voit" le long de son trajet, du désordre transversal. La perte de périodicité longitudinale fait que l'approximation du potentiel projeté qui peut s'appliquer sur toute l'épaisseur du cristal dans le cas où le cristal est périodique, n'est à présent plus valable sur de telles épaisseurs. Il faut donc "découper le cristal en tranches" d'épaisseur d sur laquelle l'approximation du potentiel projeté s'applique, typiquement sur une épaisseur égale à 4 \AA , c'est à dire de l'ordre d'une maille atomique, et appliquer successivement l'approximation (voir la figure 3.1). A l'intérieur d'une couche donnée p , entre l'épaisseur $z_{p-1} = (p-1)d$ et $z_p = pd$, le potentiel projeté $V_p(\vec{\rho})$ est rendu indépendant de l'épaisseur et donc l'opérateur d'évolution prend sa forme simple habituelle en fonction du Hamiltonien $\mathcal{H}_p = H_p/2k_i$, soit $U^p(z, z_{p-1}) = \exp(-i\mathcal{H}_p(z - z_{p-1}))$. L'opérateur d'évolution total s'écrit alors à l'épaisseur $z \in [z_{p-1}, z_p]$:

$$U(z, 0) = U^p(z, z_{p-1})U^{p-1}(z_{p-1}, z_{p-2}), \dots, U^1(z_1, 0)$$

Notre objectif est donc en premier lieu de déterminer une bonne approximation de l'opérateur d'évolution sur une couche, ensuite se posera la question d'itérer cette approximation.

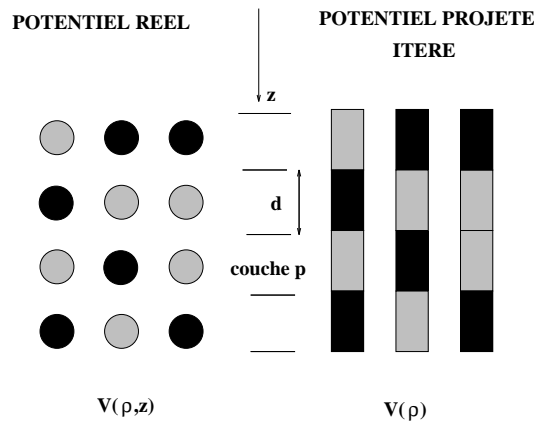


FIG. 3.1 – Représentation schématique de l'approximation du potentiel projeté que l'on applique successivement dans le cristal.

3.4.1 Les bases physiques de la canalisation et l'approximation de la colonne

Le cristal étant désordonné, la périodicité transversale est brisée, donc on peut considérer que la maille élémentaire bidimensionnelle est égale au plan cristallin tout entier de surface Ω_s (on périodise la structure en utilisant les conditions BVK). Soit H l'Hamiltonien d'une configuration particulière des atomes dans la maille (on laisse tomber pour l'instant l'indice de la couche dont est issue cette configuration), l'opérateur d'évolution $U(z)$ correspondant à cette configuration s'écrit dans la base propre $|\alpha\rangle$ ² de l'Hamiltonien :

$$U(z) = e^{-i\mathcal{H}z} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle e^{-i\gamma_{\alpha}z} \langle \alpha|$$

On sait que l'Hamiltonien possède toujours des états fortement localisés de type $1s$, qui sont centrés sur les sites atomiques. Donc à chaque site n de la maille est associé un état de coeur $|n\rangle$ (normalisé à un) d'énergie ε_n ³ ($\gamma_n = \varepsilon_n/2k_i$) qui ne dépend que de la nature chimique de l'atome du site n . On notera P_c le projecteur sur les états de coeur, on a alors par définition :

$$P_c = \sum_n |n\rangle \langle n|$$

L'opérateur d'évolution $U(z)$ peut se décomposer explicitement entre une partie projetée sur les états de coeur et le "reste" c'est à dire un *continuum* d'état, on peut alors écrire :

$$U(z) = \sum_n |n\rangle e^{-i\gamma_n z} \langle n| + (1 - P_c) e^{-i\mathcal{H}z}$$

Le deuxième terme correspond à tous les états propres autres que les états de coeur, on notera ces états $|\alpha_{val}\rangle$. L'opérateur d'évolution s'écrit donc explicitement :

$$U(z) = \sum_n |n\rangle e^{-i\gamma_n z} \langle n| + \sum_{\alpha_{val}} e^{-i\gamma_{\alpha_{val}} z} |\alpha_{val}\rangle \langle \alpha_{val}|$$

Le problème est de traiter le deuxième terme, puisque le premier s'exprime explicitement en fonction des états de coeur que l'on obtient par un calcul atomique. Cela peut

²Remarquons que le cristal étant désordonné la somme sur les états propres est une somme continue, autrement dit une intégrale.

³Pour des raisons de simplicité d'écriture on se contente pour l'instant d'une notation qui n'utilise pas explicitement les variable d'occupation p_n^i , mais pour les "introduire" il suffit de remarquer que :

$$|n\rangle = \sum_i p_n^i |n_i\rangle \quad \text{et} \quad \varepsilon_n = \sum_i p_n^i \varepsilon_i$$

sembler une tâche ardue, mais il faut garder à l'esprit le fait que l'on "attaque" le cristal avec l'onde plane $|0\rangle$, et cela a pour conséquence de sélectionner une certaine gamme d'énergie centrée sur le potentiel moyen. Ceci fait que les états de coeur vont toujours intervenir dans la formation du vecteur d'état, mais aussi un ensemble d'états de valence d'énergies assez proches de zéro. La difficulté est de déterminer la dispersion énergétique de l'ensemble des états de valence qui vont avoir un coefficient d'excitation important. La densité spectrale d'état $n_0(\varepsilon) = \langle 0 | \delta(\varepsilon - H) | 0 \rangle$ est une grandeur physique extrêmement utile pour déterminer les états qui vont intervenir significativement. On a vu que pour les alliages ordonnés $L1_2$ la dispersion énergétique des états de valence est assez faible : elle est presque nulle pour les alliages légers, mais commence à devenir un peu plus importante pour les alliages lourds, tout en restant beaucoup plus faible que les différences d'énergie avec les états de coeur. Il est donc intéressant de faire quelques calculs sur des supermailles pour avoir une idée du comportement de la densité spectrale dans les alliages désordonnés : il suffit de diagonaliser l'Hamiltonien H pour des configurations quelconques, avec un nombre suffisant d'atomes dans la supermaille, pour espérer obtenir un résultat qui reflète suffisamment bien l'effet du désordre chimique.

Nous avons déterminé la densité spectrale $n_0(\varepsilon)$ pour différents alliages désordonnés. Nous avons considéré des alliages basés sur un réseau CFC, les atomes A et B occupant aléatoirement les sites du réseau, l'orientation prise est l'axe $[001]$, il nous suffit alors de diagonaliser la matrice diffraction sur une supermaille avec une configuration quelconque (tirée au hasard). Il faut choisir une maille avec un nombre suffisant d'atomes de manière à ce qu'une moyenne se fasse automatiquement, les calculs ont été faits sur une supermaille de 10×10 "cubes" CFC, ou en projection une supermaille bidimensionnelle de 20×20 carrés avec un atome à chaque sommet, soit 400 atomes. La diagonalisation de l'Hamiltonien correspondant est un peu longue mais est cependant possible en utilisant la méthode OPW, qui est parfaitement adaptée au calcul des états de valence. La diagonalisation effectuée, la répartition énergétique des coefficients d'excitation $C_\alpha(0)$ nous donne la densité spectrale $n_0(\varepsilon)$. La densité spectrale $n_0(\varepsilon)$ a été représentée sur la figure 3.2 pour différents alliages lourds et légers. La densité engendrée par les états de coeur a été omise sur les figures. Les états de coeur donnent "naissance" à deux pics de Dirac situés sur les énergies respectives ε_A et ε_B des états de coeur, la hauteur du pic étant égale à respectivement à $x_A f_A(0)^2$ et $x_B f_B(0)^2$ pour les atomes A et B , x_A et x_B étant les concentrations respectives des atomes A et B :

$$n_0(\varepsilon) = x_A f_A(0)^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_A) + x_B f_B(0)^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_B) + \sum_{\alpha_{val}} |C_\alpha^{val}(0)|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha_{val}})$$

Les figures 3.2 nous montrent que pour les alliages légers la densité spectrale engendrée par les états de valence est extrêmement étroite et confirme effectivement nos

prévisions. Le support énergétique de la densité spectrale des états de valence est borné, les énergies étant situées dans un segment $[\varepsilon_{min}, \varepsilon_{max}]$ de largeur $\Delta\varepsilon$ de l'ordre de $3-4\text{\AA}^{-2}$. Cette dispersion énergétique est très faible et n'aura une influence que si elle engendre une variation importante de l'exponentielle $\exp(-i\varepsilon_{\alpha_{val}}z/2k_i)$ c'est à dire si $\Delta\varepsilon z/2k_i$ prend des valeurs de l'ordre de π ce qui n'arrive qu'à des épaisseurs de l'ordre de $z \simeq 2\pi k_i/\Delta\varepsilon \simeq 400\text{\AA}$. On voit donc que cette dispersion sera totalement négligeable pour les épaisseurs courantes de la microscopie électronique haute résolution. Il est donc tout à fait raisonnable de la négliger et le terme de valence de l'opérateur d'évolution peut donc en très bonne approximation être calculé en prenant l'énergie ε égale à l'énergie moyenne de la densité spectrale. Soit ε_{moy} cette énergie, on a⁴ :

$$\sum_{\alpha_{val}} |\alpha_{val} \rangle e^{-i\gamma_{\alpha_{val}}z} \langle \alpha_{val} | \simeq e^{-i\gamma_{moy}z} \sum_{\alpha_{val}} |\alpha_{val} \rangle \langle \alpha_{val} | \quad \text{avec} \quad \gamma_{moy} = \varepsilon_{moy}/2k_i \quad (3.1)$$

Le problème se pose alors de déterminer la valeur de cette énergie moyenne ε_{moy} . Pour cela il suffit de se rappeler la relation sur le premier moment de la densité spectrale qui relie les énergies propres entre elles :

$$\begin{aligned} \int n_0(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon &= x_A f_A(0)^2 \gamma_A + x_B f_B(0)^2 \gamma_B + \sum_{\alpha} |C_{\alpha}(0)|^2 \varepsilon_{\alpha} \\ &= \langle 0|H|0 \rangle = V_0 = x_A V_A(0) + x_B V_B(0) \end{aligned}$$

formule qui conjuguée avec la relation de normalisation ($M_0(0) = 1$) nous permet de déterminer la valeur moyenne des énergies de valence. On trouve finalement :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{moy} &= \frac{\int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{max}} n_0(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{max}} n_0(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\sum_{\alpha_{val}} |C_{\alpha_{val}}(0)|^2 \varepsilon_{\alpha_{val}}}{\sum_{\alpha_{val}} |C_{\alpha_{val}}(0)|^2} \\ &= \frac{x_A(V_A(0) - f_A^2(0)\gamma_A) + x_B(V_B(0) - f_B^2(0)\gamma_B)}{1 - x_A f_A^2(0) - x_B f_B^2(0)} \end{aligned}$$

Remarquons un résultat intéressant : cette énergie moyenne s'exprime analytiquement en fonction des énergies ε_A^{val} et ε_B^{val} des états de valence que l'on aurait obtenu dans un cristal CFC pur *A* et pur *B*. En effet dans un cristal CFC monoatomique un seul état de valence a un coefficient d'excitation significatif, il s'agit de l'onde plane orthogonalisée

⁴Cette relation sur l'opérateur d'évolution n'est pas valable dans "l'absolu", elle n'est valable que parce que l'on "attaque" le cristal avec l'onde plane $|0 \rangle$ qui sélectionne une gamme d'énergie particulière. En lisant cette formule il faut toujours se rappeler qu'elle n'est applicable que dans ces conditions, où on la projette en quelque sorte sur un sous espace qui fixe une fenêtre énergétique.

$|0\rangle$ d'énergie propre égale à :

$$\varepsilon_{A,B}^{val} = \frac{V_{A,B}(0) - f_{A,B}^2(0)\varepsilon_{A,B}}{1 - f_{A,B}^2(0)}$$

d'où l'expression de ε_{moy} qui s'exprime comme une moyenne pondérée un peu "bizarrement" de ε_A^{val} et ε_B^{val} :

$$\varepsilon_{moy} = \alpha_A \varepsilon_A^{val} + \alpha_B \varepsilon_B^{val} \quad \alpha_A + \alpha_B = 1$$

$$\text{avec } \alpha_A = x_A \frac{1 - f_A^2(0)}{1 - x_A f_A^2(0) - x_B f_B^2(0)} \quad \text{et} \quad \alpha_B = x_B \frac{1 - f_B^2(0)}{1 - x_A f_A^2(0) - x_B f_B^2(0)}$$

Les coefficients de pondération α_A et α_B ne sont pas égaux aux concentrations respectives des atomes A et B . Ce type de pondération a tendance à favoriser l'atome le plus lourd. En effet on remarque que si $f_A(0) < f_B(0)$ alors $\alpha_A > x_A$; or si l'atome A est plus lourd que l'atome B , sa fonction de coeur est plus localisée, et sa moyenne $f_A(0)$ est inférieure à celle de B , par conséquent le coefficient de pondération α_A est supérieur à la concentration de l'atome A . Ceci montre donc que cette pondération a tendance à favoriser l'atome le plus lourd dont l'énergie propre de valence α_A^{val} est plus basse.

Par contre le coefficient d'excitation moyen des états de valence de l'alliage désordonné est lui égal à la moyenne des coefficients d'excitation que l'on aurait obtenu dans les cristaux monoatomiques A et B , en effet on a :

$$\begin{aligned} \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{max}} n_0(\varepsilon) d\varepsilon &= \sum_{\alpha_{val}} |C_{\alpha_{val}}(0)|^2 \varepsilon_{\alpha_{val}} \\ &= 1 - x_A f_A^2(0) - x_B f_B^2(0) = x_A (1 - f_A^2(0)) + x_B (1 - f_B^2(0)) \end{aligned}$$

Cette remarque étant faite revenons à l'approximation donnée par la formule (3.1). L'opérateur $\sum_{\alpha_{val}} |\alpha_{val}\rangle \langle \alpha_{val}|$ représente le projecteur sur tous les états autres que les états de coeur et donc d'après la relation de fermeture on a :

$$\sum_{\alpha_{val}} |\alpha_{val}\rangle \langle \alpha_{val}| = 1 - P_c$$

Ce qui revient à dire que l'on a approché le terme de valence de l'opérateur d'évolution $(1 - P_c) \exp(-i\mathcal{H}z)$ par $\exp(-i\gamma_{moy}z)(1 - P_c)$, si bien que l'opérateur d'évolution s'écrit explicitement :

$$U(z) = e^{-i\gamma_{moy}z} \left[1 + \sum_n |n\rangle (e^{-i(\gamma_n - \gamma_{moy})z} - 1) \langle n| \right]$$

Cette formule approchée de l'opérateur d'évolution est extrêmement intéressante et est à

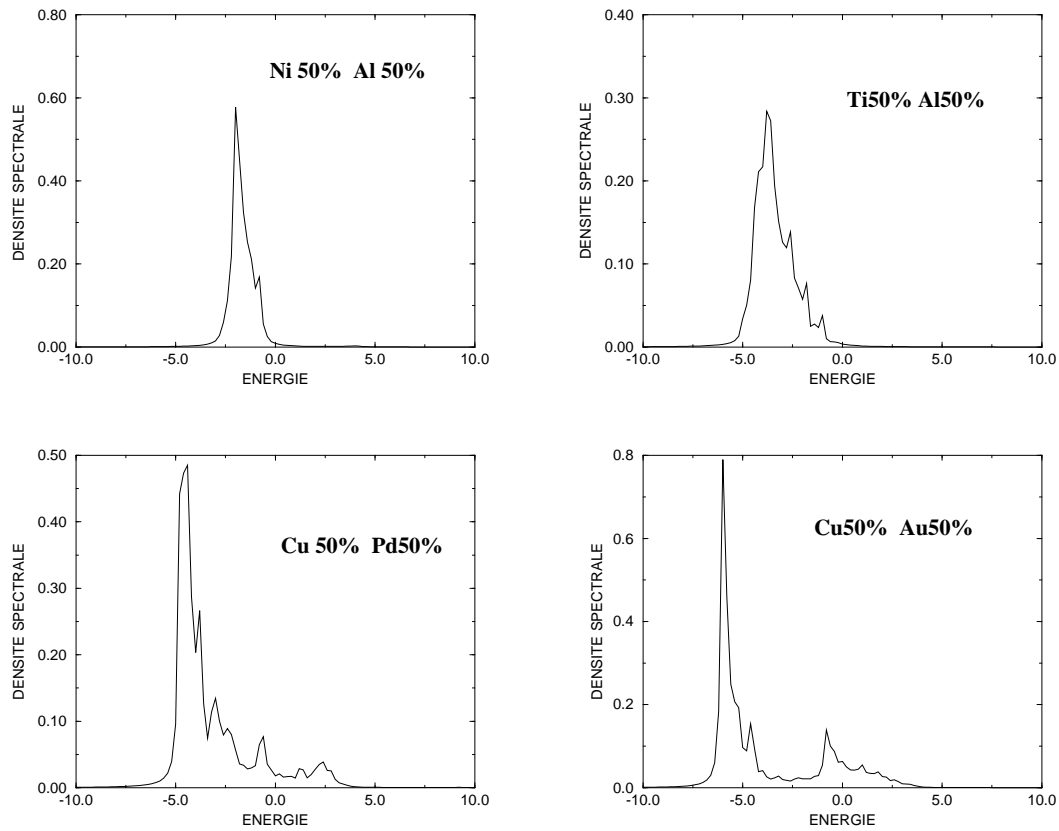


FIG. 3.2 – Densité spectrale $n_0(\epsilon)$ pour des alliages désordonnés. Les calculs ont été effectués à partir d'une configuration désordonnée sur un réseau carré bidimensionnel avec une supermaille 20×20 (qui correspond à un réseau CFC projeté selon la direction [001] avec une supermaille 10×10). Les deux densités spectrales du haut correspondent à des alliages légers, la dispersion énergétique des états de valence est assez faible. Les deux densités spectrales du bas correspondent à des alliages lourds, la dispersion énergétique des états de valence commence à être non négligeable.

la base de la théorie de la canalisation. Van Dyck ([6] Van Dyck 1987, et [19] Van Dyck *et al.* 1989), qui est à l'origine de cette approximation l'appelle généralement "Atomic Column Approximation" (ACA). En fait l'ACA fait une approximation un peu plus "violente" que cela, en supposant que l'énergie moyenne des états de valence est égale à zéro ; ceci n'est pas exactement vérifié mais ce n'est pas d'une importance fondamentale. En effet cette énergie moyenne est toujours assez proche de zéro et ne dépend pas des configurations particulières mais seulement d'une sorte de milieu moyen. L'erreur commise en posant $\epsilon_{moy} = 0$ ne fait que modifier d'une même quantité pour toutes les colonnes le terme dans l'exponentielle $\exp[-i(\gamma_n - \gamma_{moy})z]$, puisque l'exponentielle en facteur $\exp[-i\gamma_{moy}z]$ est uniquement un terme de phase sans conséquence physique. Cela revient donc à faire une petite erreur sur l'énergie de coeur. Dans toute la suite on oubliera cette petite correction dans les formules ; en revanche dans tous nos calculs nous en avons tenu compte pour être le plus "quantitatif" possible.

L'opérateur d'évolution dans l'approximation de la colonne s'écrit donc :

$$U^{ACA}(z) = 1 + \sum_n |n\rangle (e^{-i\gamma_n z} - 1) \langle n| \quad (3.2)$$

L'approximation de la colonne ou théorie de la canalisation tire son nom du fait que dans ce formalisme les colonnes atomiques sont indépendantes et ne "voient" pas les colonnes voisines, et si un électron "arrive" sur une colonne il va rester canalisé le long de cette colonne (mis à part le terme ϵ_{moy} qui tient compte de l'influence moyenne). Si bien qu'à la sortie de la colonne l'électron n'aura vu que le désordre longitudinal.

3.4.2 L'approximation de la colonne atomique itérée (IACA)

Dans la discussion précédente nous avons un peu anticipé sur le résultat final car il a été supposé implicitement que l'approximation sur l'opérateur d'évolution pouvait s'itérer sur plusieurs couches atomiques. En effet l'approximation (3.2) n'est valable que sur une couche d'épaisseur d sur laquelle on a appliqué le potentiel projeté, c'est à dire sur une épaisseur de quelques Angström ; la question se pose alors du passage d'une couche à l'autre. Ce qui nous "sauve" dans l'approximation de la colonne c'est justement cette indépendance des colonnes.

Pour se convaincre pleinement de cette indépendance des colonnes il est utile d'écrire l'opérateur d'évolution pour une couche (c'est à dire sur une épaisseur où le potentiel projeté est applicable) sous une forme plus adaptée à une itération. Il est logique de définir un opérateur d'évolution pour une colonne isolée (sur une couche) comme $U_n = 1 + |n\rangle [\exp(-i\gamma_n z) - 1] \langle n|$, en utilisant la relation d'orthonormalité des états de coeur ($\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$) on montre alors que le produit de deux opérateurs U_n et $U_{n'}$ de colonnes

différentes commute et est égal à :

$$U_n U_{n'} = 1 + (U_n - 1) + (U_{n'} - 1) \quad n \neq n' \quad (3.3)$$

L'application répétée de cette relation pour toutes les colonnes nous permet d'écrire $U_{ACA}(z)$ sous forme du produit commutatif d'opérateurs d'évolution d'une colonne isolée :

$$\begin{aligned} U^{ACA}(z) &= \prod_n U_n = 1 + \sum_n |n \rangle (e^{-i\gamma_n z} - 1) \langle n| \\ U_n &= 1 + |n \rangle (e^{-i\gamma_n z} - 1) \langle n| \end{aligned} \quad (3.4)$$

Avec cette écriture il est clair que toutes les colonnes sont indépendantes. Cette approximation a plusieurs propriétés intéressantes :

- Premièrement elle reproduit de façon assez précise les effets dynamiques obtenus avec des calculs complets. Ceci s'explique par le fait que c'est une approximation qui va au delà d'un simple traitement en perturbation qui, on l'a vu, ne pourrait donner que des résultats assez médiocres. Nous avons représenté sur la figure 3.3 les résultats de calculs obtenus par la méthode de Bloch et des calculs obtenus par l'approximation ACA. Les calculs ont été effectués pour un cristal parfait et dans ce cas l'approximation de la colonne est valable sur toute l'épaisseur du cristal et donc on peut appliquer la formule (3.2) sur tout le cristal. L'accord entre les deux méthodes est presque "trop parfait", mais ceci est dû au fait que l'on a choisi un alliage léger. Pour un alliage lourd on sait que le doublet de valence joue un rôle important et l'accord serait beaucoup moins bon, voire "catastrophique" sur des fortes épaisseurs, d'autant plus que pour un alliage ordonné les colonnes sont pures. Par contre pour un alliage désordonné où la concentration de l'atome lourd n'est pas trop importante l'approximation de la colonne ne sera sans doute pas trop mauvaise. Nous reviendrons sur ce point un peu plus tard. Mais pour une grande gamme d'alliages légers cette approximation semble "marcher" sur des épaisseurs assez importantes.
- Deuxièmement c'est une approximation qui préserve l'unitarité de l'opérateur d'évolution (U^{ACA} est un opérateur unitaire) et donc elle se prête facilement à une itération. On est assuré qu'il n'y aura aucune divergence ou perte d'intensité qui se produit souvent dans les méthodes multislices.

Considérons à présent un vrai cristal désordonné. Pour ce faire on va utiliser de manière itérative l'expression approchée de l'opérateur d'évolution pour des couches successives (c'est ce que l'on appellera par la suite l'approximation de la colonne atomique itérée soit en anglais Iterated Atomic Column Approximation : IACA) que l'on notera par l'indice p . La partie de la colonne n située dans la couche p sera notée (n, p) , elle

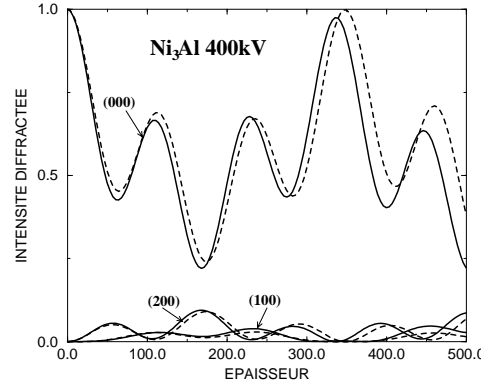


FIG. 3.3 – Evolution de l'intensité avec l'épaisseur pour le faisceau transmis (000) et les faisceaux diffractés (100) et (200) pour Ni_3Al . L'axe de zone est [001] et la tension accélératrice de 400kV. Les lignes en traits pleins correspondent à un calcul de Bloch avec 400 faisceaux, les lignes en traits pointillés correspondent à un calcul ACA.

contient en principe un seul site atomique (mais pas obligatoirement). L'état de coeur du site (n, p) sera noté $|n, p\rangle$ et l'énergie propre correspondante $\varepsilon_{n,p}$ ($\gamma_{n,p} = \varepsilon_{n,p}/2k_i$). L'opérateur d'évolution dans l'approximation ACA s'écrit à l'épaisseur $z = N_z d$ après N_z itérations (figure 3.4) :

$$U^{IACA}(z) = U^{N_z} \dots U^p \dots U^1$$

avec :

$$U^p = \prod_n \mathcal{U}_n^p \quad ; \quad \mathcal{U}_n^p = 1 + |n, p\rangle (e^{-i\gamma_{n,p}d} - 1) \langle n, p| \quad (3.5)$$

Or deux opérateurs d'évolution quelconques $\mathcal{U}_n^p, \mathcal{U}_{n'}^{p'}$ de colonnes différentes ($n' \neq n$) commutent, par conséquent on peut écrire l'opérateur d'évolution total comme un produit commutatif d'opérateurs d'évolution sur chaque colonne :

$$U^{IACA}(z) = \prod_n U_n \quad \text{avec} \quad U_n = \underbrace{\mathcal{U}_n^{N_z} \dots \mathcal{U}_n^p \dots \mathcal{U}_n^1}_{\text{produit ordonné}} \quad (3.6)$$

L'utilisation successive de la relation obtenue pour le produit de deux opérateurs d'évolution élémentaires $\mathcal{U}_n^p \mathcal{U}_{n'}^{p'} = 1 + (\mathcal{U}_n^p - 1) + (\mathcal{U}_{n'}^{p'} - 1)$ pour $n \neq n'$ montre que l'opérateur d'évolution total s'écrit toujours sous la même forme que l'opérateur d'évolution sur une seule couche, soit

$$U^{IACA} = \prod_n U_n = 1 + \sum_n (U_n - 1) \quad ; \quad U_n = \mathcal{U}_n^{N_z} \dots \mathcal{U}_n^p \dots \mathcal{U}_n^1 \quad (3.7)$$

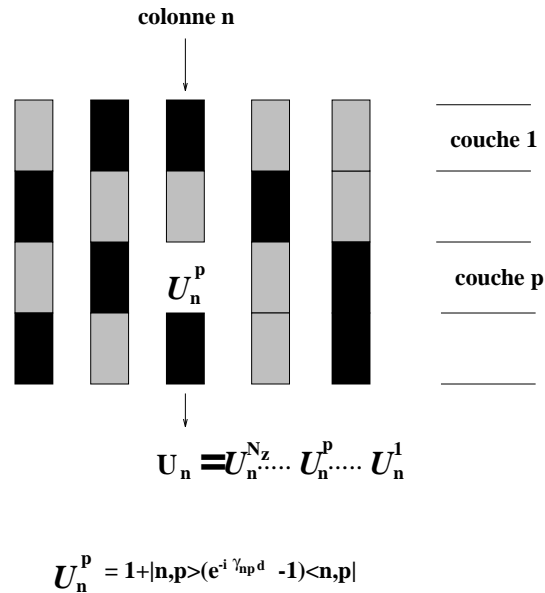


FIG. 3.4 – Représentation schématique de l’approximation de la colonne itérée.

Pour un alliage binaire $A_c B_{1-c}$ les deux états de coeur $|a\rangle$ et $|b\rangle$ sont différents et donc l’ordre du produit des opérateurs élémentaires $\mathcal{U}_n^{N_z} \dots \mathcal{U}_n^p \dots \mathcal{U}_n^1$ est important et n’est pas commutatif. Il nous donne l’ordre de “visite” des sites que l’électron “voit” le long de son trajet. Autrement dit ce formalisme de l’approximation de la colonne itérée prend en compte la distribution spécifique des atomes le long de la colonne, c’est ce que l’on appelle parfois de façon elliptique l’effet “top bottom” (discuté par [71] W. Coene *et al.* 1987 et [72] P. De Meulenaere *et al.* 1995).

3.4.3 L’approximation de la colonne simplifiée (SACA)

L’expression de l’opérateur d’évolution dans le formalisme IACA est très simple mais reste cependant assez difficile à manier du fait de la non commutativité des opérateurs élémentaires le long d’une même colonne. Il est utile de simplifier l’expression précédente afin de dégager les effets principaux engendrés par le désordre chimique, on pourra ensuite “raffiner” les approximations. Cette démarche est d’autant plus valable que l’on sait que l’approximation de la colonne est, comme son nom l’indique, une approximation, et il n’est sans doute pas nécessaire d’essayer de raffiner trop le modèle : on risquerait de s’attarder sur certains effets physiques “mineurs” alors que l’on sait que l’on en néglige d’autres. Ce modèle simplifié de l’approximation de la colonne va nous permettre d’obtenir des expressions analytiques d’une grande simplicité, notamment pour la diffusion

diffuse, il est également possible d'obtenir des expressions analytiques dans le cas général du formalisme IACA mais elles nécessitent des développements algébriques assez complexes qui sont reproduits dans l'annexe en fin de thèse.

La non-commutativité des opérateurs élémentaires est due au fait que deux atomes distincts ont des états de coeur $|a\rangle$ et $|b\rangle$ différents et donc les projecteurs $P_a = |a\rangle\langle a|$ et $P_b = |b\rangle\langle b|$ ne commutent pas. Le produit scalaire de deux états de coeur d'atomes différents doit toujours être strictement inférieur à un, mais le calcul montre qu'il est souvent assez près de un, il sera d'autant plus près de un que les atomes sont proches dans le tableau de Mendeleev. Une approximation simple consiste à prendre en compte la nature chimique des atomes uniquement par leur énergie de coeur en négligeant la différence entre les fonctions $1s$. C'est une approximation assez courante en théorie des alliages traités en liaisons fortes. Ceci est raisonnable tant que la différence énergétique $|\varepsilon_A - \varepsilon_B|$ n'est pas trop grande par rapport à l'énergie moyenne $\langle \varepsilon \rangle = x_A \varepsilon_A + x_B \varepsilon_B$. On considère donc un état de coeur commun aux atomes de l'alliage ; on peut par exemple choisir comme état de coeur, la fonction $1s$ obtenue par diagonalisation de l'Hamiltonien moyen $\langle H \rangle = T + \langle V \rangle$, il n'y a rien de très "scientifique" dans cette démarche il s'agit juste de faire un choix pour effectuer les calculs sans privilégier un atome plutôt qu'un autre. Avec cette approximation la nature chimique des atomes est prise en compte uniquement par leurs énergies de coeur, d'autre part dans cette limite les opérateurs d'évolution élémentaires deviennent commutatifs et l'opérateur d'évolution d'une colonne atomique s'exprime de façon immédiate en fonction de cet état $1s$ et des énergies de coeur de chaque atome. L'opérateur d'évolution dans cette approximation de la colonne simplifiée (SACA : "Simplified Atomic Column Approximation") est alors donné à l'épaisseur $z = N_z d$:

$$U_n^{SACA} = 1 + (e^{-i(N_n^A \gamma_A + N_n^B \gamma_B)d} - 1) |n\rangle\langle n| \quad (3.8)$$

où N_n^A et N_n^B sont les nombres d'atomes A et B dans la colonne $N_z = N_n^A + N_n^B$ étant le nombre total d'atomes dans chaque colonne. Si on note x_n la concentration de l'atome A dans la colonne n de l'alliage binaire $A_x B_{1-x}$ on peut écrire U_n^{SACA} en fonction d'une énergie de coeur moyenne de la colonne n , $\bar{\gamma}_n^c = x_n \gamma_A + (1 - x_n) \gamma_B$:

$$U_n^{SACA} = 1 + (e^{-i\bar{\gamma}_n^c z} - 1) |n\rangle\langle n| \quad (3.9)$$

Dans les travaux de Van Dyck *et al.* ([6] Van Dyck 1987,[19] Van Dyck *et al.* 1988, [72] De Meulenaere *et al.* 1995) l'approximation de la colonne est présentée de façon légèrement différente (nous noterons son approximation ACA' pour faire la distinction). On part de l'approximation du potentiel projeté sur toute l'épaisseur du cristal et on considère pour chaque colonne n un potentiel moyen \bar{V}_n relié aux concentrations $x_n^A = x_n$ et

$x_n^B = 1 - x_n$ d'atomes A et B dans la colonne ($\bar{V}_n = x_n V_A + (1 - x_n) V_B$). Ensuite est appliquée l'approximation de la colonne. Dans ce formalisme l'effet "top bottom" est toujours négligé. Pour chaque colonne n on doit déterminer l'état de coeur $|\tilde{n}\rangle$, et surtout l'énergie de coeur $\tilde{\gamma}_n$ associée au potentiel \bar{V}_n . L'opérateur d'évolution de la colonne s'écrit alors simplement à l'épaisseur z :

$$U^{ACA'}(z) = 1 + (e^{-i\tilde{\gamma}_n z} - 1)|\tilde{n}\rangle\langle\tilde{n}|$$

Cette approximation est légèrement différente de la nôtre pour deux raisons. Premièrement l'énergie $\tilde{\gamma}_n$ de la fonction $1s$ du potentiel moyen est en principe différente de la moyenne des énergies de coeur $\bar{\gamma}_n^c = x_n \gamma_A + (1 - x_n) \gamma_B$. Deuxièmement dans l'approximation de Van Dyck l'état de coeur varie en principe d'une colonne à l'autre.

Mais dans la pratique l'énergie propre de l'état de coeur de l'atome moyen est très proche de l'énergie moyenne des états de coeur, donc $\tilde{\gamma}_n \simeq \bar{\gamma}_n^c$, du moins pour des atomes A et B qui ne sont pas trop éloignés dans le tableau de Mendeleev. D'autre part la variation de l'état de coeur avec les variations de concentration de la colonne est absolument négligeable et l'on peut facilement se contenter d'une unique fonction de coeur obtenue avec le potentiel moyen. Par conséquent cette approximation qui consiste à appliquer le potentiel projeté sur toute l'épaisseur du cristal et ensuite utiliser l'approximation de la colonne est presque exactement équivalente à l'approximation de la colonne simplifiée. Cela prouve donc d'une certaine manière la validité de l'approximation du potentiel projeté pour les alliages désordonnés sur des épaisseurs assez importantes.

Comme nous l'avons remarqué l'effet "top bottom" est négligé dans le formalisme SACA, ce qui est raisonnable pour des épaisseurs pas trop importantes et des alliages ne possédant pas d'atomes lourds en forte concentration. Des études récentes semblent en effet confirmer ce fait. En réalité la question cruciale est de savoir si les fluctuations engendrées par l'effet "top bottom" sont plus ou moins importantes que les fluctuations engendrées par les variations de concentrations entre les colonnes. Des simulations récentes montrent clairement que ce sont les effets engendrés par les fluctuations de concentrations qui sont assez largement prédominants ([71] Coene *et al.* 1987, [72] De Meulenaere *et al.* 1995).

La formule (3.8) est extrêmement intéressante et riche malgré sa simplicité déconcertante. Notons θ_n le facteur de phase de l'équation (3.8) soit :

$$\theta_n = (N_n^A \gamma_A + N_n^B \gamma_B) d = (x_n \gamma_A + (1 - x_n) \gamma_B) z \quad \text{avec} \quad x_n = N_n^A / N_z \quad (3.10)$$

Le vecteur d'état s'écrit donc comme une somme indépendante de termes centrés sur chaque colonne, modulés par un coefficient de phase $\exp(-i\theta_n)$ qui dépend simplement de la concentration de la colonne. Ce terme de phase associé à chaque colonne n est une variable aléatoire du fait des fluctuations des concentrations. Il va donc provoquer des fluctuations dans l'espace réel, et engendrer en diffraction une diffusion diffuse qui va prendre de l'intensité aux réflexions de Bragg. Les deux "visions" de la diffraction dans l'espace réel ou réciproque, même si elles sont exactement équivalentes du point de vue mathématique puisque l'on passe de l'une à l'autre par une transformée de Fourier, nous fournissent des informations très différentes : dans l'espace réel on peut observer des fluctuations locales tandis que dans l'espace réciproque on obtient plutôt des informations globales moyennées. Nous allons revenir en détail sur ces points dans la suite de ce chapitre.

Cette formulation qui relie explicitement l'opérateur d'évolution aux concentrations des colonnes par l'intermédiaire de ce facteur de phase est le point essentiel car il permet de faire une analyse statistique précise. Cette analyse n'a pas pu être faite par Van Dyck *et al.* car le lien essentiel entre l'énergie de coeur du potentiel moyen et l'énergie de coeur moyenne ($\overline{\gamma}_n = \tilde{\gamma}_n$) qui permet de relier la fonction d'onde à la concentration est moins immédiat en utilisant leur formalisme ce qui les empêchait de faire une analyse statistique "propre".

3.5 Effet du désordre chimique dans l'espace réel : les fluctuations

3.5.1 Densité électronique dans le formalisme SACA

Nous avons vu que dans le formalisme ACA toutes les colonnes sont indépendantes et l'opérateur d'évolution s'écrit comme une somme d'opérateurs d'évolution associés à une colonne (formule (3.7)). Dans le cadre de l'approximation de la colonne simplifiée chaque opérateur d'une colonne donnée prend une forme extrêmement simple en fonction de l'état $1s$ commun et de la concentration de la colonne, qui intervient dans un facteur de phase θ_n (formule (3.10)). La fonction d'onde dans l'espace réel se décompose donc comme une somme de fonctions centrées sur chaque colonne :

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{\rho}, z) &= 1 + \sum_n \Psi_n(\vec{\rho} - \vec{n}, z) \\ \Psi_n(\vec{\rho}, z) &= (e^{-i\theta_n} - 1) f_c(0) \phi_1(\vec{\rho}) \\ \text{avec} \quad \phi_1(\vec{\rho}) &= \sqrt{\omega_s^0} \psi_{1s}(\vec{\rho})\end{aligned}\quad (3.11)$$

où $f_c(0)$ est égal à la moyenne de la fonction de coeur $f_c(0) = \int \psi_{1s}(\vec{\rho}) d\vec{\rho} / \sqrt{\omega_s^0}$. La densité électronique s'écrit donc en négligeant le recouvrement entre les colonnes :

$$\begin{aligned}I(\vec{\rho}, z) &\simeq 1 + \sum_n I_n(\vec{\rho} - \vec{n}, z) \\ I_n(\vec{\rho}, z) &= 2f_c(0) \phi_1(\vec{\rho}) [f_c(0) \phi_1(\vec{\rho}) - 1] (1 - \cos \theta_n)\end{aligned}\quad (3.12)$$

La dépendance spatiale (dans le plan) de la densité électronique est donnée par la fonction $f_c(0) \phi_1(\vec{\rho}) [f_c(0) \phi_1(\vec{\rho}) - 1]$, qui comme nous l'avons noté à maintes reprises possède un pic marqué sur les colonnes atomiques (entouré d'un léger anneau noir). Le contraste de chaque colonne est alors donné par l'amplitude du facteur $1 - \cos \theta_n$ qui est maximum pour $\cos \theta_n = -1$.

Si on considère un alliage *totalelement désordonné* la distribution de probabilité du nombre d'atomes A dans la colonne suit une loi binomiale centrée sur le nombre moyen d'atomes $\langle N_A \rangle = xN_z$ et de variance $\sigma_{N_z}^2$:

$$\sigma_{N_z}^2 = N_z x(1-x)$$

Par conséquent la probabilité de distribution de la variable aléatoire $\theta = (N_A \gamma_A + N_B \gamma_B) d$ suit également une loi binomiale centrée sur sa valeur moyenne :

$$\langle \theta \rangle = \bar{\gamma}^c z \quad \text{avec} \quad \bar{\gamma}^c = \langle \gamma^c \rangle = x\gamma_A + (1-x)\gamma_B \quad (3.13)$$

de variance ($\langle \theta^2 \rangle_c = \langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2$) σ_θ^2 donnée par :

$$\sigma_\theta^2 = \sigma_{N_z}^2 (\gamma_A - \gamma_B)^2 d^2 = N_z x(1-x) (\gamma_A - \gamma_B)^2 d^2 \quad (3.14)$$

Mais nous nous intéressons, non pas à la densité de probabilité de la variable θ , mais à son cosinus comme le montre la formule (3.12), et cela est très différent. En effet à la limite thermodynamique ($N_z, N_A \rightarrow \infty$), par exemple, on sait que la distribution de θ devient gaussienne et que sa largeur σ_θ croît également à l'infini (c'est le rapport σ_θ/N_z qui tend vers 0 comme $1/\sqrt{N_z}$) et devient donc très grand devant π , si bien que la distribution de θ modulo 2π va tendre vers une constante indépendante de la concentration, et que la distribution de $u = \cos \theta$ va alors tendre vers $1/\pi\sqrt{1-u^2}$. Ceci prouve qu'il n'y a pas de limite centrale pour la densité électronique dans la limite des grandes épaisseurs. Quand σ_θ est très petit la distribution doit être considérée comme une loi discrète, mais dans cette limite, la phase θ est également très petite donc on se trouve dans la limite d'objet de phase faible et la densité électronique de la colonne est proportionnelle à θ_n^2 .

Le cas intéressant, et le plus courant, est le cas intermédiaire où σ_θ est assez grand pour suivre une loi gaussienne mais suffisamment faible devant 2π . Dans cette limite on s'attend à ce que la distribution $\cos \theta$ soit plus ou moins centrée sur sa valeur moyenne $\langle \cos \theta \rangle$ que l'on peut déterminer en utilisant les résultats généraux sur les cumulants⁵

⁵Les cumulants sont extrêmement utiles en physique statistique, ils possèdent un grand nombre de propriétés assez "magiques".

On peut définir le cumulants ($\langle \rangle_c$) de variables aléatoires X_i , par récurrence à partir des moyennes classiques ($\langle \rangle$) comme :

$$\begin{aligned} \langle X_i \rangle &= \langle X_i \rangle_c \\ \langle X_i X_j \rangle &= \langle X_i X_j \rangle_c + \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle \\ \langle X_i X_j X_k \rangle &= \langle X_i X_j X_k \rangle_c + \langle X_i \rangle \langle X_j X_k \rangle_c + \langle X_j \rangle \langle X_i X_k \rangle_c \\ &\quad + \langle X_k \rangle \langle X_i X_j \rangle_c + \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle \langle X_k \rangle \\ &\dots \quad \dots \quad \dots \end{aligned}$$

Le cumulants d'ordre 1 est égal à la moyenne, le cumulants d'ordre 2 est égal à la covariance $\langle X_i X_j \rangle_c = \langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle$. Toute moyenne peut se décomposer en somme de produits de cumulants. Jusqu'ici ceci n'amène rien de neuf car il faut calculer les cumulants ! Cependant ceux-ci ont des propriétés très utiles dans bien des cas (pour une discussion détaillée, voir [73] Kubo 1962). Tout d'abord les cumulants sont nuls dès qu'ils contiennent deux variables aléatoires indépendantes. Ils possèdent également la propriété d'être invariants par translation c'est à dire que rajouter une constante quelconque aux variables aléatoires ne modifie pas le cumulants ($n > 1$).

On montre aussi que les cumulants peuvent être engendrés par une fonction génératrice par la relation suivante :

$$M(\xi_1, \dots, \xi_n) = \langle \exp \sum_i \xi_i X_i \rangle = \exp \langle \exp(\sum_i \xi_i X_i) - 1 \rangle_c$$

où les ξ_i sont des constantes réelles (on peut aussi choisir une fonction génératrice complexe en considérant

. Les cumulants sont particulièrement bien adaptés pour effectuer les moyennes d'exponentielles, en effet on a la relation :

$$\langle e^{-i\theta} \rangle = e^{-i\langle\theta\rangle} e^{-\frac{1}{2}\langle\theta^2\rangle_c} \dots e^{\frac{(-i)^k}{k!}\langle\theta^k\rangle_c} \dots$$

Si l'on suppose que θ suit raisonnablement une loi gaussienne alors tous les cumulants strictement supérieurs à 2 sont nuls et dans ce cas on a exactement $\langle e^{-i\theta} \rangle = \exp[-i\langle\theta\rangle] \exp[-\langle\theta^2\rangle_c/2]$ où le cumulants d'ordre deux $\langle\theta^2\rangle_c$ est égal à la variance σ_θ^2 . Au deuxième ordre on obtient donc pour la moyenne du cosinus $\langle \cos \theta \rangle = \cos \langle \theta \rangle \exp(-\sigma_\theta^2/2)$. Le calcul de la variance du cosinus se détermine de manière similaire en utilisant la relation bien connue $\cos^2 \theta = (1 + \cos 2\theta)/2$, on trouve alors :

$$\begin{aligned} \langle (\cos \theta)^2 \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2 &= (1 - e^{-\sigma_\theta^2})[(1 - e^{-\sigma_\theta^2})/2 + e^{-\sigma_\theta^2} \sin^2 \langle \theta \rangle] \\ &\simeq \sigma_\theta^2 \sin^2 \langle \theta \rangle \quad \text{pour } \sigma_\theta \rightarrow 0 \end{aligned}$$

La distribution de $\cos \theta$ est bien entendu dissymétrique aux *extrema* de $\cos \langle \theta \rangle$ ($\sin \langle \theta \rangle = 0$), c'est à dire quand le contraste est *minimum* ou *maximum*. Pour mesurer le taux de dissymétrie de la distribution on peut calculer le troisième moment centré, on trouve que quand σ_θ est petit le troisième moment centré est de l'ordre de σ_θ^4 et de signe opposé à $\cos \theta$.

◇ *Ces calculs utilisant les cumulants sont particulièrement pratiques car simples d'utilisation, mais il faut garder à l'esprit que la distribution de θ est binomiale,*

plutôt $M(i\xi_1, \dots, i\xi_n)$. On a en particulier pour la variable aléatoire unique X :

$$M(\xi) = \langle \exp \xi X \rangle = \exp \langle \exp(\xi X) - 1 \rangle_c$$

avec par définition :

$$\langle \exp(\xi X) - 1 \rangle_c = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \langle X^n \rangle_c$$

donc $\langle X^n \rangle_c$ s'écrit explicitement :

$$\langle X^n \rangle_c = \frac{d^n}{d\xi^n} \log \langle \exp \xi X \rangle_{\xi=0}$$

Une autre propriété particulière des cumulants est que tous les cumulants d'une variable gaussienne sont nuls pour n strictement supérieur à deux, et donc pour une variable gaussienne le développement de son exponentielle se limite à deux termes :

$$\langle e^{\xi X} \rangle = e^{\xi \langle X \rangle} e^{\frac{\xi^2}{2} \langle X^2 \rangle_c}$$

et il est possible de faire beaucoup de calculs exacts. En particulier il est possible d'obtenir une formule exacte pour la moyenne de $\exp[-i\theta]$. La probabilité d'avoir N_A atomes A dans la colonne est égale à $w_{N_z}(N_A)$:

$$w_{N_z}(N_A) = \frac{N_z!}{N_A!(N_z-N_A)!} x^{N_A} (1-x)^{N_z-N_A}$$

La moyenne de $\exp[-i\theta]$ est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \langle e^{-i\theta} \rangle &= \sum_{N_A=0}^{N_A=N_z} \frac{N_z!}{N_A!(N_z-N_A)!} e^{-i(N_A\gamma_A + (N_z-N_A)\gamma_B)d} \\ &= (xe^{-i\gamma_A d} + (1-x)e^{-i\gamma_B d})^{N_z} \end{aligned}$$

On peut formellement écrire $x\exp(-i\gamma_A d) + (1-x)\exp(-i\gamma_B d)$ sous la forme $\rho\exp(-i\phi)$, et on montre que :

$$\rho = \sqrt{1 - 4x(1-x)\sin^2 \frac{(\gamma_A - \gamma_B)d}{2}}$$

$$\phi = \arctan \frac{x \sin \gamma_A d + (1-x) \sin \gamma_B d}{x \cos \gamma_A d + (1-x) \cos \gamma_B d}$$

Les paramètres $\gamma_A d$ et $\gamma_B d$ sont petits et en principe le développement de ρ et ϕ doivent être rapidement convergents. Le développement de ρ en puissance de $\gamma_A d$ et $\gamma_B d$ ne donne que des termes pairs, tandis que le développement de ϕ ne donne que des termes impairs, ce qui est conforme au développement en cumulants introduit précédemment. Il est alors clair qu'au second ordre on a :

$$\rho \simeq 1 - x(1-x) \frac{(\gamma_A - \gamma_B)^2 d^2}{2} \simeq e^{-x(1-x)(\gamma_A - \gamma_B)^2 d^2 / 2}$$

$$\phi \simeq x\gamma_A d + (1-x)\gamma_B d$$

On retrouve bien l'expression obtenue précédemment pour $\langle e^{-i\theta} \rangle$ soit :

$$\langle e^{-i\theta} \rangle \simeq e^{-i\bar{\gamma}z} e^{-\sigma_\theta^2 / 2}$$

De la discussion précédente il ressort que le paramètre important est la largeur de la distribution de la phase σ_θ . Si σ_θ est relativement faible, les fluctuations du cosinus engendrées par les fluctuations de concentration seront assez faibles, si bien qu'il sera possible de déterminer la valeur moyenne de la phase $\langle \theta \rangle$ (et donc de la concentration

atomique) à partir de l'observation de la densité électronique. En revanche si σ_θ est grand devant un, les fluctuations de concentration provoqueront de telles perturbations sur le cosinus qu'il sera impossible d'obtenir une quelconque information sur les concentrations locales. Ce paramètre σ_θ sera faible lorsque l'épaisseur et le "contraste" atomique $|\gamma_A - \gamma_B|$ ne sont pas trop importants. Remarquons également que la largeur de la distribution du cosinus dépend de $\sin \langle \theta \rangle$, c'est à dire qu'aux *extrema* du cosinus ($\sin \langle \theta \rangle = 0$) ses fluctuations sont minimales, ce qui signifie qu'aux conditions extrêmes de contraste les fluctuations de l'image vont être les plus faibles.

Il est important de bien comprendre ce que signifient ces fluctuations physiquement. Que les fluctuations de concentration du cristal soient "autorisées" ou non (ensemble canonique ou grand canonique), localement, notamment le long d'une colonne, des fluctuations de concentration vont se produire. Cela signifie que l'ensemble des atomes d'une colonne n'est pas un ensemble canonique (le nombre exact d'atomes de chaque espèce n'est pas fixé exactement mais en moyenne), et les fluctuations de concentration le long d'une colonne vont avoir des conséquences importantes. Le fait que le cristal tout entier soit traité comme un ensemble canonique ou grand canonique n'aura en revanche aucune influence.

Pour un alliage totalement désordonné les fluctuations de concentration sur une colonne comptant N_z atomes sont de l'ordre de $\delta x = \sqrt{x(1-x)/N_z}$, et sont d'autant plus faibles que le nombre d'atomes dans la colonne est important. Cependant une fluctuation de concentration de l'ordre de δx provoque sur la phase $\theta = (x\gamma_A + (1-x)\gamma_B)N_z d$ une variation qui peut être très grande puisque :

$$\delta\theta = \delta x(\gamma_A - \gamma_B)N_z d = \sqrt{x(1-x)N_z}(\gamma_A - \gamma_B)d$$

Contrairement aux fluctuations de concentration qui tendent vers zéro comme $1/\sqrt{N_z}$, à la limite thermodynamique, les fluctuations de la phase tendent vers l'infini comme $\sqrt{N_z}$. Cela signifie qu'à très grande épaisseur une fluctuation infime de concentration provoque une très grande fluctuation de l'image. Comme nous l'avons déjà indiqué, à très forte épaisseur la répartition du cosinus va être presque totalement aléatoire et l'image de la densité électronique sera formée d'une distribution aléatoire de points d'intensité plus ou moins intense. La densité de probabilité du cosinus d'un "bruit blanc" est $1/\pi\sqrt{1-u^2}$ ($u = \cos\theta$) de moyenne nulle, indépendamment de la concentration, il sera donc impossible de déterminer la concentration dans l'échantillon à partir d'une analyse d'image haute résolution.

Par contre pour des valeurs de σ_θ "raisonnables" on s'attend à obtenir une densité électronique qui reflète assez bien la valeur de la concentration moyenne. Si on a un

alliage uniforme de concentration moyenne x dans des conditions telles que $\sigma_\theta \ll \pi$, les fluctuations de l'image seront assez faibles et si on effectue une moyenne de la densité électronique sur les différentes colonnes on va pouvoir déterminer la valeur de $\langle \cos \theta \rangle \simeq \cos \langle \theta \rangle$, avec $\langle \theta \rangle = (x\gamma_A + (1-x)\gamma_B)z$ et donc si on a une idée de l'épaisseur de l'échantillon cela nous permet en principe de trouver la concentration dans l'échantillon.

3.5.2 Application : l'étude des interfaces

Intéressons-nous à présent à un problème d'un grand intérêt pratique : les interfaces entre deux régions de concentrations différentes. Considérons par exemple une interface plane telle qu'une concentration moyenne x_n puisse être définie pour chaque plan parallèle à l'interface. La moyenne de la phase $\langle \theta \rangle$ ainsi que la variance du cosinus σ_θ dépendent à présent de n . Si $\sigma_\theta(n)$ est trop grand la discussion précédente nous montre que l'interface sera à peine visible (du moins si l'interface sépare deux régions de concentrations c_0 et c_1 différentes de zéro ou un car dans ce cas la zone ou le cristal est monoatomique ne présente aucune fluctuation et se distingue assez nettement d'une zone d'alliage). Par contre si $\sigma_\theta(n)$ est assez faible l'image va refléter la concentration moyenne par la relation $\langle \cos \theta(n) \rangle \simeq \cos(x_n\gamma_A + (1-x_n)\gamma_B)z$. C'est une relation non linéaire sauf si le profil de concentration à l'interface entre c_0 et c_1 induit une variation de $\cos \langle \theta(n) \rangle$ sur une zone où le cosinus est presque linéaire : pour cela il ne faut évidemment pas que la variation de concentration δc provoque une variation de la phase $\delta \langle \theta \rangle = \delta c(\gamma_A - \gamma_B)z$ supérieure à π , mais il ne faut pas non plus que cette variation de concentration induise un variation de la phase à l'endroit où le cosinus "tourne", c'est à dire au passage d'un maximum ou d'un minimum. Pour avoir une relation linéaire entre la variation de concentration et l'image de la densité électronique il faut que les deux valeurs extrêmes de la phase θ_0 et θ_1 , correspondant aux deux régions séparées par l'interface, se situent sur le même "flanc" du cosinus.

Un cas idéal : $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Appliquons l'analyse précédente à des exemples précis qui ont été étudiés récemment. Considérons un gradient de concentration dans le semi-conducteur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ([69] De Jong et Van Dyck 1990, [74] Ourmazd *et al.* 1993). La structure de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est la fameuse structure de la "Blende" formée de deux réseaux CFC décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube (voir figure 3.5), les atomes d'Arsenic occupant un des réseaux CFC les atomes d'Aluminium et de Gallium occupant l'autre réseau. Vue selon l'axe [001] la structure est formée de colonnes soit d'Arsenic pur soit d'une répartition aléatoire de Gallium et d'Aluminium. En projection [001] la structure

forme un réseau carré de maille $a/2$ ($a \simeq 5.6\text{\AA}$), les colonnes d'Arsenic étant aux coins des carrés et les colonnes mixtes au centre des carrés (voir figure 3.6). Ce cas est idéal pour l'application de l'approximation de la colonne pour deux raisons : tout d'abord les atomes de l'alliage sont tous des atomes relativement légers, de plus la structure est très peu compacte, la distance entre deux atomes successifs de la colonne est de 5.6\AA et le potentiel projeté en est d'autant plus faible. Il s'agit donc d'un cas où l'approximation de la colonne va particulièrement bien s'appliquer.

Les fluctuations dans ce cas proviennent uniquement des colonnes mixtes Al/Ga (du moins si on est dans l'approximation de la colonne parfaite). Un calcul atomique bi-dimensionnel pour un potentiel accélérateur de 400kV nous permet d'obtenir les énergies propres de l'Hamiltonien d'une colonne atomique, on trouve $\gamma_{Al} = -0.012\text{\AA}^{-1}$ et $\gamma_{Ga} = -0.03\text{\AA}^{-1}$. A une épaisseur $z = 170\text{\AA}$ (soit $N_z = 30$ atomes dans la colonne) pour une concentration x on obtient $\sigma_\theta = 0.56\sqrt{x(1-x)} \leq 0.28 \simeq \pi/10$, qui correspond à une fluctuation de concentration de $\delta x = \sqrt{x(1-x)}/N_z$ inférieure à 9%. Nous sommes donc dans des conditions très favorables et la densité électronique doit répondre assez fidèlement aux variations de concentration. Sur la figure 3.7 nous avons représenté la distribution de la phase et du cosinus pour diverses concentrations d'Aluminium entre 0 et 50%. La largeur de la distribution de la phase est assez faible par rapport à π , et suit en très bonne approximation une loi gaussienne sauf pour les faibles concentrations, puisqu'alors la binomiale tend vers la distribution de Poisson aux faibles concentration, qui est une loi dissymétrique, ce qui est clairement visible sur la figure 3.7 pour les concentrations de 5 et 10% d'Aluminium. Il est clair que cette dissymétrisation de la distribution de la phase se traduit également sur le cosinus. Pour des concentrations entre 10 et 90% la distribution de la phase se comporte tout à fait comme une loi gaussienne, mais cela ne signifie pas que le cosinus se comporte de la même manière ; cela ne sera le cas que lorsque le centre de la distribution de la phase se situe suffisamment loin des *extrema* du cosinus c'est à dire 0 (2π) et π . Si la distribution de la phase est proche de 0 ou π c'est à dire si l'on est proche d'un *maximum* ou d'un *minimum* de contraste de la densité électronique ($\cos < \theta > = \pm 1$) alors la distribution du cosinus se dissymétrise et a tendance à favoriser les *minima* ou *maxima* de contraste : ce cas de figure est illustré sur la figure 3.7 pour la concentration de 50% d'Aluminium.

Etudions à présent une interface où l'on fait varier la concentration d'Aluminium entre 0 et 50%. La moyenne de la phase varie entre 5 et 3.8 (très proche de π), la phase varie donc sur un intervalle qui ne contient aucun *extremum* du cosinus si bien que l'on s'attend à une variation quasi-linéaire de la densité électronique transversalement à l'interface. A chaque plan parallèle à l'interface correspond une concentration x_n , toutes les colonnes

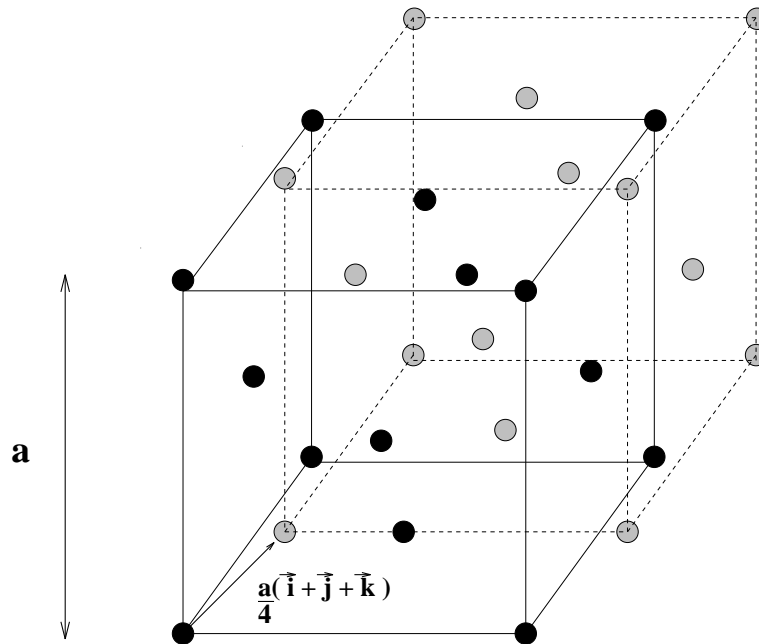


FIG. 3.5 – Structure de la “blende” formée de deux réseaux CFC décalés l’un par rapport à l’autre d’un quart de diagonale du cube. Le réseau formé des points noirs est occupé par des atomes d’Arsenic, le réseau formé de points gris est occupé par des atomes de Gallium et d’Aluminium.

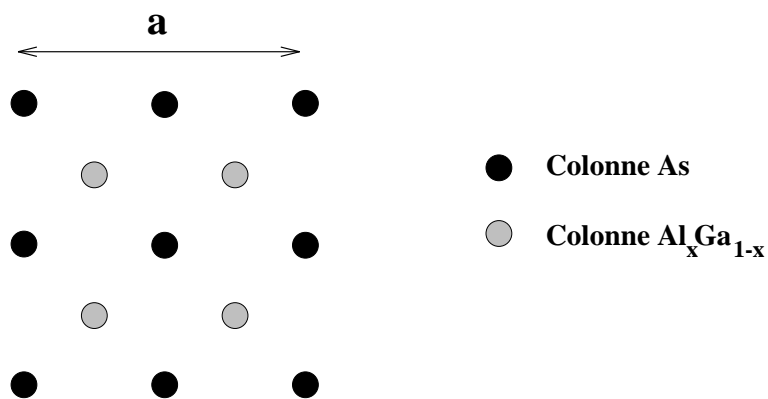


FIG. 3.6 – Structure de la “blende” en projection selon l’axe $[001]$

à l'intérieur d'un de ces plans sont en principe équivalentes, mais compte tenu des fluctuations de concentration le long d'une colonne, cela va induire une fluctuation de la densité électronique le long d'un même plan. Ces fluctuations de la densité électronique seront assez faibles si la largeur de la distribution de la phase n'est pas trop importante, ce qui est le cas pour $Al_xGa_{1-x}As$. Afin d'obtenir un profil non perturbé par les fluctuations il suffit d'effectuer une moyenne le long de chaque plan ce qui revient à faire la moyenne de $\cos \theta$ pour toutes les concentrations entre 0 et 50%. On obtient ainsi le profil de $\langle \cos \theta(n) \rangle \simeq \cos \langle \theta(n) \rangle \exp(-\sigma_{\theta(n)}^2/2) \simeq \cos \langle \theta(n) \rangle$ car σ_{θ} est petit devant un (pour une concentration de 50% la dispersion de θ est égale à $\sigma_{\theta} = 0.28$ donnant un terme d'atténuation exponentielle $\exp[-\sigma_{\theta}^2/2] \simeq 0.96$ négligeable). Nous avons représenté sur la figure 3.8 le profil de l'intensité au centre de la colonne atomique. Nous avons également représenté le profil obtenu par un calcul IACA complet : l'accord entre les deux calculs est excellent. Comme on s'y attendait la densité électronique varie presque linéairement avec la concentration sur une grande gamme de concentration à une épaisseur relativement importante. Il est clair par contre, que si l'on fait varier la concentration au delà de 50% on arrive à un *extremum* du contraste où la densité électronique variera peu avec la concentration pour diminuer ensuite.

Les faibles fluctuations dans ce cas d'alliage léger font que les variations de la densité électronique sont assez douces et il est possible de les relier simplement au profil de concentration, il est donc tout à fait envisageable de déterminer un profil de concentration à partir d'une image de la densité électronique.

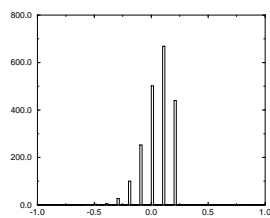
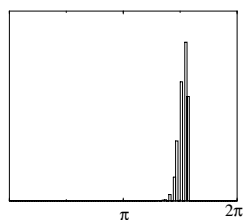
Un cas problématique : $NiAl_xAu_{1-x}$

Étudions à présent le cas plus problématique où un atome lourd d'Or remplace l'Aluminium dans l'alliage Ni_3Al ([75] Péniçon 1993). Le contraste atomique est très important, à 400kV on trouve $\gamma_{Al} = -0.024\text{\AA}^{-1}$ et $\gamma_{Au} = -0.21\text{\AA}^{-1}$. Il est clair qu'avec un tel contraste l'approximation de la colonne n'est pas applicable sur d'importantes épaisseurs, on ne pourra donc la considérer comme une méthode quantitative. Cependant si l'on peut mettre en évidence des effets importants du désordre chimique dans cette approximation, une canalisation imparfaite ne fera que rendre les phénomènes plus complexes, mais qualitativement il n'y a aucune raison que les effets principaux soient modifiés.

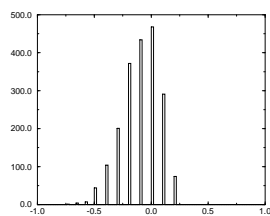
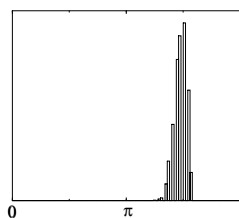
A une épaisseur de 170\AA (soit $N_z = 47$ atomes dans la colonne) on trouve une dispersion de la phase de $\sigma_{\theta} = 4.55\sqrt{x(1-x)} \leq 2.27 \simeq \pi$ qui correspond à une fluctuation de concentration inférieure à 7%. Cela signifie qu'une variation de concentration relativement faible provoque une variation de la phase de l'ordre de π , il paraît alors difficile d'espérer obtenir une quelconque information sur la concentration. Par exemple le simple fait d'ajouter ou de retrancher un atome d'Or dans la colonne provoque une fluctuation de

Distribution de θ Distribution de $\cos \theta$

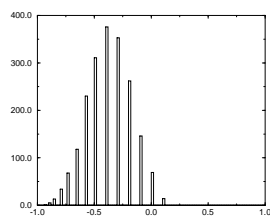
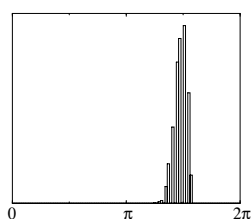
5% d'Aluminium



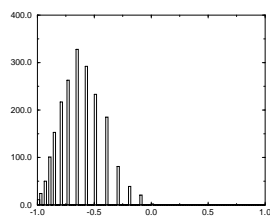
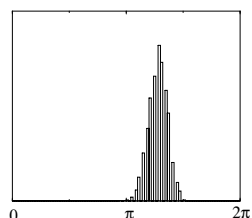
10% d'Aluminium



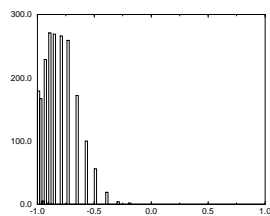
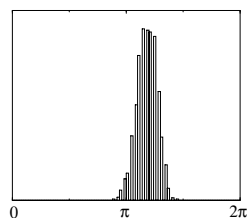
20% d'Aluminium



30% d'Aluminium



40% d'Aluminium



50% d'Aluminium

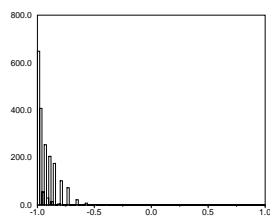
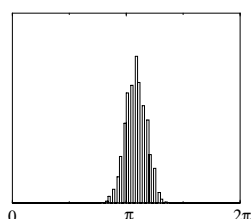


FIG. 3.7 – Distribution de la phase et de son cosinus pour des colonnes contenant 30 atomes (épaisseur 170\AA) de Al et Ga à différentes concentrations.

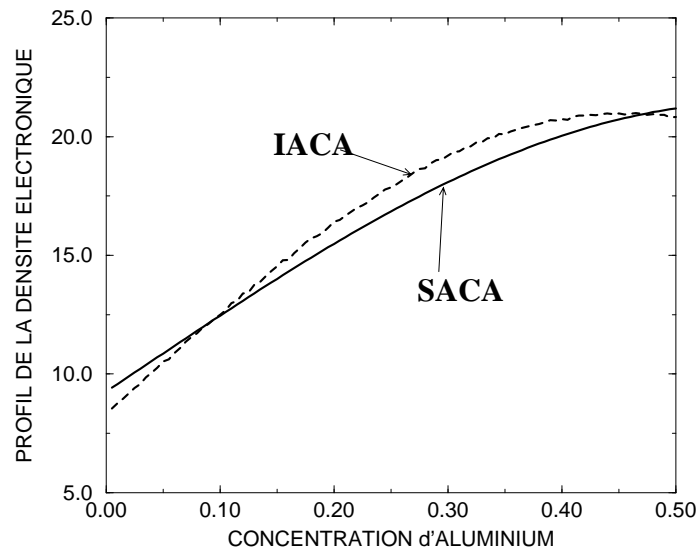


FIG. 3.8 – Profil de la densité électronique (moyenné le long des plans d'égalles concentrations, parallèles à l'interface) au centre de la colonne dans l'approximation de la colonne simplifiée (trait plein) et dans l'approximation de la colonne itérée (trait pointillé) pour des colonnes Al_xGa_{1-x} , où la concentration varie de $x = 0$ à $x = 50\%$. Dans l'approximation SACA le profil de la densité électronique est relié directement au profil de $\langle \cos \theta \rangle \simeq \cos \langle \theta \rangle \exp(-\sigma_\theta^2/2) \simeq \cos \langle \theta \rangle$.

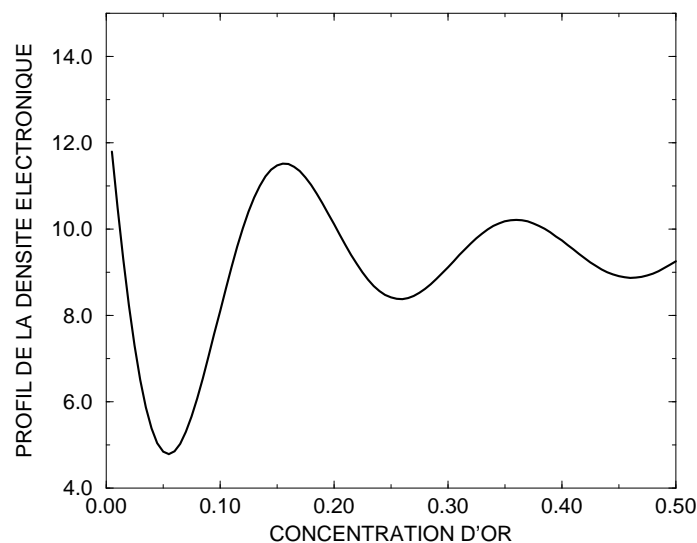


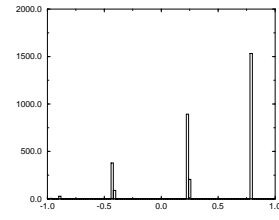
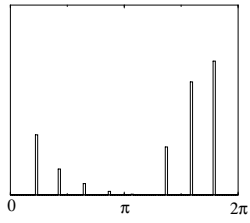
FIG. 3.9 – Profil de la densité électronique (moyenné le long des plans d'égalles concentrations, parallèles à l'interface) au centre de la colonne dans l'approximation de la colonne simplifiée, pour des colonnes Au_xAl_{1-x} où la concentration varie de $x = 0$ à $x = 50\%$. Dans cette approximation le profil de la densité électronique est relié directement au profil de $\langle \cos \theta \rangle \simeq \cos \langle \theta \rangle \exp(-\sigma_\theta^2/2)$.

concentration de $\delta x = 1/N_z$ soit une fluctuation de la phase de $\delta\theta = (\gamma_{Au} - \gamma_{Al})d \simeq 0.66$. On comprend alors que les fluctuations de la densité électronique seront si importantes que celle-ci ressemblera à une distribution quasiment aléatoire.

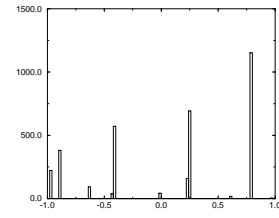
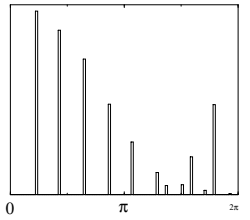
Sur les figures 3.10 ont été représentées les distributions de la phase et du cosinus. Comme on s'y attendait la largeur de la distribution de la phase est tellement importante même aux faibles concentrations que ramenée dans l'intervalle $[0, 2\pi]$ elle devient totalement aléatoire et le cosinus se comporte de façon très complexe sans aucune structure simple. Dans ces conditions le profil de la densité électronique en fonction de la concentration, ne sera pas du tout linéaire et les fluctuations seront si fortes que la moyenne effectuée le long des plans de même concentration va avoir tendance à donner un fond continu constant (la moyenne du cosinus d'un bruit blanc est nulle). La figure 3.9 confirme effectivement ces prévisions : on voit apparaître de nombreuses oscillations et plus on s'approche de la concentration de 50% plus les fluctuations sont importantes ce qui se traduit par une atténuation exponentielle $\exp[-\sigma_\theta^2/2]$ de plus en plus forte : à partir d'une concentration de 20% le profil devient presque totalement plat ce qui exclut toute détermination de concentration.

Distribution de θ Distribution de $\cos \theta$

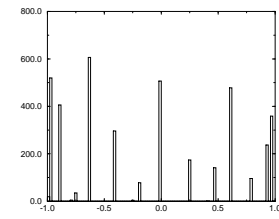
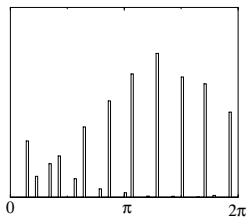
5% d'Or



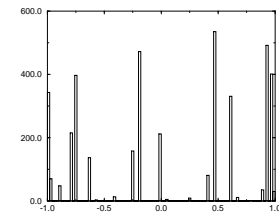
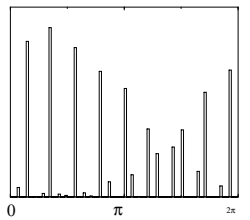
10% d'Or



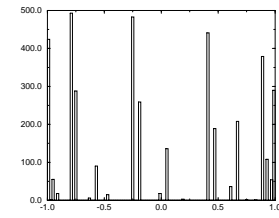
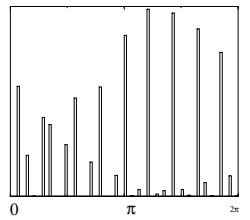
20% d'Or



30% d'Or



40% d'Or



50% d'Or

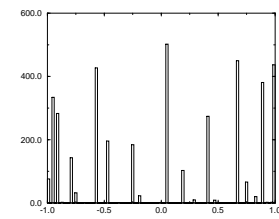
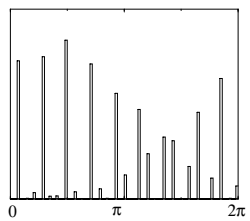


FIG. 3.10 – Distribution de la phase et de son cosinus pour des colonnes contenant 47 atomes (épaisseur 170\AA) de Au et Al à différentes concentrations.

3.6 Désordre chimique et diffraction : la diffusion diffuse

On a vu que dans l'espace réel le désordre chimique se traduit par des fluctuations locales (variant selon les colonnes) de la densité électronique. Ces fluctuations étant d'autant plus importantes que les atomes de l'alliage possèdent un contraste chimique important et que l'épaisseur est grande. Ces fluctuations engendrent dans l'espace réciproque la diffusion diffuse. Plus les fluctuations sont importantes plus l'intensité diffractée aura tendance à "partir" dans la diffusion diffuse.

La diffusion diffuse fournit une information cruciale sur l'ordre à courte distance dans les alliages (mais aussi dans tous les matériaux comportant une forme de désordre, chimique ou positionnel : matériaux amorphes, liquides etc...). Alors que la diffusion diffuse est très communément utilisée en diffraction X et neutrons, jusqu'à présent assez peu de résultats ont été obtenus en microscopie électronique, ceci est dû essentiellement à deux facteurs :

- Premièrement les effets dynamiques compliquent sérieusement l'analyse. Alors que dans l'approximation cinématique il existe une relation linéaire entre le potentiel atomique et la fonction d'onde permettant d'obtenir une expression "triviale" de la fonction d'onde à partir des paramètres d'ordre à courte distance, les diffusions multiples par contre "détruisent" ces relations linéaires.
- Deuxièmement la microscopie électronique n'est pas encore suffisamment quantitative pour déterminer précisément la diffusion diffuse expérimentalement, ce qui n'incite bien sûr pas les expérimentateurs à s'y intéresser de près. Mais il est clair que les progrès technologiques permettront un jour de faire de la diffraction véritablement quantitative (la caméra CCD et la méthode de "l'imaging plate" sont sans doute des voies d'avenir), en particulier il faudrait pouvoir filtrer les électrons en énergie de manière à ne garder que les diffusions élastiques. En effet la diffusion diffuse est un phénomène très "fin" et sa détermination quantitative nécessite des mesures très précises avec un minimum de bruit de manière à ne pas mélanger des informations venant de phénomènes physiques différents : absorption, diffusion inélastique etc... Par contre il y a de fortes chances que l'analyse de la diffraction filtrée en énergie devienne encore plus complexe de par la précision des mesures, mais cela aura le mérite de stimuler à la fois la recherche théorique et expérimentale.

3.6.1 Approximation de la colonne et facteur de diffusion dynamique

Dans l'approximation de la colonne le vecteur d'état peut s'écrire formellement :

$$|\Psi_z\rangle = |0\rangle + \sum_n (U_n - 1)|0\rangle$$

où U_n est l'opérateur d'évolution de la colonne n , soit le produit le long de la colonne des opérateurs d'évolution élémentaires :

$$\mathcal{U}_n^p = 1 + |n, p\rangle [\exp(-i\gamma_{n,p}d) - 1] \langle n, p|$$

Dans l'approximation de la colonne simplifiée on ne considère qu'une seule fonction de coeur commune, tous les opérateurs élémentaires commutent et U_n s'exprime très simplement à l'aide du facteur de phase $\theta_n = (N_A^n \gamma_A + N_B^n \gamma_B)d$, soit $U_n = 1 + |n\rangle [\exp(-i\theta_n) - 1] \langle n|$. De manière générale dans l'approximation de la colonne itérée les opérateurs d'évolution élémentaires ne commutent pas entre eux mais il est toujours possible d'écrire U_n sous la forme :

$$U_n = 1 + X_{a,a}^n |a_n\rangle \langle a_n| + X_{b,b}^n |b_n\rangle \langle b_n| + X_{a,b}^n |a_n\rangle \langle b_n| + X_{b,a}^n |b_n\rangle \langle a_n|$$

$|a_n\rangle$ et $|b_n\rangle$ étant les états de coeur respectivement des atomes A et B , centrés sur la colonne n . Les coefficients $X_{a,a}^n$, $X_{b,b}^n$, $X_{a,b}^n$ et $X_{b,a}^n$ dépendent de l'agencement des atomes A et B le long de la colonne.

L'amplitude diffractée peut se mettre sous la forme :

$$\Psi(\vec{q}, z) = \delta_{\vec{q},0} + \frac{1}{N_s} \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{n}} \tilde{f}_n(q) \quad (3.15)$$

Avec dans l'approximation SACA :

$$\begin{aligned} \tilde{f}_n(q) &= f(q)f(0)[e^{-i\theta_n} - 1] \\ f(q) &= \frac{1}{\sqrt{\omega_s^0}} \int \Psi_{1s}(\vec{\rho}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\rho}} d\vec{\rho} \end{aligned}$$

ou plus généralement dans l'approximation de la colonne itérée :

$$\tilde{f}_n(q) = X_{a,a}^n f_A(q)f_A(0) + X_{b,b}^n f_B(q)f_B(0) + X_{a,b}^n f_A(q)f_B(0) + X_{b,a}^n f_B(q)f_A(0)$$

La formule 3.15 est extrêmement intéressante car elle permet d'écrire l'amplitude diffractée à l'aide de facteurs de diffusion effectifs $\tilde{f}_n(q)$ prenant en compte les effets dynamiques (cette notion de facteur de diffusion effectif a été introduite pour la première

par Shindo [76] 1988 mais en utilisant une démarche différente parfois un peu difficile à suivre, c'est Van Dyck [19] qui l'a exprimé sous sa forme plus agréable dans le cadre de l'approximation de la colonne).

◇ *Bien entendu à faible épaisseur on retrouve l'expression cinématique du facteur de diffusion. En effet à faible épaisseur l'approximation du potentiel projeté peut raisonnablement être appliquée (l'effet top-bottom est alors négligé) et les deux formulations IACA et SACA sont équivalentes. Comme cela a déjà été remarqué la formulation SACA telle que nous l'avons formulée est quasiment équivalente à la démarche qui consiste à appliquer l'approximation de la colonne au potentiel projeté \bar{V} sur toute la colonne (formalisme ACA' proposé par Van Dyck) car l'énergie de coeur $\tilde{\varphi}$ de l'Hamiltonien projeté $\bar{H}=\tau+\bar{V}$ est très proche de la moyenne des énergies de coeur sur la colonne $\bar{\varphi}$. Si on développe au premier ordre l'opérateur d'évolution associé à l'Hamiltonien projeté de la colonne n on trouve l'expression décrite à maintes reprises :*

$$\langle \vec{q} | \Psi_z \rangle = \langle \vec{q} | e^{-i\bar{H}_n z / 2k_i} | 0 \rangle \simeq \delta_{\vec{q},0} - i \frac{\bar{V}_n(\vec{q})}{2k_i} z$$

Ce qui donne pour le facteur de diffusion effectif de la colonne n :

$$\tilde{f}_n(q) \underset{z \rightarrow 0}{\simeq} -i \frac{\bar{V}_n(q)}{2k_i} z$$

D'autre part l'utilisation du développement de l'Hamiltonien \bar{H}_n dans sa base propre permet d'écrire compte tenu de l'approximation de la colonne :

$$\langle \vec{q} | \bar{H}_n | 0 \rangle = \delta_{\vec{q},0} + V_n(\vec{q}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) C_{\alpha}(\vec{q}) \varepsilon_{\alpha} \underset{ACA}{\simeq} f(\vec{q}) f(0) \tilde{\varepsilon}_n$$

L'équivalence entre la formulation SACA et la formulation ACA' de Van Dyck nous donne en limite faible épaisseur (objet de phase faible) :

$$f(q) f(0) \theta_n \simeq \frac{\bar{V}_n(q)}{2k_i} z$$

ce qui achève de faire le lien entre les deux démarches.

Cette formulation en terme de facteur de diffusion dynamique est donc totalement cohérente avec la limite cinématique. La "beauté" de cette expression est qu'elle permet de prendre en compte les effets dynamiques d'une façon très simple et relativement complète tout en conservant un formalisme similaire à la limite cinématique valable en diffraction X ou neutron.

Notons cependant une différence importante : en diffraction X ou neutron le potentiel est tridimensionnel et les facteurs de diffusion sont reliés à chaque atome du cristal. Tandis que la formule obtenue pour la diffraction des électrons rapides fait intervenir des facteurs de diffusion effectifs associés aux colonnes atomiques et donc à l'intérieur de ce terme est "cachée" une information sur ce que l'électron a "vu" le long de la colonne. Cette différence importante est liée à la géométrie particulière de la microscopie électronique en transmission, qui du fait de la forte énergie des électrons sépare implicitement le mouvement longitudinal du mouvement transversal et l'on se retrouve avec un problème plus ou moins bidimensionnel mais où chaque terme bidimensionnel contient une information sur toute la colonne.

Par la suite nous poserons pour des raisons de commodité $\varphi_n(q) = \delta_{\vec{q},0} + \tilde{f}_n(q)$ de façon à pouvoir écrire l'amplitude diffractée sous la forme compacte :

$$\Psi(\vec{q}, z) = \frac{1}{N_s} \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{n}} \varphi_n(q) \quad (3.16)$$

3.6.2 Formalisme de la diffusion diffuse

En diffraction une moyenne s'effectue automatiquement sur l'échantillon, ce qui est clair sur la formule (3.15) (3.16), où la moyenne sur le nombre de colonnes dans le plan apparaît explicitement. Mais physiquement ce n'est pas l'amplitude diffractée que l'on observe mais l'intensité $I(q, z) = |\Psi(\vec{q}, z)|^2$ qui s'écrit :

$$I(\vec{q}, z) = \frac{1}{N_s^2} \sum_{n,m} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{n}-\vec{m})} \varphi_n(q) \varphi_m^*(q)$$

si l'on effectue la moyenne d'ensemble (équivalente à la moyenne spatiale) on obtient pour l'intensité diffractée :

$$I(\vec{q}, z) = \frac{1}{N_s^2} \sum_{n,m} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{n}-\vec{m})} \langle \varphi_n(q) \varphi_m^*(q) \rangle$$

La moyenne du produit de deux variables aléatoires peut se décomposer en deux termes en utilisant les cumulants (qui au second ordre sont égaux aux moments centrés d'ordre deux) soit :

$$\langle \varphi_n(q) \varphi_m^*(q) \rangle = \langle \varphi_n(q) \rangle \langle \varphi_m^*(q) \rangle + \langle \varphi_n(q) \varphi_m^*(q) \rangle_c$$

ce qui permet d'écrire formellement l'intensité en deux termes, dont un est le carré de l'amplitude moyenne formée de pics de Dirac sur les réflexions fondamentales, et le deuxième est l'intensité diffuse dans tout l'espace réciproque.

$$I(\vec{q}, z) = I_{Bragg}(\vec{q}, z) + I_{diff}(\vec{q}, z) \quad (3.17)$$

$$I_{Bragg}(\vec{q}, z) = |\langle \Psi(\vec{q}, z) \rangle|^2 \quad ; \quad I_{diff}(\vec{q}, z) = \langle \Psi^*(\vec{q}, z) \Psi(\vec{q}, z) \rangle_c$$

Soit pour la diffusion de Bragg :

$$\begin{aligned} I_{Bragg}(\vec{q}, z) &= \left| \frac{1}{N_s} \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{n}} \langle \varphi_n(q) \rangle \right|^2 \\ &= \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{q}, \vec{g}} |\langle \varphi(\vec{g}) \rangle|^2 \end{aligned} \quad (3.18)$$

La somme se faisant sur tous les vecteurs \vec{g} du réseau réciproque sous-jacent (les réflexions de Bragg). $\langle \varphi(q) \rangle = \delta_{\vec{q}, 0} + \langle \tilde{f}(\vec{q}) \rangle$ est la moyenne de la variable aléatoire $\varphi(q)$ dont les valeurs possibles sont les $\varphi_n(q) = \delta_{\vec{q}, 0} + \tilde{f}_n(\vec{q})$. La formule (3.17) nous montre que l'amplitude diffractée moyenne reste une grandeur physique intéressante puisque son carré nous donne le terme de Bragg.

La diffusion diffuse s'écrit explicitement :

$$I_{diff}(q, z) = \langle \Psi^*(\vec{q}, z) \Psi(\vec{q}, z) \rangle_c = \frac{1}{N_s^2} \sum_{n,m} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{n}-\vec{m})} \langle \varphi_n(q) \varphi_m^*(q) \rangle_c \quad (3.19)$$

L'invariance par translation des cumulants ($\langle (X+a)(Y+b) \rangle_c = \langle XY \rangle_c$) permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n(q) \varphi_m^*(q) \rangle_c &= \langle (\delta_{\vec{q}, 0} + \tilde{f}_n(q)) (\delta_{\vec{q}, 0} + \tilde{f}_m^*(q)) \rangle_c \\ &= \langle \tilde{f}_n(q) \tilde{f}_m^*(q) \rangle_c \\ &= \langle \tilde{f}_n \tilde{f}_m^*(q) \rangle - \langle \tilde{f}_n(q) \rangle \langle \tilde{f}_m^*(q) \rangle \end{aligned}$$

3.6.3 Diffusion diffuse dans le formalisme SACA

Le terme de Bragg (dans l'approximation de la colonne) ne prend pas en compte les corrélations entre les différentes colonnes. Il ne dépend que de la moyenne du facteur de diffusion dynamique, si bien que la périodicité du réseau sous-jacent est restaurée et ce terme ne donne de l'intensité que sur les réflexions fondamentales. Dans l'approximation de la colonne simplifiée le facteur de diffusion effectif s'écrit simplement $\tilde{f}_n = f(q)f(0)[\exp(-i\theta_n) - 1]$; on a donc :

$$I_{Bragg}(\vec{g}, z) = \left| \delta_{\vec{g}, 0} + f(g)f(0)[\langle e^{-i\theta} \rangle - 1] \right|^2 \quad (3.20)$$

Il faut être un peu attentif au terme de phase θ_n qui contient de l'information sur ce qu'il y a dans la colonne n . Dans le cas d'un désordre total on a vu que $\langle \theta^2 \rangle_c = \sigma_\theta^2$, mais s'il existe un ordre à courte distance ce résultat n'est plus valable. Nous traiterons cet effet dans le paragraphe sur l'ordre à courte distance.

Le terme de diffusion diffuse est encore plus "subtil" puisqu'il prend en compte les corrélations entre sites et donc "voit" que la structure n'est pas périodique. Dans l'approximation SACA la moyenne au sens des cumulants à effectuer s'écrit (en tenant compte de l'invariance par translation des cumulants) :

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{f}_n(q) \tilde{f}_m^*(q) \rangle_c &= f^2(q) f^2(0) \langle (e^{-i\theta_n} - 1)(e^{+i\theta_m} - 1) \rangle_c \\
 &= f^2(q) f^2(0) \langle e^{-i\theta_n} e^{+i\theta_m} \rangle_c \\
 &= f^2(q) f^2(0) \left[\langle e^{-i(\theta_n - \theta_m)} \rangle - \langle e^{-i\theta_n} \rangle \langle e^{+i\theta_m} \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

Il est également possible de séparer la diffusion diffuse en deux contributions distinctes. Pour bien comprendre l'origine de cette séparation il est utile d'étudier le cas particulier où le désordre chimique est total, c'est à dire où il n'y a aucune corrélation entre les différents sites.

Désordre total et fond continu de Laue

Dans le cas d'un désordre total toutes les variables aléatoires associées à des sites différents sont indépendantes. Or la moyenne au sens des cumulants de deux variables indépendantes est nulle, si bien que le cumulants de deux variables associées à des colonnes différentes est nécessairement nul. La seule moyenne à effectuer est donc la moyenne intra-colonne $\langle \exp -i\theta_n \rangle$. Or on a vu que dans le cas d'un désordre total la distribution de la phase est binomiale (gaussienne aux épaisseurs assez grandes) et l'on a $\langle \exp -i\theta_n \rangle = \exp(-i\bar{\gamma}z) \exp(-\sigma_\theta^2/2)$ où σ_θ^2 est la variance de la binomiale soit $\sigma_\theta^2 = N_z x(1-x) |\gamma_A - \gamma_B|^2 d^2$. On en déduit donc l'expression de l'intensité de Bragg dans le cas d'un désordre total :

$$I_{Bragg}^0(\vec{g}, z) = \left| \delta_{\vec{g},0} + f(g) f(0) [e^{-i\bar{\gamma}z} e^{-\sigma_\theta^2/2} - 1] \right|^2$$

soit après développement et arrangement des termes :

$$\begin{aligned}
 I_{Bragg}^0(\vec{g}, z) &= \delta_{\vec{g},0} - 2f^2(0) [\delta_{\vec{g},0} - f^2(g)] [1 - \cos \bar{\gamma}z e^{-\sigma_\theta^2/2}] \\
 &\quad - f^2(0) f^2(g) [1 - e^{-\sigma_\theta^2}]
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Le calcul de la diffusion diffuse se fait également très simplement. Le cumulante de deux facteurs de diffusion (3.21) de colonnes n et m n'est non nul que pour $n = m$ et il suffit donc d'évaluer $\langle \tilde{f}_n(q) \tilde{f}_n^*(q) \rangle$ ce qui ne pose aucun problème :

$$\langle \tilde{f}_n(q) \tilde{f}_n^*(q) \rangle_c = f^2(q) f^2(0) [1 - |\langle e^{-i\theta} \rangle|^2] \simeq f^2(q) f^2(0) [1 - e^{-\sigma_\theta^2}]$$

la double somme de l'équation (3.19) ne comporte que les termes diagonaux d'où l'expression de la diffusion diffuse dans le cas d'un désordre total :

$$I_{Laue}^0(q, z) \simeq \frac{1}{N_s} f^2(q) f^2(0) [1 - e^{-\sigma_\theta^2}] \quad (3.23)$$

Par analogie avec la terminologie utilisée dans l'approximation cinématique classique on l'appelle l'intensité de Laue. Il faut cependant être un peu prudent avec cette appellation car le terme de Laue défini dans l'approximation cinématique est indépendant de l'ordre à courte distance, ce qui signifie que pour un alliage totalement désordonné le terme de Laue sera le même que pour un alliage comportant un ordre à courte distance (nous démontrerons ce résultat un peu plus loin). En revanche dans l'approximation de la colonne, même si on peut définir un facteur de diffusion dynamique, celui-ci dépend de l'agencement des atomes dans la colonne et sera donc modifié par l'ordre à courte distance.

On verra qu'avec un alliage possédant un ordre à courte distance on peut tout de même définir un terme très similaire au terme de Laue. Dans tous les cas ce terme (avec ou sans ordre à courte distance) varie très lentement dans l'espace réciproque comme $f^2(q)$, il est quasiment constant (du moins sur une plage autour des premiers pics de Bragg) et ne comporte aucune oscillation.

◇ *On vérifie aisément que les formules obtenues préservent l'unitarité de l'intensité c'est à dire que l'on a :*

$$\sum_{\vec{g}} I_{Bragg}^0(\vec{g}, z) + \sum_{\vec{q}} I_{Laue}^0(\vec{q}, z) = 1$$

En effet la normalisation des fonctions de coeur permet d'obtenir plusieurs relations sur ses coefficients de Fourier, selon que l'on périodise les fonctions sur le réseau sous jacent (de réseau réciproque les réflexions fondamentales \vec{g}) ou sur la super-maille avec les conditions BVK (ce qui engendre des vecteurs du réseau réciproque \vec{q} infiniment proches les uns des autres), d'où les relations :

$$a) \quad \sum_{\vec{g}} f^2(g) = 1 \quad \text{et} \quad b) \quad \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{q}} f^2(q) = 1$$

Si on intègre l'intensité de Bragg (formule (3.22)) on trouve d'après la relation a) :

$$\sum_{\vec{g}} I_{\text{Bragg}}^0(\vec{g}, z) = 1 - [1 - e^{-\sigma_0^2}] f^2(0)$$

La formule b) nous permet d'intégrer l'intensité diffuse (formule (3.23)) :

$$\sum_{\vec{q}} I_{\text{Laue}}^0(\vec{q}, z) = [1 - e^{-\sigma_0^2}] f^2(0)$$

Résultat qui prouve que l'intensité est bien normée à un.

L'expression de l'intensité de Bragg nous montre que les faisceaux diffractés fondamentaux possèdent une période \bar{P} reliée à la moyenne des énergies de coeur $\bar{\gamma}^c$, qui est très proche de l'énergie de coeur du potentiel moyen. Cependant il existe un terme d'atténuation relié à la dispersion de la phase qui vient compliquer l'expression (cf. figure 3.11). Si on supprime le terme d'atténuation ($\sigma_\theta = 0$) on trouve que l'intensité diffractée par les réflexions fondamentales est égale à l'intensité d'un cristal formé à partir d'un atome moyen, en effet la formule obtenue est exactement celle d'un cristal monoatomique (d'énergie de coeur $\bar{\gamma}^c$) dans l'approximation de la colonne. Les fluctuations de phase introduisent une atténuation qui sera d'autant plus grande que le contraste atomique et l'épaisseur sont importants. A très grande épaisseur ($\sigma_\theta \rightarrow \infty$) l'intensité de Bragg tend vers une constante ($I_{\text{Bragg}}^0(\vec{g}, z) \rightarrow [\delta_{\vec{g},0} - f(0)f(\vec{g})]^2$) mais à de telles épaisseurs l'approximation de la colonne a peu de chance d'être valable, et d'autres phénomènes beaucoup plus importants sont à prendre en compte (absorption, Debye Waller etc...).

L'intensité de Laue par contre ne possède aucun terme oscillant, sa dépendance en épaisseur se fait par l'intermédiaire du facteur d'atténuation qui fait qu'à forte épaisseur l'intensité diffuse va tendre vers une constante ($I_{\text{Laue}}^0(\vec{q}, z) \rightarrow f^2(0)f^2(\vec{q})/N_s$), mais comme nous venons juste de le remarquer les épaisseurs auxquelles cette limite est vérifiée sont beaucoup trop importantes pour pouvoir considérer cette limite comme physique.

Ordre à courte distance

Définitions générales

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que le cas limite du désordre total où il n'y a aucune corrélation entre les sites, autrement dit il n'y a aucun ordre à courte distance (en anglais "short range order" : SRO). L'ordre à courte distance caractérise le degré de corrélation entre les différents sites atomiques (pour une description très détaillée du

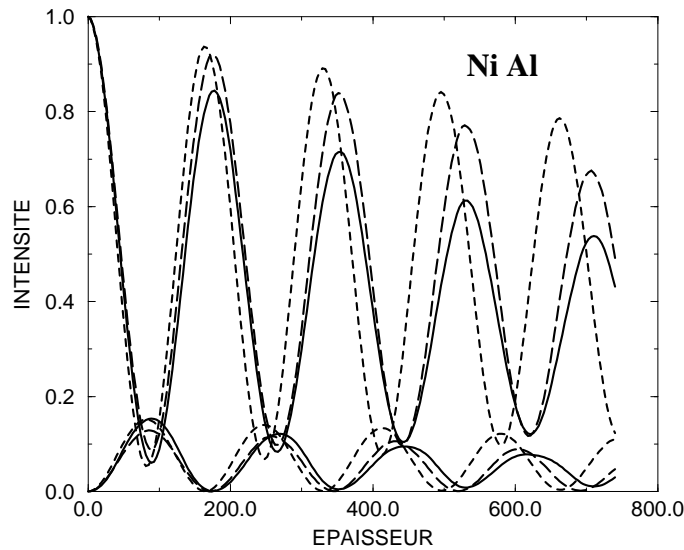


FIG. 3.11 – Intensités transmise et diffractées (pic de Bragg (200)) pour l’alliage $Ni_{50\%}Al_{50\%}$.

Les calculs ont été effectués de trois manières différentes : en traits pleins il s’agit d’un calcul multislice sur une “supermaille” qui prend en principe en compte tous les effets dynamiques, mais il existe toujours une petite perte d’intensité qui fait que l’on ne peut pas tout à fait le considérer comme une référence, en traits pointillés courts il s’agit d’un calcul SACA et en traits pointillés longs d’un calcul avec l’ACA itérée (prenant en compte les deux types de fonctions de coeur).

On voit clairement la période moyenne qui est sensiblement celle que l’on aurait obtenu pour un cristal monoatomique avec un atome moyen. Cependant il existe en plus une atténuation avec l’épaisseur due aux fluctuations. Les calculs ACA et multislice sont en très bon accord. Le calcul SACA n’est pas aussi bon quantitativement mais le comportement général est tout à fait satisfaisant.

On remarque que l’atténuation est de plus en plus forte du calcul SACA au calcul MS. Ce qui est tout à fait logique car plus le désordre est pris en compte plus l’atténuation sera importante. Dans le calcul SACA il y a seulement un désordre de phase, dans le calcul IACA il y a un désordre de phase et de fonction de coeur, dans le calcul MS en principe tout est pris en compte (désordre des états de coeur et des états de valence). Il est donc logique que l’atténuation soit de plus en plus importante.

formalisme des alliages et de l'ordre à courte distance, se référer au livre de François Ducastelle [33] 1991).

Soit un alliage binaire tridimensionnel occupé par des atomes A et B sur un réseau fixe. Les différents sites atomiques seront notés par un indice s , soit p_s la variable d'occupation du site s , p_s étant égal à un si le site est occupé par un atome A et zéro sinon. Si le cristal est homogène la moyenne de la variable p_s est égale à la concentration en atome A . Dans le cas d'un désordre total il n'existe aucune corrélation entre les sites et donc la moyenne du produit de deux variables d'occupation de sites différents est égale au produit des moyennes, soit $\langle p_s p_{s'} \rangle = \langle p_s \rangle \langle p_{s'} \rangle$, le cumulatif d'ordre deux $\langle p_s p_{s'} \rangle_c$ est donc nul, ainsi que tous les cumulatifs d'ordre supérieur. Par contre si il existe une corrélation entre les sites (un ordre à courte distance) le cumulatif de deux sites distincts n'est plus nul, on pose alors par définition :

$$\langle p_s p_{s'} \rangle_c \stackrel{def}{=} x(1-x)\alpha_{s,s'} \quad \alpha_{s,s} = 1 \quad (3.24)$$

◇ Les paramètres $\alpha_{s,s'}$ sont une mesure de l'ordre à courte distance, ils correspondent à ce que les statisticiens appellent le coefficient de corrélation $\rho(X,Y)$ entre deux variables aléatoires X et Y , soit $\rho(X,Y) = \text{cov}(X,Y) / \sqrt{\text{var}(X)\text{var}(Y)}$ qui vérifie l'inégalité $-1 \leq \rho(X,Y) \leq +1$, l'égalité ayant lieu si les deux variables sont reliées par une relation linéaire. Le paramètre d'ordre à courte distance $\alpha_{s,s'}$ est en fait exactement le coefficient de corrélation entre les deux variables p_s et $p_{s'}$, soit $\alpha_{s,s'} = \rho(p_s, p_{s'})$. L'inégalité la plus large sur les coefficients $\alpha_{s,s'}$ nous dit juste qu'ils doivent être compris entre -1 et 1 , mais l'algèbre particulière des variables d'occupation, mais aussi les effets de frustrations liées à la géométrie particulière des réseaux (frustration du réseau triangulaire par exemple) permettent d'obtenir des inégalités plus précises (dépendant évidemment de la concentration⁶).

Il est clair que physiquement un paramètre d'ordre positif traduit une tendance à la ségrégation (les atomes de même nature chimique ont "envie" de rester ensemble) tandis qu'un paramètre d'ordre négatif traduit une tendance à l'ordre (les atomes ont "envie" de se mettre en couple), ces généralités étant à "modérer" en fonction du type de réseau et des frustrations associées. Par contre on a toujours $\alpha_{s,s} = 1$, car d'après l'algèbre particulière des variables d'occupation $p_s p_s = p_s$, on a l'égalité $\langle p_s p_s \rangle_c = x(1-x)$.

Dans l'état désordonné les paramètres d'ordre à courte distance $\alpha_{s,s'}$ sont invariants par translation et dépendent uniquement de la différence $\vec{s} - \vec{s}'$ (on a donc $\alpha(0) = 1$). On

⁶Les spécialistes de la physique statistique des alliages introduisent le concept de polyèdre de configuration, qui détermine de façon précise le domaine de variation possible du paramètre d'ordre en fonction de la concentration.

peut définir la transformée de Fourier $\alpha(\vec{k})$:

$$\begin{aligned}\alpha(\vec{k}) &= \frac{1}{N_a} \sum_{s,s'} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{s}-\vec{s}')} \alpha_{s,s'} \\ &= \sum_s e^{-i\vec{k}\cdot\vec{s}} \alpha(\vec{s}) \quad ; \quad \alpha(\vec{s}) = \alpha_{0,s}\end{aligned}$$

où N_a est le nombre total d'atomes dans le cristal. Par inversion on a :

$$\alpha(\vec{n}) = \frac{1}{N_a} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} \alpha(\vec{k})$$

Le fait que $\alpha(\vec{n}=0) = 1$ nous fournit la règle de somme dans l'espace des \vec{k} (les conditions BVK tridimensionnelles imposent une discrétisation des vecteurs \vec{k}) :

$$\sum_{\vec{k}} \alpha(\vec{k}) = 1$$

Remarquons également que $\alpha(\vec{k})$ est toujours positif, en effet la définition de $\alpha_{s,s'}$ (formule (3.24)), nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\alpha(\vec{k}) &= \frac{1}{N_a x(1-x)} \sum_{s,s'} \langle (p_s - x)(p_{s'} - x) \rangle e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{s}-\vec{s}')} \\ &= \frac{1}{N_a x(1-x)} \left\langle \left| \sum_s (p_s - x) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{s}} \right|^2 \right\rangle\end{aligned}$$

diffusion diffuse dans l'approximation cinématique traditionnelle

L'amplitude diffractée $A(\vec{k})$ dans la direction \vec{k} est donnée par⁷ :

$$A_{cin}(\vec{k}) = \sum_s e^{-i\vec{k}\cdot\vec{s}} f_s(\vec{k})$$

où $f_s(\vec{k})$ est le facteur de diffusion du site s (dans le cas de la diffusion de neutron les facteurs de diffusion sont constants dans l'espace). L'intensité diffractée est alors donnée par :

$$I_{cin}(\vec{k}) = \sum_{s,s'} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{s}-\vec{s}')} f_s(\vec{k}) f_{s'}(\vec{k})$$

⁷Nous utiliserons dans ce paragraphe le formalisme classique tridimensionnel.

Si l'on effectue la moyenne sur les configurations on obtient, compte tenu de l'invariance par translation :

$$I_{cin}(\vec{k})/N_a = \sum_s e^{-i\vec{k}\cdot\vec{s}} \langle f_0(\vec{k}) f_s(\vec{k}) \rangle$$

La décomposition de la moyenne par l'introduction du cumulante permet d'écrire l'intensité diffractée :

$$I_{cin}(\vec{k})/N_a = N_a \langle f(\vec{k}) \rangle^2 \sum_{\vec{K}} \delta_{\vec{k},\vec{K}} + \sum_s e^{-i\vec{k}\cdot\vec{s}} \langle f_0(\vec{k}) f_s(\vec{k}) \rangle_c$$

où $\langle f(\vec{k}) \rangle$ est la moyenne des facteurs de diffusion qui est indépendante du site choisi du fait de l'invariance par translation. Le premier terme conduit aux pics de Bragg centrés sur les vecteurs du réseau réciproque \vec{K} . Dans le cas d'un désordre total, seule la contribution de $s = 0$ ne disparaît pas dans la somme du deuxième terme, par conséquent il est logique de la séparer du reste de la somme, on peut alors écrire :

$$I_{cin}(\vec{k})/N_a = \langle f(\vec{k}) \rangle^2 N_a \sum_{\vec{K}} \delta_{\vec{k},\vec{K}} + \langle f^2(\vec{k}) \rangle - \langle f(\vec{k}) \rangle^2 + \sum_{s \neq 0} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{s}} \langle f_0(\vec{k}) f_s(\vec{k}) \rangle_c$$

L'utilisation de l'expression explicite des facteurs de diffusions $f_s(\vec{k})$ en fonction des variables d'occupation p_s ($f_s(\vec{k}) = p_s f_A(\vec{k}) + (1-p_s) f_B(\vec{k})$ pour un alliage binaire), et la définition du paramètre d'ordre à courte distance ($\langle p_0 p_s \rangle = x(1-x)\alpha(\vec{s})$) nous donne tout calcul fait :

$$I_{cin}(\vec{k})/N_a = N_a \sum_{\vec{K}} [x f_A(\vec{K}) + (1-x) f_B(\vec{K})]^2 \delta_{\vec{k},\vec{K}} + x(1-x) [f_A(\vec{k}) - f_B(\vec{k})]^2 + x(1-x) [f_A(\vec{k}) - f_B(\vec{k})]^2 \sum_{s \neq 0} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{s}} \alpha(\vec{s}) \quad (3.25)$$

Le premier terme est comme on l'a déjà dit le terme de Bragg, le deuxième terme varie très lentement dans l'espace réciproque est généralement appelé le Laue, le troisième terme est celui qui nous donne la mesure de l'ordre à courte distance. Remarquons que le terme de Bragg ainsi que le Laue ne dépendent absolument pas de l'ordre à courte distance.

◇ Notons qu'avec les notations utilisées les ondes planes sont d'amplitude un, l'intensité de Bragg est proportionnelle au carré du volume et l'intensité diffuse est proportionnelle au volume. L'intensité diffuse intégrée est donc du même ordre (proportionnel au carré du volume) que l'intensité de Bragg. Jusqu'à présent dans le formalisme de la diffraction électronique la normalisation était différente puisque les ondes planes sont normalisées à la surface Ω_s du cristal pour des raisons de commodité de calcul. Lorsqu'il s'agira de comparer les formules "dynamiques" obtenues il faudra être attentif à ces questions de normalisation.

ordre à courte distance inter et intra-colonnes atomiques

Dans le cas particulier de la microscopie électronique à transmission, la géométrie du problème est modifiée par le fait que les électrons sont fortement canalisés le long de leur direction incidente. Dans l'approximation de la colonne atomique les électrons restent même totalement localisés le long de leur colonne incidente. Il est donc utile d'introduire la notion d'ordre à courte distance inter et intra-colonnes atomiques. Chaque site s peut être indexé par un numéro de colonne n et un numéro de couche p , on notera donc $s = (n, p)$. Soient n et m deux colonnes atomiques ; on peut définir l'ordre à courte distance entre les deux colonnes atomiques (si $n \neq m$ on parlera d'ordre à courte distance inter-colonne, si $n = m$ d'ordre à courte distance intra-colonne) :

$$\bar{\alpha}_{n,m} = \sum_p \alpha_{(n,p_0),(m,p)} \quad (3.26)$$

où p_0 est une couche quelconque dans la colonne. Si p_0 n'est pas trop proche de la surface, $\bar{\alpha}_{n,m}$ est une grandeur indépendante de p_0 , c'est donc une grandeur qui caractérise la corrélation moyenne entre un site quelconque d'une colonne avec une colonne voisine (c.f. figure 3.12), ou à l'intérieur de sa propre colonne si $n = m$. Remarquons que l'on

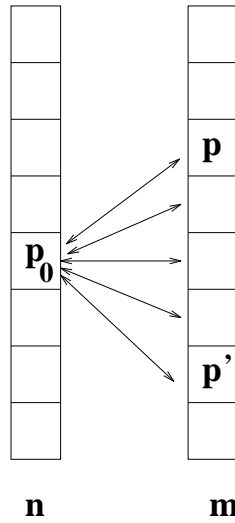


FIG. 3.12 – Représentation schématisée de la définition du paramètre d'ordre inter-colonnes atomiques. Si $n = m$ on parlera d'ordre à courte distance intra-colonne atomique.

peut également écrire :

$$\bar{\alpha}_{n,m} = \frac{1}{N_z} \sum_{p,q} \alpha_{(n,p),(m,q)} = \frac{1}{N_z x (1-x)} \sum_{p,q} \langle (p_n^p - x)(p_m^q - x) \rangle \quad (3.27)$$

où N_z est le nombre d'atomes dans la colonne. On a donc en particulier pour $\bar{\alpha}_{n,n}$:

$$\bar{\alpha}_{n,n} = \frac{1}{N_z x(1-x)} \left\langle \left(\sum_p (p_n^p - x) \right)^2 \right\rangle$$

ce qui montre que $\bar{\alpha}_{n,n}$ est toujours positif, mais aussi que physiquement $\bar{\alpha}_{n,n}$ représente la variance du nombre d'atomes $N_n^A = \sum_p p_n^p$ dans la colonne n soit :

$$\bar{\alpha}_{n,n} = \frac{1}{N_z x(1-x)} \langle (N_n^A - \langle N_n^A \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{N_z x(1-x)} \langle (N_n^A)^2 \rangle_c \quad (3.28)$$

De plus en utilisant l'inégalité de Cauchy-Schwarz (i.e. $|\langle XY \rangle| \leq \sqrt{\langle X^2 \rangle} \sqrt{\langle Y^2 \rangle}$) on montre immédiatement la relation :

$$|\bar{\alpha}_{n,m}| \leq \sqrt{\bar{\alpha}_{n,n}} \sqrt{\bar{\alpha}_{m,m}}$$

L'invariance par translation des paramètres d'ordre à courte distance implique que $\bar{\alpha}_{n,m}$ dépend uniquement de $\vec{n} - \vec{m}$. Cette inégalité s'écrit par conséquent :

$$\bar{\alpha}(\vec{n}) \leq \bar{\alpha}(0)$$

où l'on a posé $\bar{\alpha}(\vec{n}) = \bar{\alpha}_{0,n}$, l'égalité n'ayant lieu que pour $\vec{n} = 0$.

◇ Dans le cas d'un désordre total (la distribution des atomes dans la colonne est alors binomiale) on a bien sûr $\bar{\alpha}_{n,n}=1$, le seul paramètre d'ordre à courte distance non nul étant $\alpha(\vec{n}=0)=\alpha_{n,n}=1$.

Soit \vec{q} un vecteur transverse, la transformée de Fourier tridimensionnelle du paramètre d'ordre à courte distance évalué au vecteur \vec{q} est égale à la transformée de Fourier bidimensionnelle du paramètre d'ordre inter-colonne, en effet :

$$\begin{aligned} \alpha(\vec{q}) &= \sum_{n,p} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{n}+\vec{p})} \alpha(\vec{n}+\vec{p}) = \sum_{n,p} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{n}} \alpha(\vec{n}+\vec{p}) \\ &= \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{n}} \left(\sum_p \alpha(\vec{n}+\vec{p}) \right) \\ &= \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{n}} \bar{\alpha}(\vec{n}) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Formule qui illustre à nouveau le fameux résultat sur les transformées de Fourier : “à une projection dans l'espace réel correspond une coupe dans l'espace réciproque”.

Intensité de Bragg modifiée par l'ordre à courte distance

Dans l'approximation cinématique classique l'ordre à courte distance n'affecte pas l'intensité de Bragg, car dans cette approximation il n'y a pas de diffusion multiple et le facteur de diffusion ne dépend que d'un seul site atomique. Par contre en diffraction électronique la forte canalisation fait que les électrons subissent des diffusions multiples tout le long de leur trajet et donc que les électrons "voient" tous les atomes de la colonne. Dans l'approximation de la colonne les facteurs de diffusion dynamiques dépendent par conséquent de tous les atomes dans la colonne.

Le calcul de l'intensité de Bragg se ramène à la détermination de la moyenne du facteur de diffusion atomique, soit dans l'approximation simplifiée SACA, la moyenne de $\exp(-i\theta)$ (formule (3.20)). Ce calcul peut sembler immédiat car il ne fait pas intervenir de corrélations entre les colonnes, mais il existe des corrélations entre les sites d'une même colonne atomique. Commençons par écrire explicitement les termes de phase à l'aide des variables d'occupation de sites :

$$\begin{aligned}\theta_n &= \sum_p (p_n^p \gamma_A + (1 - p_n^p) \gamma_B) \\ &= N_n^A (\gamma_A - \gamma_B) + N_z \gamma_B \quad \text{avec} \quad N_n^A = \sum_p p_n^p\end{aligned}$$

La moyenne de $\exp(-i\theta_n)$ s'exprime simplement à l'aide des cumulants :

$$\langle e^{-i\theta_n} \rangle \simeq e^{-i\langle \theta_n \rangle} e^{-\langle \theta_n^2 \rangle_c / 2}$$

La moyenne de θ ne pose aucun problème particulier, on a $\langle \theta \rangle = \bar{\gamma}^c z$; en revanche le cumulants d'ordre deux fait intervenir les corrélations entre les colonnes :

$$\langle \theta_n^2 \rangle_c = \langle (N_n^A)^2 \rangle_c |\gamma_A - \gamma_B|^2 d^2$$

avec d'après la relation (3.28)

$$\langle (N_n^A)^2 \rangle_c = N_z x(1-x) \bar{\alpha}(0)$$

Par conséquent le cumulants de θ s'exprime en fonction de la variance de la phase dans le cas du désordre total σ_θ^2 , et du paramètre d'ordre intra-colonne atomique $\bar{\alpha}(0)$:

$$\langle \theta_n^2 \rangle_c = \sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0) \quad (3.30)$$

on a donc finalement :

$$\langle e^{-i\theta_n} \rangle = e^{-i\bar{\gamma}^c z} e^{-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)} \quad (3.31)$$

Et l'intensité de Bragg s'écrit :

$$I_{Bragg}(\vec{g}, z) = \left| \delta_{\vec{g},0} + f(g)f(0) \left[e^{-i\bar{\gamma}z} e^{-\sigma_{\theta}^2 \bar{\alpha}(0)/2} - 1 \right] \right|^2$$

après développement et arrangement des termes on obtient :

$$I_{Bragg}(\vec{g}, z) = \delta_{\vec{g},0} - 2f^2(0) [\delta_{\vec{g},0} - f^2(g)] [1 - \cos(\bar{\gamma}z) e^{-\sigma_{\theta}^2 \bar{\alpha}(0)/2}] - f^2(0) f^2(g) [1 - e^{-\sigma_{\theta}^2 \bar{\alpha}(0)}]$$

soit :

$$\begin{aligned} I_{Bragg}(0, z) &= 1 - 2f^2(0) [1 - f^2(0)] [1 - \cos(\bar{\gamma}z) e^{-\sigma_{\theta}^2 \bar{\alpha}(0)/2}] - f^2(0) f^2(g) [1 - e^{-\sigma_{\theta}^2 \bar{\alpha}(0)}] \\ I_{Bragg}(\vec{g} \neq 0, z) &= 2f^2(0) f^2(g) \left[\frac{1 + e^{-\sigma_{\theta}^2 \bar{\alpha}(0)}}{2} - \cos(\bar{\gamma}z) e^{-\sigma_{\theta}^2 \bar{\alpha}(0)/2} \right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

La différence avec l'intensité de Bragg dans le cas d'un désordre total réside dans le terme $\bar{\alpha}(0)$ qui prend en compte le fait que l'ordre à courte distance le long de la colonne va modifier la largeur de la distribution de la phase. Le cas $\bar{\alpha}(0) > 1$ correspond à une tendance à la ségrégation. En effet rappelons que le terme $\alpha(0) = 1$ est contenu dans $\bar{\alpha}(0)$, si $\bar{\alpha}(0) > 1$, cela signifie que le paramètre d'ordre à courte distance des deux premiers voisins le long de la colonne est positif (les seconds voisins ayant une contribution beaucoup plus faible), et il y a une tendance à la ségrégation le long de la colonne. On comprend que cette tendance à la ségrégation va avoir pour effet d'augmenter les fluctuations de concentration et donc d'élargir la distribution de la phase, ce qui se traduit par une plus forte atténuation $\exp[-\sigma_{\theta}^2 \bar{\alpha}(0)]$. Par contre si $\bar{\alpha}(0) < 1$ (tendance à l'ordre) les fluctuations de concentrations seront plus faibles que pour un désordre total.

Par contre la périodicité de l'intensité n'est pas modifiée par l'ordre à courte distance, et vaut \bar{P} , elle est reliée à la moyenne des énergies de coeur $\bar{\gamma}^c$.

Calcul de la diffusion diffuse

Le calcul de la diffusion diffuse se ramène, dans l'approximation de la colonne, à la détermination du cumulants $\langle \varphi_n(q) \varphi_m^*(q) \rangle_c$ (formule (3.19)), qui dans le formalisme SACA se limite au calcul de $\langle \exp(-i\theta_n) \exp(+i\theta_m) \rangle_c$ (formule (3.21)). Le calcul de ce cumulants peut se faire exactement. Remarquons qu'en principe la moyenne $\langle \exp(-i\theta_n) \exp(+i\theta_m) \rangle_c$ fait intervenir toutes les corrélations de paires, de triplets (etc) à tous les ordres. Mais le fait d'être en limite gaussienne permet de s'arrêter au deuxième ordre et donc seules les corrélations de paires suffisent à calculer la diffusion diffuse. D'autre part un calcul dans le cadre de l'approximation de la colonne itérée ferait également intervenir toutes les

corrélations car l'agencement des atomes le long d'une colonne est pris en compte. La simplicité des formules obtenues est vraiment liée au formalisme SACA⁸. Commençons par écrire explicitement le cumulants :

$$\langle e^{-i\theta_n} e^{+i\theta_m} \rangle_c = \langle e^{-i(\theta_n - \theta_m)} \rangle - \langle e^{-i\theta_n} \rangle \langle e^{+i\theta_m} \rangle \quad (3.33)$$

Le calcul du second terme a déjà été effectué au paragraphe précédent (formule (3.31)). le calcul du premier terme de (3.33) se fait de manière tout à fait similaire, on trouve en développant en cumulants :

$$\langle e^{-i(\theta_n - \theta_m)} \rangle = e^{-i\langle \theta_n - \theta_m \rangle} e^{-\langle (\theta_n - \theta_m)^2 \rangle_c / 2}$$

la moyenne de $\theta_n - \theta_m$ est nulle et son cumulants d'ordre deux s'écrit après développement $\langle \theta_n^2 \rangle_c + \langle \theta_m^2 \rangle_c - 2 \langle \theta_n \theta_m \rangle_c$; le cumulants des termes intra-colonnes vient d'être calculé et s'exprime en fonction de σ_θ et $\bar{\alpha}(0)$, le cumulants du terme inter-colonne va lui s'exprimer en fonction de σ_θ et $\bar{\alpha}(\vec{n} - \vec{m})$:

$$\langle \theta_n \theta_m \rangle_c = \sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(\vec{n} - \vec{m}) \quad (3.34)$$

Ces calculs intermédiaires nous donnent finalement :

$$\langle e^{-i\theta_n} e^{i\theta_m} \rangle_c = e^{-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)} [e^{\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(\vec{n} - \vec{m})} - 1]$$

L'intensité diffuse diffractée donnée par la formule (3.19) s'écrit donc :

$$\begin{aligned} I_{diff}(\vec{q}, z) &= f^2(q) f^2(0) e^{-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)} \frac{1}{N_s^2} \sum_{n, m} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{n} - \vec{m})} [e^{\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(\vec{n} - \vec{m})} - 1] \\ &= f^2(q) f^2(0) \frac{1}{N_s} \sum_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} [e^{\sigma_\theta^2 [\bar{\alpha}(\vec{n}) - \bar{\alpha}(0)]} - e^{-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)}] \end{aligned} \quad (3.35)$$

On peut séparer dans la somme, le terme $n = 0$ du reste. On définit ce terme comme le Laue "dynamique" quasiment constant dans l'espace réciproque (du moins autour des premiers pics de Bragg), ce terme est tout à fait semblable à celui obtenu pour un désordre total, à l'exception du paramètre d'ordre intra-colonne corrigeant la dispersion σ_θ de la phase :

$$I_{Laue}(\vec{q}, z) = \frac{1}{N_s} f^2(q) f^2(0) [1 - e^{-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)}] \quad (3.36)$$

La seconde partie ($n \neq 0$) I_{SRO} de la somme est un terme oscillant dans l'espace réciproque qui nous fournit l'information sur l'ordre à courte distance inter-colonnes atomiques, soit :

$$I_{SRO}(\vec{q}, z) = f^2(q) f^2(0) \frac{1}{N_s} \sum_{n \neq 0} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} [e^{\sigma_\theta^2 [\bar{\alpha}(\vec{n}) - \bar{\alpha}(0)]} - e^{-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)}] \quad (3.37)$$

⁸L'annexe B sur le calcul dans le cadre du formalisme IACA pour un cas totalement désordonné nous montre qu'il n'est pas aisé d'aller au-delà de l'approximation simplifiée.

3.6.4 Discussion physique

Dans le cadre de l'approximation de la colonne simplifiée nous avons réussi à calculer explicitement la diffraction par un alliage désordonné, non seulement dans le cas d'un désordre total mais aussi dans le cas où il existe un ordre à courte distance. C'est un résultat intéressant car c'est la première fois qu'un calcul de ce type est effectué explicitement. Il existe assez peu de références sur la diffusion diffuse dans la littérature ([77] Gjønnes 1966, [78] Cowley et Pogany 1968, [14] Cowley 1981) et les tentatives antérieures sont toutes basées sur des raisonnements perturbatifs par rapport à un cristal parfait. Notre démarche possède l'avantage d'être basée sur une description "quasi-exacte" (du moins pour les atomes relativement légers) non-perturbative de la diffusion multiple.

La formule obtenue pour la diffraction de Bragg (3.32) nous montre que les réflexions de Bragg se comportent quasiment comme celles d'un cristal monoatomique avec un atome moyen de potentiel $xV_A + (1-x)V_B$, mais avec une atténuation reliée aux fluctuations $\sigma_0^2 \bar{\alpha}(0)$ le long d'une colonne. La formule (3.35) obtenue pour la diffusion diffuse est également très intéressante de par sa simplicité et son contenu physique. Elle fait bien entendu intervenir les paramètres d'ordre à courte distance qui donnent la structure du diffus, elle est très proche de la formule cinématique mais la différence essentielle est que les paramètres d'ordre à courte distance apparaissent dans une exponentielle. Afin de vérifier la cohérence de ce résultat il est utile d'étudier la limite faible épaisseur pour laquelle on retrouve bien la formule cinématique classique (3.25). A faible épaisseur la variance σ_0^2 tend vers zéro et donc au premier ordre on a, compte tenu de l'expression de σ_0^2 (formule (3.14)) :

$$I_{diff}(\vec{q}, z) \simeq \frac{N_z x(1-x)}{N_s} f^2(q) f^2(0) |\gamma_A - \gamma_B| d^2 \sum_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} \bar{\alpha}(\vec{n})$$

or on a approximativement $f(q) f(0) \gamma_{A,B} d \simeq V_{A,B}(q) / 2k_i$, ce qui permet de retrouver l'expression cinématique car le fait de couper dans l'espace réciproque (en ne considérant que les vecteurs de diffraction \vec{q} de composante nulle selon z) revient à faire une projection dans l'espace réel, ce qui introduit naturellement les paramètres d'ordre à courte distance intra et inter-colonnes atomiques (cf. formule (3.29)). Afin de vraiment pouvoir comparer à la formule cinématique il faut se rappeler qu'avec notre formalisme nous avons défini des ondes planes d'amplitude $1/\sqrt{\Omega_s}$ donc pour établir l'équivalence avec l'expression cinématique (3.25) il faut multiplier les intensités par N_s^2 , on a alors :

$$I_{diff}(\vec{q}, z) N_s^2 \underset{z \rightarrow 0}{\simeq} N_s N_z x(1-x) |V_A(q) - V_B(q)| / 2k_i^2 \sum_{n,p} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{n} + \vec{p})} \alpha(\vec{n} + \vec{p})$$

ce qui est exactement la formule (3.25) compte tenu du fait que $N_a = N_s \times N_z$. Remarquons que l'expression cinématique donne une expression du diffus proportionnelle au volume et

du Bragg proportionnelle au carré du volume, et donc pour un cristal de surface Ω_s donnée le diffus croît linéairement avec l'épaisseur z . Mais la formule cinématique n'est valable que pour de faibles épaisseurs c'est à dire des épaisseurs pour lesquelles l'approximation du premier ordre est correcte. En revanche dès que l'on ne peut plus raisonnablement développer l'exponentielle il faut considérer la formule générale (3.35). Cette formule nous montre entre autre qu'il existe une saturation de l'intensité avec l'épaisseur, liée au terme d'atténuation $\exp(-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0))$ qui tend vers zéro avec l'épaisseur. Remarquons également qu'il n'existe aucune oscillation du diffus avec l'épaisseur, c'est à dire que la saturation se fait de façon monotone.

La formule (3.35) est belle car elle est très similaire à l'expression cinématique tout en prenant en compte les effets dynamiques de façon assez complète : les paramètres d'ordre à courte distance se retrouvent dans une exponentielle ce qui peut conduire à des modifications significatives par rapport au diffus cinématique. Il est cependant intéressant de noter que l'expression du diffus ne prévoit aucune oscillation avec l'épaisseur, autrement dit tout se passe comme si le diffus se comportait de façon plus ou moins indépendante du Bragg (qui lui possède une période d'oscillation moyenne $2\pi/\bar{\gamma}^c$). Cela prouve que le comportement du diffus n'est pas affecté de façon drastique par les effets dynamiques de la diffraction, ce qui signifie que l'on peut sans doute espérer appliquer une formule cinématique du diffus à des épaisseurs ou pourtant les effets dynamiques sont importants (après plusieurs oscillations des intensités de Bragg par exemple). Ceci n'est vrai que dans l'approximation de la colonne simplifiée. On peut montrer (voir annexe sur l'approximation de la colonne itérée) que si on prend en compte les deux types de fonctions d'onde (ACA itérée) il existe une période d'oscillation dans le diffus liée à la période moyenne, mais cet effet n'est pas assez "spectaculaire" pour être considéré comme dominant.

Afin de pouvoir comparer facilement le diffus cinématique au diffus dynamique écrivons les sous des formes équivalentes (on supprime le Laue qui ne nous donne pas d'information intéressante sur l'ordre à courte distance) :

$$\begin{aligned}
 I_{SRO}^{cin}(\vec{q}, z) &= \sigma_{N_z}^2 |\Delta \mathcal{V}(q)|^2 \sum_{n \neq 0} \bar{\alpha}_{cin}(\vec{n}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} \\
 I_{SRO}^{dyn}(\vec{q}, z) &= \sigma_{N_z}^2 |\Delta \mathcal{V}(q)|^2 \sum_{n \neq 0} \bar{\alpha}_{dyn}(\vec{n}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} \\
 \Delta \mathcal{V}(q) &= (V_A(q) - V_B(q))/2k_i \simeq f(q)f(0)|\gamma_A - \gamma_B|d \\
 \sigma_{N_z}^2 &= N_z x(1-x) \\
 \text{avec} \quad \bar{\alpha}_{cin}(\vec{n}) &= \bar{\alpha}(\vec{n}) \\
 \text{et} \quad \bar{\alpha}_{dyn}(\vec{n}) &= e^{-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)} [e^{\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(\vec{n})} - 1] / \sigma_\theta^2
 \end{aligned}$$

Plusieurs remarques générales peuvent être faites sur ces formules : premièrement les coefficients dynamiques $\bar{\alpha}_{dyn}(\vec{n})$ sont toujours inférieurs aux coefficients cinématiques⁹, deuxièmement le signe des paramètres d'ordre dynamiques $\bar{\alpha}_{dyn}(\vec{n})$ est le même que celui des paramètres d'ordre cinématiques ce qui veut dire que l'on ne peut pas s'attendre à des effets spectaculaires de modification du diffus en microscopie électronique. Par contre les ordres de grandeur des coefficients sont modifiés, en particulier on s'attend à un renforcement du rôle des paramètres d'ordre positifs par rapport aux négatifs, c'est à dire à un renforcement du caractère "tendance à la ségrégation" par rapport au caractère "tendance à l'ordre". En effet si on considère deux paramètres d'ordre de signes opposés $\bar{\alpha}(\vec{n})$ et $-\bar{\alpha}(\vec{n})$ le rapport entre les deux coefficients dynamiques correspondant est égal à $\exp(\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(\vec{n}))$. Autrement dit le diffus ne répond pas de façon symétrique aux paramètres d'ordres positifs (tendance à la ségrégation) et négatifs (tendance à l'ordre) il accentue le rôle des paramètres d'ordres positifs. Enfin l'existence du terme exponentiel $\exp(-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0))$ en facteur du coefficient dynamique, fait que l'amplitude des oscillations du diffus s'atténue avec l'épaisseur et tend vers zéro.

Dans la pratique les ordres de grandeur des paramètres d'ordre sont au *maximum* de l'ordre de 0.1 (0.2 à la limite) si bien que les coefficients dynamiques sont en très bonne approximation égaux à $\exp[-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)] \bar{\alpha}(\vec{n})$ c'est à dire égaux aux coefficients cinématiques atténués par l'exponentielle $\exp[-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)]$. Or $\bar{\alpha}(0)$ est toujours de l'ordre de 1 si bien que l'atténuation peut être assez importante, étant donné que σ_θ^2 croît linéairement avec l'épaisseur (σ_θ^2 est en général au *maximum* égal à l'unité pour les épaisseurs courantes et pour des alliages relativement lourds).

Par conséquent dans la plupart des cas on ne s'attend pas à voir de modification du diffus par les effets dynamiques (mis à part une atténuation de l'intensité totale qui de toute façon ne nous est pas accessible expérimentalement dans l'état actuel de la technique). L'expression générale du diffus nous montre que son comportement est donné par une combinaison linéaire de fonctions périodiques, chaque fonction étant pondérée par un coefficient (les $\bar{\alpha}(\vec{n})$) relié aux paramètres d'ordre à courte distance. L'allure du diffus dépend des ordres de grandeur de ces coefficients, mais on peut montrer que les différents types de diffus (en particulier la position des *maxima*) s'obtiennent pour des régions particulières des coefficients. Tout d'abord le nombre de paramètres d'ordre permettant de définir correctement un type de diffus est très limité : dans le cas d'un alliage basé sur une structure *CFC* les paramètres d'ordre des 4 premiers voisins sont généralement suf-

⁹Ceci se démontre aisément en remarquant que l'inégalité

$$e^{-x}(e^y - 1) < y$$

est vérifiée quelque soient x et y avec $x > y$.

fisants (*cf.* figure 3.13 représentant les premiers voisins de la structure CFC). On montre alors que les différents types de diffus que l'on obtient à partir de la combinaison d'un nombre restreint de fonctions sont délimités dans des zones bien définies de l'espace des paramètres d'ordre. Quand les $\alpha(\vec{n})$ se trouvent nettement dans ces zones on est sûr d'obtenir toujours le même type de diffus, par contre à la frontière de ces zones il est possible d'obtenir des allures un peu plus "bizarres" de diffus. Par conséquent si l'on se trouve dans un cas un peu singulier à la frontière de deux zones, étant donné que les coefficients dynamiques sont légèrement distordus par rapport aux coefficients cinématiques on peut s'attendre à obtenir une modification significative du diffus par les effets dynamiques. Nous avons représenté sur les figures 3.14, 3.15 et 3.16 trois exemples de diffus. Les deux premiers correspondent à des cas réels (Ni_3V et Pd_3V) dont les caractérisations ont été obtenues par diffusion de neutrons ([79] Caudron *et al.* 1992). Le dernier cas est un cas modèle où les paramètres d'ordre se trouvent à la frontière de deux zones.

Toutes ces conjectures sur la structure du diffus modifié par les effets dynamiques sont malheureusement difficilement vérifiables expérimentalement, du moins dans l'état actuel de la technique. Mais lorsque la microscopie électronique sera devenue vraiment un instrument permettant de faire des mesures quantitatives de diffraction, il y a fort à penser que son utilisation pour la caractérisation de grandeurs physiques telles que l'ordre à courte distance deviendra d'un intérêt majeur. C'est la diffusion de neutrons qui est actuellement utilisée pour faire ce genre de caractérisation des alliages, mais il s'agit d'expériences d'une extrême "lourdeur" (on ne trouve pas un réacteur nucléaire dans n'importe quel laboratoire !). Si il était possible de faire le même genre d'expériences avec la microscopie électronique, il est clair que cela les rendrait beaucoup plus accessibles (même si on ne parviendra jamais à la même précision qu'avec les neutrons).

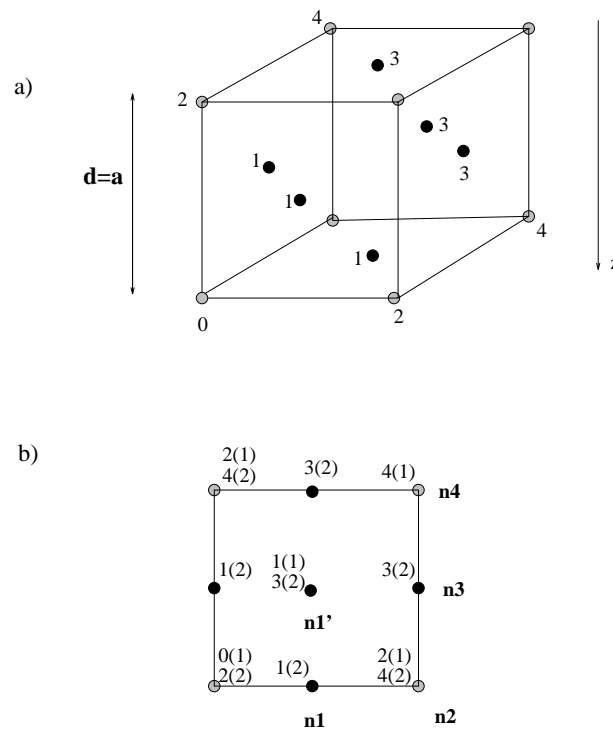


FIG. 3.13 – a) Représentation du réseau CFC et des quatre premiers voisins.
 b) Représentation du réseau CFC projeté selon l'axe $[001]$ avec les différents voisins et leur nombre (entre parenthèses).

Cela nous montre que les paramètres à courte distance projetés $\bar{\alpha}(\vec{n})$ sont définis par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\alpha}(0) = 1 + 2\alpha_2 \\ \bar{\alpha}(\vec{n}_1) = 2\alpha_1 \\ \bar{\alpha}(\vec{n}_{1'}) = \alpha_1 + 2\alpha_3 \\ \bar{\alpha}(\vec{n}_2) = \alpha_2 + 2\alpha_4 \\ \bar{\alpha}(\vec{n}_3) = 2\alpha_3 \\ \bar{\alpha}(\vec{n}_4) = \alpha_4 \end{array} \right.$$

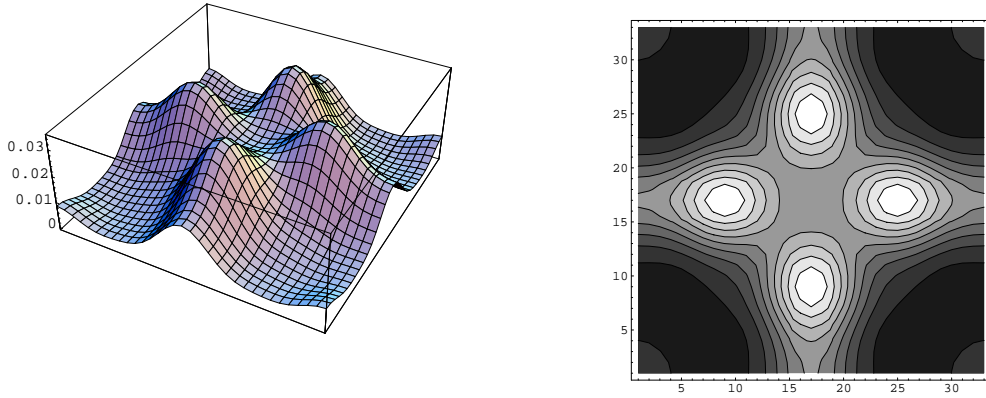
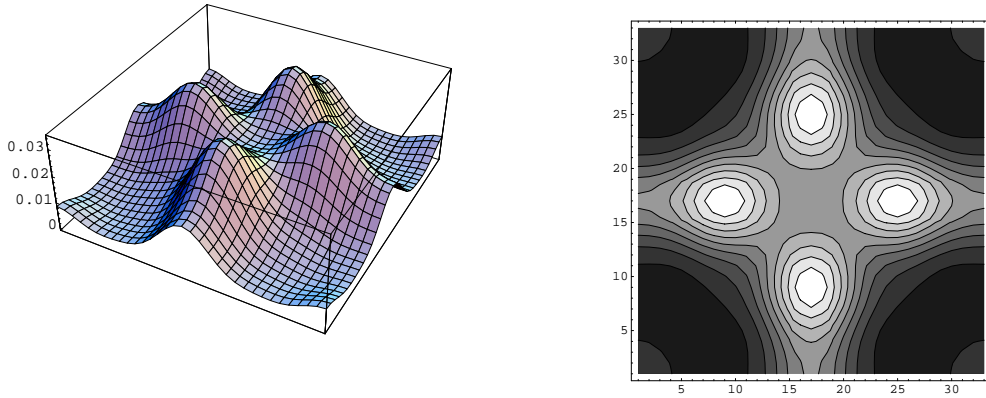
Diffus cinématique dans Ni_3V (plan [001]) 200kV 150ÅDiffus dynamique dans Ni_3V (plan [001]) 200kV 150Å

FIG. 3.14 –

Les calculs dynamiques sont basés sur l'expression obtenue dans le cadre de l'approximation de la colonne simplifiée. Le diffus a été calculé avec les paramètres à courte distance des quatre premiers voisins de Ni_3V à 1100 °C ([79] Caudron et al. 1992), soit :

$\vec{s} = (x, y, z)$	$\alpha(\vec{s})$	$\vec{n} = (x, y)$	$\bar{\alpha}_{cin}(\vec{n})$	$\bar{\alpha}_{dyn}(\vec{n})$
(000)	$\alpha_0 = 1$	$\vec{n}_0 = (00)$	1.292	1.283
(011)	$\alpha_1 = -0.155$	$\vec{n}_1 = (10)$	-0.31	-0.309×0.987
(002)	$\alpha_2 = 0.146$	$\vec{n}_{1'} = (11)$	-0.045	-0.045×0.987
(112)	$\alpha_3 = 0.055$	$\vec{n}_2 = (20)$	0.116	0.116×0.987
(022)	$\alpha_4 = -0.015$	$\vec{n}_3 = (21)$	0.11	0.11×0.987
		$\vec{n}_4 = (21)$	-0.015	-0.015×0.987

projection
 \implies

Dans le cas de la structure CFC avec des paramètres d'ordre jusqu'aux quatrièmes voisins le critère de distinction du type de diffus est la valeur de la grandeur $\xi = \alpha_2 - 4\alpha_3 + 4\alpha_4$. Si $\xi < 0$ on obtient un diffus de type (1, 1/2, 0) (position des maxima) comme pour Ni_3V . Si $\xi > 0$ on obtient un diffus de type (1, 0, 0) comme pour Pd_3V (figure 3.15)

On remarque que le diffus dynamique est exactement égal au diffus cinématique. Ce qui est logique puisque à l'épaisseur considérée on a $\sigma_0 = 0.1$ soit $\sigma_0^2 = 0.01$ ($\exp[-\sigma_0^2 \bar{\alpha}(0)] = 0.987$), les effets dynamiques sont donc totalement négligeables.

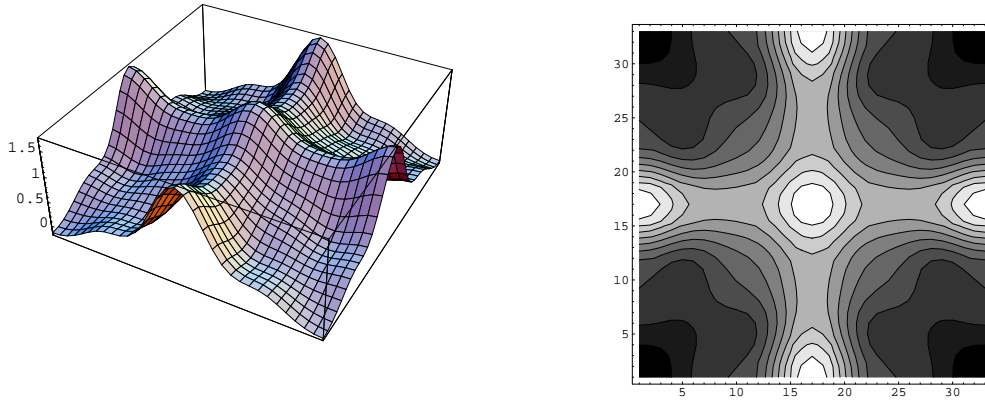
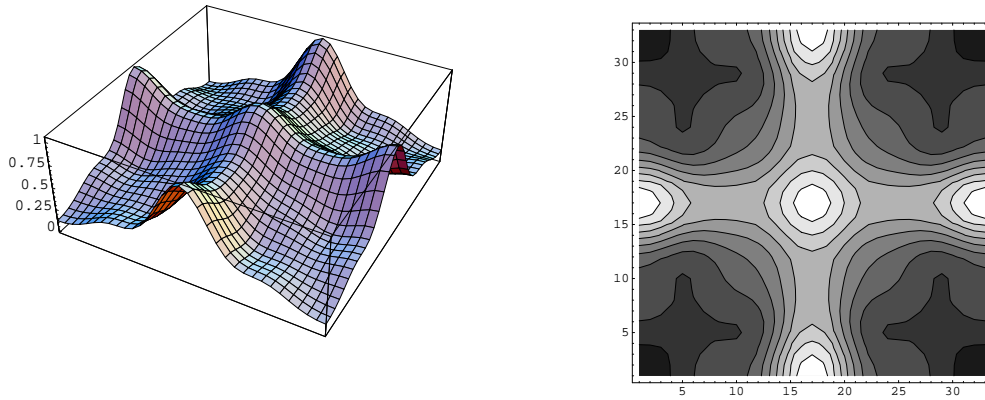
Diffus cinématique dans Pd_3V (plan [001]) 200kV 150ÅDiffus dynamique dans Pd_3V (plan [001]) 200kV 150Å

FIG. 3.15 –

Les calculs dynamiques sont basés sur l'expression obtenue dans le cadre de l'approximation de la colonne simplifiée. Le diffus a été calculé avec les paramètres à courte distance des quatre premiers voisins de Pd_3V à 800 °C ([79] Caudron et al. 1992), soit :

$\vec{s} = (x, y, z)$	$\alpha(\vec{n})$
(000)	$\alpha_0 = 1$
(011)	$\alpha_1 = -0.16$
(002)	$\alpha_2 = 0.17$
(112)	$\alpha_3 = 0.01$
(022)	$\alpha_4 = 0.03$

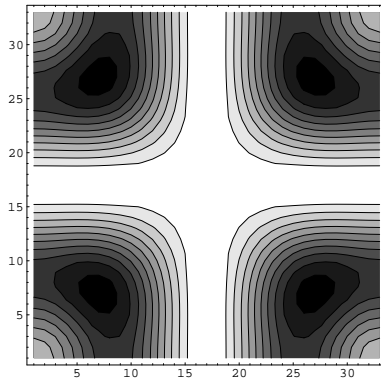
projection
 \Rightarrow

$\vec{n} = (x, y)$	$\bar{\alpha}_{cin}(\vec{n})$	$\bar{\alpha}_{dyn}(\vec{n})$
$\vec{n}_0 = (00)$	1.34	0.98
$\vec{n}_1 = (10)$	-0.32	-0.296×0.518
$\vec{n}_{1'} = (11)$	-0.14	-0.135×0.518
$\vec{n}_2 = (20)$	0.23	0.243×0.518
$\vec{n}_3 = (21)$	0.02	0.02×0.518
$\vec{n}_4 = (21)$	0.03	0.03×0.518

Dans le cas de la structure CFC avec des paramètres d'ordre jusqu'aux quatrièmes voisins le critère de distinction du type de diffus est la valeur de la grandeur $\xi = \alpha_2 - 4\alpha_3 + 4\alpha_4$. Si $\xi < 0$ on obtient un diffus de type $(1, 1/2, 0)$ (figure 3.14) comme pour Ni_3V . Si $\xi > 0$ on obtient un diffus de type $(1, 0, 0)$ comme pour Pd_3V .

On note que mise à part une atténuation (due au fait qu'à l'épaisseur considérée $\sigma_\theta = 0.7$, soit $\sigma_\theta^2 = 0.49$ et $\exp[-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)] = 0.518$) du diffus dynamique la structure est exactement identique au diffus cinématique.

Diffus cinématique dans un cas modèle



Diffus dynamique dans un cas modèle

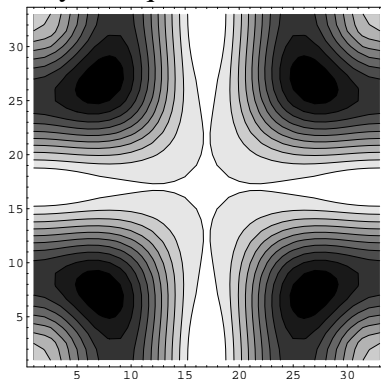


FIG. 3.16 –

Les calculs dynamiques sont basés sur l'expression obtenue dans le cadre de l'approximation de la colonne simplifiée. Le diffus a été calculé avec les paramètres d'ordre à courte distance des quatre premiers voisins d'un cas modèle

$\vec{s} = (x, y, z)$	$\alpha(\vec{n})$		$\vec{n} = (x, y)$	$\bar{\alpha}_{cin}(\vec{n})$	$\bar{\alpha}_{dyn}(\vec{n})$
(000)	$\alpha_0 = 1$	$\xrightarrow{\text{projection}}$	$\vec{n}_0 = (00)$	1.56	0.88
(011)	$\alpha_1 = -0.16$		$\vec{n}_1 = (10)$	-0.32	-0.281×0.282
(002)	$\alpha_2 = 0.28$		$\vec{n}_{1'} = (11)$	-0.055	-0.538×0.282
(112)	$\alpha_3 = 0.055$		$\vec{n}_2 = (20)$	0.25	0.277×0.282
(022)	$\alpha_4 = -0.015$		$\vec{n}_3 = (21)$	0.11	0.115×0.282
			$\vec{n}_4 = (21)$	-0.03	-0.029×0.282

Ce cas a été choisi de manière à ce que $\xi = \alpha_2 - 4\alpha_3 + 4\alpha_4 = 0$ pour que l'on se trouve dans la zone frontière entre deux types de diffus ((1, 1/2, 0) et (1, 0, 0)). En outre la valeur de σ_θ choisie pour cet exemple est de 0.9 ($\exp[-\sigma_\theta^2 \bar{\alpha}(0)] = 0.282$). On remarque une très légère distorsion du diffus dynamique par rapport au cinématique, il n'est pas clair qu'expérimentalement on soit vraiment capable de faire la différence.

3.7 Validité de l'approximation de la colonne atomique

Pour l'instant toutes les expressions analytiques ont été obtenues dans le cadre de l'approximation de la colonne atomique simplifiée. Ce formalisme consiste à négliger la différence entre les fonctions de coeur et à reporter toute l'information chimique dans l'énergie propre associée (c'est une approximation classique en liaisons fortes). Cette approximation néglige complètement l'effet "top bottom". Ceci n'est possible que lorsque le contraste chimique entre les atomes de l'alliage n'est pas trop important. Une manière de prendre partiellement en compte le contraste chimique est de ne plus négliger la différence entre les fonctions de coeur, l'effet "top bottom" est alors traité en partie. Il est toujours possible de faire des calculs analytiques exacts dans ce formalisme au prix de complications assez importantes : le calcul de l'intensité de Bragg et du Laue (dans le cas totalement désordonné) reste relativement simple mais l'obtention du diffus est plus complexe (voir annexe). Des phénomènes nouveaux peuvent être mis en évidence (en particulier l'apparition de nouvelles périodes reliées simplement au produit scalaire entre les deux fonctions de coeur $\langle a|b \rangle$) mais il n'est pas clair que ces phénomènes aient un véritable sens physique, car si le contraste chimique est important cela signifie qu'un des atomes est lourd et dans ce cas la validité même de l'approximation de la colonne est remise en cause. Il est probable que les phénomènes un peu fins liés à la différence des fonctions de coeur soient du même ordre de grandeur que les phénomènes négligés en faisant l'approximation de la colonne.

Il est donc intéressant d'avoir une idée de la manière de traiter les atomes lourds de façon plus correcte qu'avec la simple approximation de la colonne. On a vu dans le chapitre sur les alliages ordonnés que la difficulté pour traiter les alliages possédant un atome lourd est liée essentiellement au fait qu'un deuxième état localisé de type $2s$ apparaît en plus de l'état "mixte". L'apparition de cet état dissymétrise en quelque sorte l'état mixte qui existe toujours mais qui n'est bien sûr plus l'OPW $|0\rangle$, de plus l'état $2s$ et l'état mixte sont situés dans la même gamme d'énergie et interagissent assez fortement ce qui a pour conséquence d'élargir les bandes énergétiques de la densité spectrale. Mais pour des atomes très lourds tels que l'Or, cet état localisé devient véritablement atomique et son extension sur les colonnes voisines est assez faible (les corrections énergétiques sur la valeur propre peuvent alors être obtenues assez précisément en perturbation) si bien que son interaction avec l'état mixte va devenir moins importante : il y a une séparation des deux états. Il va donc se former deux bandes énergétiques distinctes dans la densité spectrale $n_0(\epsilon)$: une correspondant à l'état $2s$ et une correspondant à l'état mixte qui n'est autre que l'onde plane $|0\rangle$ orthogonalisée ($|0\rangle$ non seulement aux fonctions $1s$ mais aussi à l'état $2s$ de l'atome lourd. Plus la fonction $2s$ sera localisée (et plongera en énergie), plus la sé-

paration entre les deux bandes sera nette, chaque bande étant quasiment indépendante de l'autre et de largeur assez étroite. Ce cas est très bien illustré sur la figure 3.2 représentant la densité spectrale de l'alliage désordonné $Cu_{50\%}Au_{50\%}$: il apparaît très clairement deux bandes énergétiques distinctes (presque disjointes) de largeur assez faible. Le cas difficile est en fait le cas intermédiaire où l'atome lourd n'est pas tout à fait assez lourd pour faire "sortir" nettement l'état $2s$, si bien qu'il ne sera plus possible de distinguer le caractère des états : la densité spectrale comportera une large bande énergétique unique formée d'un magma d'états propres interagissant fortement entre eux (c'est à dire fortement dépendant de l'environnement local). Ce cas est illustré sur la figure 3.2 représentant la densité spectrale $n_0(\epsilon)$ de l'alliage désordonné $Cu_{50\%}Pd_{50\%}$: le Palladium n'est pas assez lourd pour "sortir" nettement son état localisé.

Supposons pour simplifier que l'on se trouve dans le cas simple où le deuxième état est suffisamment localisé pour pouvoir être considéré comme atomique. Il est alors possible d'étendre l'approximation de la colonne atomique avec deux états de coeur $1s$ et $2s$ pour les atomes lourds et seulement un état $1s$ pour les atomes légers. La bande énergétique correspondant aux états mixtes étant suffisamment étroite pour être considérée comme un seul état complémentaire des autres états, soit l'onde plane $|0\rangle$ orthogonalisée ($|0\rangle$) aux états de coeur $1s$ et $2s$ (l'énergie de cet état mixte est aussi très proche de zéro). On peut donc écrire le vecteur d'état après propagation sur une couche d'épaisseur z , sur laquelle est applicable le potentiel projeté :

$$|\Psi_z\rangle = |0\rangle + \sum_n |\psi_n\rangle$$

avec, si l'atome B est l'atome lourd :

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |1sA, n\rangle (e^{-i\gamma_{1sA}z} - 1) f_{1sA}(0) && \text{si le site est occupé par } A \\ &= |1sB, n\rangle (e^{-i\gamma_{1sB}z} - 1) f_{1sB}(0) && \text{si le site est occupé par } B \\ &+ |2sB, n\rangle (e^{-i\gamma_{2sB}z} - 1) f_{2sB}(0) \end{aligned}$$

où $f_{1sA}(0)$, $f_{1sB}(0)$ et $f_{2sB}(0)$ sont les coefficients d'excitation associés respectivement aux fonctions de coeur $1sA$, $1sB$ et $2sB$ (c'est à dire leur moyenne sur une maille).

Ces relations sont valables sur une couche mais cela ne pose aucun problème d'effectuer l'itération sur des couches successives comme dans le cas de l'IACA. Etant donné que les atomes A et B sont éloignés l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleev il est difficile d'utiliser l'approximation de la colonne simplifiée entre les états $1sA$ et $1sB$ qui sont trop différents pour que l'on puisse considérer un seul état $1s$ commun. Mais une fois que l'on connaît les états de coeur il suffit de calculer les produits scalaires entre les

différentes fonctions de coeur, soit $\langle 1s_A | 1s_B \rangle$ et $\langle 1s_A | 2s_B \rangle$ l'algorithme itératif (qui tient compte de l'effet top-bottom) est immédiat, c'est exactement le même que celui de l'approximation de la colonne itérée classique décrit précédemment.

La valeur propre de la fonction $1s$ de l'atome lourd est très basse et donne donc naissance à des oscillations très courtes de la fonction d'onde. La forte différence entre les énergies de coeur $1s$ des atomes A et B induit dans le formalisme SACA une forte fluctuation de la phase qui donne naissance à une image très perturbée. Mais si l'on tient compte des deux états de coeur de l'atome lourd l'analyse est sensiblement différente. L'état $1s_B$ donne certes naissance à des oscillations fortes de la fonction d'onde (ce qui explique l'évolution rapide à faible épaisseur des images haute résolution des alliages ordonnés lourds), mais il faut garder à l'esprit que le coefficient d'excitation de cet état est d'autant plus faible qu'il est localisé si bien que son influence va être progressivement masquée par l'état $2s$. En effet l'état $2s$ a une énergie assez faible et donne naissance à une évolution lente en fonction de l'épaisseur. A faible épaisseur (ou faible concentration) l'influence de cet état sera négligeable par rapport à l'état $1s$ mais son coefficient d'excitation étant beaucoup plus fort, son influence va devenir progressivement dominante à plus forte épaisseur ou plus forte concentration.

Cette situation est assez paradoxale car elle prévoit qu'à forte épaisseur ou à forte concentration d'atome lourd tout se passe comme si l'atome lourd était remplacé par un atome très léger dont l'état de coeur $1s$ se situerait au niveau de l'état de coeur $2s$ de l'atome lourd. Cette situation a d'ailleurs été illustrée au deuxième chapitre où l'on a comparé la diffraction de Cu_3Pd et Cu_3Li qui sont étonnamment ressemblants (exception faite des courtes oscillations assez faibles engendrées par l'état de coeur $1s$ de l'atome lourd Pd). Par conséquent on peut s'attendre, pour les alliages lourds, à retrouver à forte épaisseur une situation relativement plus simple qu'à faible épaisseur.

Chapitre 4

Retour au ‘réel’ et perspectives

Les Mathématiques pures n'existent pas !

Didier Nordon

On a vu des choses plus extraordinaires que de faire marcher un disque avec un doigt. L'électricité tu sais ce que c'est, toi, l'électricité ? Et la TSF ? Alors discute pas.

Michel Simon dans *L'Atalante*, Jean Vigo, 1934.

4.1 Le transfert

Jusqu'à présent, mis à part une section dans le premier chapitre concernant les structures simples monoatomiques, nous n'avons pas abordé le problème du transfert. Toutes les descriptions faites de la densité électronique dans le cadre des alliages ordonnés et désordonnés ont été faites sans le transfert, c'est à dire qu'il s'agissait d'une description de la fonction d'onde juste à la sortie de la lame, non perturbée par l'optique du microscope.

4.1.1 Position du problème

Le cas simple d'une structure monoatomique vue selon un axe donnant un réseau carré en projection (traité au premier chapitre) nous a montré que l'effet du transfert cohérent peut être assez catastrophique. Le seul diaphragme qui effectue un filtre dans l'espace réciproque a pour effet de “produire” de l'intensité entre les colonnes atomiques. Revenons sur ce point un peu délicat : considérons un alliage binaire qui peut être décrit dans le cadre de l'approximation de la colonne atomique (il s'agit juste d'une hypothèse simplificatrice qui permet de faire des calculs explicites). La fonction d'onde s'écrit dans l'espace

réel (formule (3.11)) dans le cadre de l'approximation SACA¹ :

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{\rho}, z) &= 1 + \sum \Psi_n(\vec{\rho} - \vec{n}, z) \\ \Psi_n(\vec{\rho}, z) &= (e^{-i\theta_n} - 1)f_c(0)\phi_1(\vec{\rho}) \\ \text{avec} \quad \phi_1(\vec{\rho}) &= \sqrt{\omega_s^0}\psi_{1s}(\vec{\rho}) \\ \text{et} \quad f_c(0) &= \frac{1}{\sqrt{\omega_s^0}} \int \psi_{1s}(\vec{\rho}) d\vec{\rho}\end{aligned}$$

expression qui lorsqu'on la met au carré, en tenant compte du fait que les fonctions de coeur ne se recouvrent pas, donne d'après la formule (3.12) :

$$\begin{aligned}I(\vec{\rho}, z) &\simeq 1 + \sum_n I_n(\vec{\rho} - \vec{n}, z) \\ I_n(\vec{\rho}, z) &= 2f_c(0)\phi_1(\vec{\rho})[f_c(0)\phi_1(\vec{\rho}) - 1](1 - \cos\theta_n)\end{aligned}$$

Mais ceci n'est valable que dans la mesure où les fonctions de coeur ne se recouvrent pas c'est à dire que l'on a $\phi_1(\vec{\rho} - \vec{n})\phi_1(\vec{\rho} - \vec{m}) \simeq 0$ si $n \neq m$. Si l'on tient compte du transfert les choses se compliquent sérieusement. Considérons tout d'abord uniquement l'effet du diaphragme qui revient à couper toutes les fréquences en dehors d'un disque de diamètre q_D . Par conséquent pour obtenir la fonction d'onde modifiée par le diaphragme, il suffit de remplacer la fonction de coeur $\phi_1(\vec{\rho})$ par la fonction filtrée $\tilde{\phi}_1(\vec{\rho})$ définie par :

$$\tilde{\phi}_1(\vec{\rho}) = \int_{|q| < q_D} \phi_1(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{\rho}} d\vec{q}$$

où $\phi_1(q)$ est la transformée de Fourier de $\phi_1(\vec{\rho})$. Le fait de tronquer la fonction de coeur $\phi_1(\vec{\rho})$ a pour effet d'élargir considérablement son support (et même de la rendre négative à certains endroits), si bien qu'il ne sera plus possible de négliger les recouvrements entre colonnes voisines. L'expression obtenue précédemment pour la densité électronique n'est donc plus valable et il faut prendre en compte les produits croisés $\tilde{\phi}_1(\vec{\rho} - \vec{n})\tilde{\phi}_1(\vec{\rho} - \vec{m})$ qui n'ont aucune raison d'être négligeables. Ce qui signifie que l'image filtrée de la densité électronique mélange l'information venant de colonnes différentes, ce qui est bien sûr

¹Remarquons que cette formulation est valable aussi bien pour les alliages ordonnés que désordonnés. Dans le cadre du formalisme SACA pour les alliages désordonnés, la fonction de coeur peut être prise comme étant égale à une fonction de coeur moyenne, et la phase est définie par $\theta_i = (N_n^A \gamma_A + (N_z - N_n^A) \gamma_B) d$. Pour les alliages ordonnés il est simple de prendre en compte les deux types de fonctions de coeur $\psi_{1s,A}$ et $\psi_{1s,B}$ car les colonnes sont pures et donc le problème de l'itération de l'ACA ne se pose pas. En outre on peut définir deux phases différentes selon la nature chimique des colonnes, soient $\theta_A = N_z \gamma_A d = \gamma_A z$ et $\theta_B = N_z \gamma_B d = \gamma_B z$. A ces deux phases correspondent des périodes $P_A = 2\pi/\gamma_A$ et $P_B = 2\pi/\gamma_B$ associées à chaque colonne.

assez “dramatique”. Si l’on tient compte du transfert cohérent, il faut inclure le terme de déphasage $\exp[-i\chi(q)]$, si bien que dans l’expression de la fonction d’onde il “suffit” de remplacer $\varphi_1(\vec{\rho})$ par $\tilde{\varphi}'_1(\vec{\rho})$ définie par :

$$\tilde{\varphi}'_1(\vec{\rho}) = \int_{|q| < q_D} \varphi_1(q) e^{-i\chi(q)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{\rho}} d\vec{q}$$

4.1.2 Un cas particulier simple

Afin de mettre clairement en évidence l’effet du diaphragme et du transfert considérons un exemple simple sur lequel il est possible de prévoir le comportement général. Considérons un alliage ordonné $L1_2$ (cf. chapitre 2) de maille a , par exemple l’alliage Ni_3Al pour lequel l’approximation de la colonne s’applique parfaitement. Comme on l’a vu au chapitre 2, à chaque colonne i (Nickel ou Aluminium) est associée une période P_i . Aux épaisseurs égales à une demi-période, le contraste de la colonne atomique (sans diaphragme ni transfert) est maximum tandis qu’aux épaisseurs égales à une période, la colonne “disparaît”. La période du Nickel est approximativement de 110\AA , celle de l’Aluminium beaucoup plus longue est de 310\AA . Aux épaisseurs égales à une période du Nickel ($z = 110, 220\text{\AA}$) les colonnes de Nickel vont “disparaître”². Par conséquent à ces épaisseurs la densité électronique totale (sans diaphragme ni transfert) apparaîtra comme un réseau de points blancs uniquement à l’aplomb des colonnes d’Aluminium. Tout se passe donc comme si les atomes de Nickel n’existaient plus, et l’image est la même que celle d’un cristal monoatomique d’Aluminium sur le réseau cubique correspondant de maille a . Or au premier chapitre nous avons étudié en détail les structures simples monoatomiques dont la projection selon l’axe d’incidence est un réseau carré. Il s’agit d’un cas exactement similaire, mis à part le fait qu’au premier chapitre nous avons traité l’exemple de la structure CFC en orientation $[001]$ dont la structure projetée est un réseau carré de maille $a/2$, mais cela ne change absolument rien au calcul. Sachant que l’analyse effectuée au premier chapitre n’incluait que le faisceau transmis et les faisceaux $(200)[4]$, l’image du cristal Ni_3Al effectuée à une épaisseur telle que les colonnes de Nickel sont de contraste nul en incluant uniquement les faisceaux de surstructure (100) sera exactement du même type que celle décrite au premier chapitre. On a vu que selon le type de condition de transfert et d’épaisseur on obtient, soit une image de points à l’aplomb des colonnes, soit une image de points entre les colonnes. Or dans le cas de l’alliage Ni_3Al une image de points entre les colonnes correspond à une image de points sur les colonnes de Nickel situées au centre du carré formé par les atomes d’Aluminium. On trouve donc le résultat assez

²La période de l’Aluminium est trop longue pour que dans les conditions habituelles d’imagerie les colonnes d’Aluminium puissent “disparaître”.

paradoxal que l'image obtenue en condition où il n'y a aucune contribution des colonnes de Nickel à la densité électronique peut être formée d'un réseau de points situés justement sur des colonnes de Nickel. Autrement dit les colonnes d'Aluminium sont déplacées sur une colonne de Nickel (figures 4.1 et 4.2), l'information que l'on peut extraire de ce pic d'intensité n'a donc rien à voir avec la nature chimique de la colonne qu'il surplombe.

4.1.3 Le cas général

On a donc vu sur cet exemple modèle que même dans des conditions où l'on pourrait s'attendre à obtenir une image simple de colonnes atomiques, on se retrouve effectivement avec une image formée de points blancs à l'aplomb de colonnes atomiques mais dont l'information chimique ne correspond pas à cette colonne. C'est un exemple assez frappant qui met clairement en évidence la complexité de la situation. On se doute bien que dans le cas général où toutes les colonnes ont une contribution à la densité électronique, l'interprétation de l'image sera très compliquée.

Il est donc difficile de tirer des conclusions générales simples de l'effet du transfert sur les images des alliages. Le cas des structures monoatomiques simples (réseau projeté carré) qui n'est déjà pas absolument trivial est le seul sur lequel on puisse dire quelque chose de général pour le moment. Dans la pratique l'expérimentateur arrive presque toujours à se placer dans des conditions de défocalisation et d'épaisseur pour lesquelles l'image de sa structure est simple, ensuite, s'il veut définir plus précisément ses conditions d'imagerie, son seul moyen (pour le moment) est d'effectuer des simulations en faisant varier les paramètres (épaisseur et défocalisation) et de comparer à ses images expérimentales. Dans la plupart des cas cela se passe relativement bien, mais il s'agit cependant d'une méthode lourde en temps calcul. Il serait très utile d'être capable de tirer quelques conclusions générales, mais, mis à part le cas simple traité précédemment, il nous est difficile pour le moment d'en dire vraiment plus en ce qui concerne les alliages.

Un autre cas cependant assez simple, qui est traité dans la section suivante, est celui des alliages désordonnés A_xB_{1-x} dont les fluctuations σ_θ de la densité électronique sont suffisamment faibles pour pouvoir considérer l'alliage désordonné comme un cristal "pseudo"-monoatomique, dont le potentiel est le potentiel moyen $xV_A + (1-x)V_B$. Dans ce cas la concentration et l'épaisseur jouent des rôles similaires, et le type d'image sera exactement équivalent à la situation décrite dans le cadre des structures monoatomiques simples.

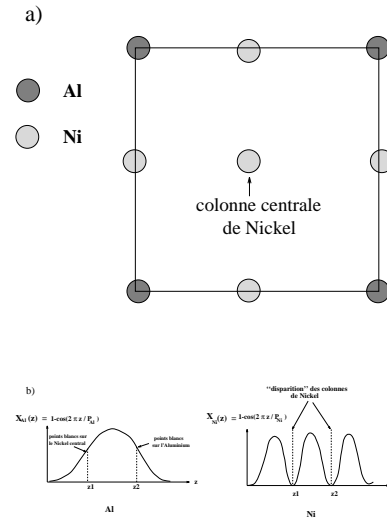


FIG. 4.1 – a) Structure $L1_2$ de l’alliage Ni_3Al en projection selon l’axe $[001]$
 b) Représentation schématique de l’évolution avec l’épaisseur de la grandeur caractéristique de la colonne $X_i(z) = 1 - \cos(2\pi z/P_i)$ pour le Nickel et l’Aluminium. Le contraste (sans diaphragme ni transfert) de la colonne de Nickel disparaît aux épaisseurs pour lesquelles $X_{Ni}(z) = 0$. Aux épaisseurs z_1 et z_2 les colonnes de Nickel sont donc à contraste nul et seules les colonnes d’Aluminium persistent, sur la densité électronique “pure” (c’est à dire non perturbée par le diaphragme et le transfert). La situation est donc analogue à un cristal monoatomique. En condition de Scherzer ($\sin\chi(g) = -1$) avec seulement 5 faisceaux dans le diaphragme ((000) et $g = (100)[4]$) aux épaisseurs pour lesquelles $Y_{Al}(z) = \sin(2\pi z/P_{Al}) = +1$ la structure (modifiée par le transfert) apparaît comme un réseau de points entre les colonnes, c’est à dire sur les colonnes centrales de Nickel, en revanche aux épaisseurs pour lesquelles $Y_{Al}(z) = \sin(2\pi z/P_{Al}) = -1$ la structure apparaît comme un réseau de points sur les colonnes d’Aluminium.

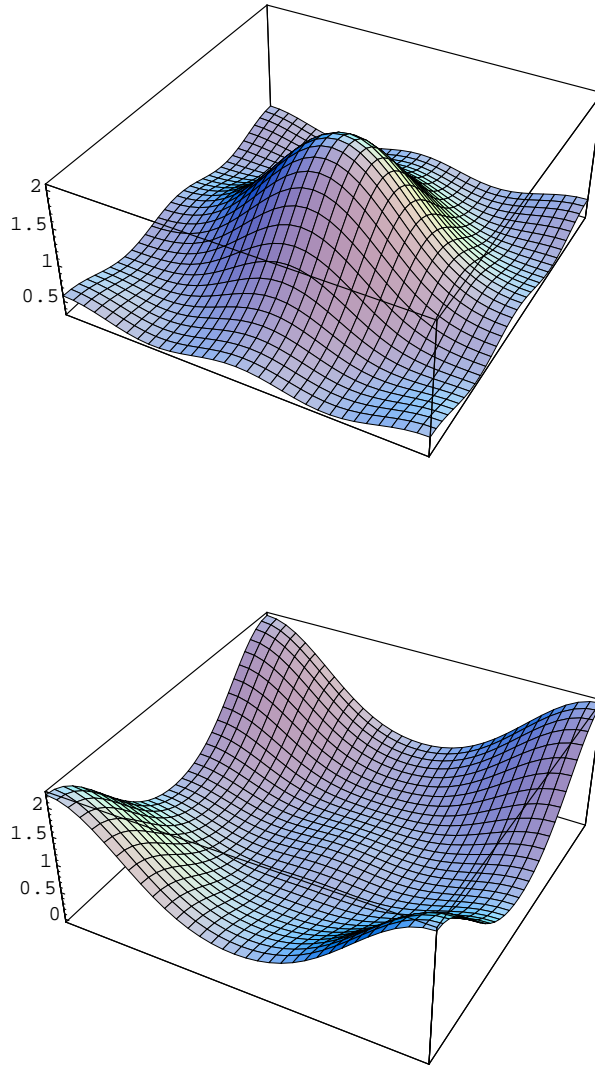


FIG. 4.2 – Image de la densité électronique de Ni_3Al 200kV [001], modifiée par le transfert. Seuls les faisceaux (000) et $g = (100)[4]$ ont été inclus dans le diaphragme, la défocalisation est telle que $\sin\chi(g) = -1$ (condition de Scherzer).

L'image du haut correspond à l'épaisseur $z_1 = 110\text{\AA}$ pour laquelle $X_{Ni}(z) = 0$ et $Y_{Al}(z) = 1$ (cf. figure 4.1), comme prévu on obtient une image de points blancs à l'aplomb des colonnes centrales de Nickel alors que seules les colonnes d'Aluminium contribuent à la densité électronique. L'image du bas correspond à l'épaisseur $z_2 = 220\text{\AA}$ pour laquelle $X_{Ni}(z) = 0$ et $Y_{Al}(z) = -1$, on obtient comme prévu une image de points blancs à l'aplomb des colonnes d'Aluminium.

4.2 Remarques sur les travaux similaires

Comme nous l'avons mentionné au chapitre trois l'effet du désordre chimique sur les images haute résolution a beaucoup intéressé la communauté scientifique de microscopie électronique. Plusieurs "écoles" se sont formées pour tenter de résoudre ce problème d'un intérêt pratique particulier.

4.2.1 Travaux d'Ourmazd

La méthode adoptée par Ourmazd *et al.* ([68]) est basée sur des techniques de traitements d'image standards. Chaque maille élémentaire contenant une colonne atomique est discrétisée ; on associe alors un vecteur à N composantes (autant de composantes que de points de discrétisation) à chaque maille élémentaire. La simulation de systèmes possédant un désordre chimique permet d'observer le comportement des vecteurs avec la concentration (et d'autres paramètres comme l'épaisseur, le transfert etc..). Ces observations numériques ont montré que dans certains cas la variation des vecteurs avec la concentration et l'épaisseur est très simple. Notamment il semblerait que l'évolution des vecteurs en fonction de l'épaisseur et de la concentration (l'épaisseur et la concentration jouent un rôle exactement équivalent) se fait dans un plan (bidimensionnel), l'extrémité des vecteurs décrivant un chemin fermé, très proche d'une ellipse dont les caractéristiques sont reliées au transfert. Cette ellipse peut être paramétrée par un angle Φ_e relié de façon quasi-linéaire aux variations d'épaisseur et de concentration, si bien qu'il y a une bijection entre cet angle et l'épaisseur et la concentration.

Si on arrive à déterminer le profil d'épaisseur de l'échantillon, toute variation de l'angle Φ_e par rapport à ce profil peut être attribuée totalement à une variation de concentration. Dans la pratique l'épaisseur est définie par une méthode de reconstruction de surface en se basant sur des zones stables de référence (image non fluctuante), la concentration peut alors être calculée comme décrit précédemment ([68] Ourmazd *et al.* 1990,[80] Pénisson *et al.* 1991, [60] Schwander *et al.* 1993,[61] Kisielowski *et al.* 1995). Ces "constatations numériques" ont permis de mettre au point un programme d'analyse chimique (QUANTITEM) qui est sensé déterminer de façon "automatique" les concentrations locales dans l'échantillon à partir d'images haute résolution. Certains résultats simples obtenus par cette technique de traitement d'images sont actuellement plus ou moins justifiés par l'analyse des équations de la théorie dynamique ([61] Kisielowski *et al.* 1995).

Dans le premier chapitre nous avons établi (il s'agit en fait d'un résultat démontré dans l'article de Kisielowski *et al.* [61] 1995) que pour un cristal monoatomique la pointe du

vecteur \vec{U} représentatif d'une maille atomique, décrit une ellipse quand l'épaisseur varie. L'angle de parcours de l'ellipse étant relié simplement à l'épaisseur par la relation linéaire $\Phi_e = \theta = (\gamma_2 - \gamma_1)z$. Avec un peu de chance on peut donc espérer étendre ce résultat au cas des alliages désordonnés.

En fait la situation est assez complexe dans le cas général, ceci pour plusieurs raisons :

- Premièrement un alliage désordonné ne peut être traité comme un cristal monoatomique du fait des fluctuations liées au caractère aléatoire des alliages de substitution.
- Deuxièmement, on a vu que pour un cristal monoatomique le diaphragme et le transfert ont souvent pour effet de déplacer les *extrema* d'intensité entre les colonnes atomiques. Dans un cristal monoatomique toutes les colonnes sont identiques chimiquement, et donc l'information venant d'une maille élémentaire ne dépend pas de la maille choisie, en revanche dans le cas d'un alliage chaque colonne est différente même si on considère un alliage de concentration fixée (en effet il y a toujours des fluctuations locales de concentration et d'agencement des atomes). On voit donc dans ce cas que si l'image HR possède un *maximum* d'intensité entre les colonnes atomiques, l'information de ce pic d'intensité va provenir d'au moins toutes les colonnes plus proches voisines, autrement dit que le transfert et le diaphragme ont pour effet de mélanger les colonnes atomiques. Ainsi, même si l'approximation de la colonne s'applique parfaitement bien, le transfert peut détruire partiellement cette approximation en "brouillant" l'information. Cet effet peut être très ennuyeux si les fluctuations sont importantes d'une colonne à l'autre car l'image va être encore plus difficile à interpréter.

On le voit il semble relativement difficile de faire des prévisions simples dans le cas général. En revanche il existe un cas où l'on peut s'attendre à obtenir un comportement très similaire au cristal monoatomique : si l'amplitude des fluctuations σ_θ est faible devant un, on peut grossièrement les négliger dans un premier temps et considérer que la phase $\theta = (N_A\gamma_A + N_B\gamma_B)d$ est donnée par sa valeur moyenne $\langle \theta \rangle = (x\gamma_A + (1-x)\gamma_B)z$. Dans ce cas l'alliage se comporte comme un cristal monoatomique avec un atome moyen de potentiel $\bar{V} = xV_A + (1-x)V_B$, comme cela a été remarqué à plusieurs reprises dans le chapitre trois (notamment au paragraphe sur l'approximation de la colonne simplifiée et la relation avec la démarche adoptée par Van Dyck).

Si l'on considère à présent une variation douce de la concentration dans l'échantillon, on peut considérer que localement (sur une plage de quelques colonnes atomiques) le milieu que voit l'électron est un cristal moyen, et on s'attend donc à obtenir une image qui localement correspond à celle que l'on obtiendrait dans un cristal de concentration fixe. Ceci correspond à une sorte d'approximation de *continuum* semblable à celle que

l'on utilise en microscopie conventionnelle champ sombre pour l'étude des défauts ([81] Barreteau *et al* 1994). Par conséquent le comportement du vecteur caractéristique \vec{U} sera tout à fait similaire à celui décrit dans le cadre des cristaux monoatomiques, c'est à dire que la pointe du vecteur \vec{U} va décrire une ellipse dans un plan fixe (indépendant des conditions de transfert) d'excentricité dépendant du transfert χ . La variation du vecteur le long de l'ellipse étant repérée par l'angle $\Phi_e = \theta = (x\gamma_A + (1-x)\gamma_B)z$ qui dépend à la fois de la concentration et de l'épaisseur. Remarquons également que cette variation le long de l'ellipse est totalement indépendante des conditions de transfert ce qui sur le plan pratique a dû simplifier sérieusement la mise au point du logiciel "QUANTITEM". Si l'on connaît le profil d'épaisseur dans l'échantillon il est alors simple de déterminer les variations de concentration en suivant le chemin du vecteur sur l'ellipse.

Ce genre de comportement simple a été testé numériquement sur de nombreux exemples par le groupe de Ourmazd (notamment de façon assez systématique dans l'article [61] 1995). Cela donne des résultats très satisfaisants sur une gamme d'épaisseur dépendant du type d'atomes de l'alliage. Ceci est tout à fait en accord avec nos prévisions, en effet on s'attend à obtenir un comportement simple dans les cas où les fluctuations $\sigma_\theta = \sqrt{Nx(10-x)}|\gamma_A - \gamma_B|d$ sont faibles c'est à dire lorsque l'on considère des alliages formés d'atomes relativement légers (typiquement de nombre atomique inférieur à celui du Cuivre) avec un contraste pas trop important, et de plus à des épaisseurs telles que σ_θ reste petit devant un. Plus le contraste entre les atomes ($\gamma_A - \gamma_B$) sera important plus la plage de validité en épaisseur de ce comportement simple sera limitée. Ainsi pour des alliages possédant un atome très lourd tel que l'Or, la plage de validité se réduit à quelques plans atomiques³. Mais pour un nombre assez important d'alliages (typiquement de nombre atomique inférieur à celui du Cuivre) ce comportement simple sera vérifié jusqu'à des épaisseurs "raisonnables" d'une centaine d'Angström. Le domaine de validité est donc relativement important pour ce type d'alliages, par contre la situation devient beaucoup plus problématique pour les alliages lourds : les fluctuations deviennent rapidement trop importantes pour espérer obtenir une information fiable avec ce type d'analyse. Ceci est dû non seulement au fait que les fluctuations donnent une sorte de bruit blanc qui "brouille" l'information chimique (avec en outre l'effet du transfert qui mélange l'information venant de colonnes voisines), mais aussi parce que l'approximation de la colonne n'est plus très valable et donc même si les fluctuations étaient faibles le vecteur \vec{U} n'aurait aucune raison de décrire une ellipse et pas même une courbe fermée. Il devient alors quasiment impossible dans l'état actuel des choses de dire quoi que ce soit de quantitatif sur la

³Par contre nous avons fait remarquer à la fin du chapitre trois (section sur la validité de l'approximation de la colonne atomique) qu'à des épaisseurs plus importantes on peut retrouver pour les atomes lourds un comportement relativement proche d'un atome léger du fait de la prédominance de l'état 2s sur l'état 1s.

concentration locale (et *a fortiori* encore moins sur les corrélations entre sites).

Ce genre de situation a été observé expérimentalement par J.M. Pénisson ([75] Pénisson 1993) sur un alliage $Ni_3X_xAl_{1-x}$ où X est un atome lourd (typiquement de l'Or). L'étude expérimentale de cet alliage a montré des fluctuations importantes de l'image, les simulations effectuées ont alors confirmé que de faibles variations de concentration (de l'ordre de la largeur de la binomiale) peuvent effectivement provoquer des modifications considérables de la densité électronique.

4.2.2 Travaux de Van Dyck

Des méthodes pragmatiques basées sur le traitement d'images constituent un outil très utile mais il ne fournit pas d'explication véritable aux comportements observés et ne permet pas de fixer clairement le domaine de validité des comportements observés. Il est donc absolument nécessaire de faire une analyse physique basée sur l'étude des effets dynamiques de la diffraction. De Jong et Van Dyck ([69] De Jong et Van Dyck 1990) ont proposé également une méthode d'analyse d'image mais basée sur un traitement simple du désordre en perturbation.

Leur démarche consiste à prendre comme référence l'Hamiltonien H_0 construit à partir du potentiel moyen $V_0 = xV_A + (1-x)V_B$ (soit $H_0 = T + V_0$), ensuite les variations locales de concentration sont considérées comme des perturbations du potentiel. Le potentiel réel s'écrivant comme la somme de deux termes $V = V_0 + W$ avec selon les notations de De Jong et Van Dyck $W = y(V_A - V_B)$ où y est la variation de concentration, soit $y = \Delta N_A/N$. Le vecteur d'état du système perturbé s'écrit au premier ordre :

$$|\Psi_z\rangle = e^{-i\frac{H_0 z}{2k_i}} |0\rangle - y \frac{i}{2k_i} \int_0^z e^{-i\frac{H_0(z-z')}{2k_i}} (V_A - V_B) e^{-i\frac{H_0 z'}{2k_i}} |0\rangle dz'$$

soit en posant $|\Psi_z^0\rangle = \exp(-i\frac{H_0 z}{2k_i}) |0\rangle$ le vecteur d'état du système non perturbé :

$$|\Psi_z\rangle = |\Psi_z^0\rangle - y \frac{i}{2k_i} \int_0^z e^{-i\frac{H_0(z-z')}{2k_i}} (V_A - V_B) |\Psi_{z'}^0\rangle dz'$$

Comme on s'y attendait, au premier ordre il existe une relation linéaire entre la fonction d'onde et la variation de concentration. De Jong et Van Dyck se servent alors de cette remarque pour construire un algorithme de traitement d'image basé sur cette relation linéaire. Ensuite ils appliquent cet algorithme à une interface dans $AlGaAs$ et les résultats sont tout à fait satisfaisants. Le problème de cette démarche est qu'il est assez difficile de préciser quantitativement le domaine de validité de la perturbation au premier ordre.

4.2.3 Domaine de validité des méthodes et lien avec notre démarche

La démarche que nous avons adoptée est très proche de celle de Van Dyck *et al.*, mais l'application systématique de l'approximation de la colonne aux alliages nous a permis d'obtenir une formulation non perturbative (prenant en compte les effets dynamiques assez précisément) qui relie très simplement l'agencement des atomes dans la colonne à la densité électronique. L'avancée significative est dans la discussion des fluctuations et la mise en évidence de l'importance du paramètre σ_θ caractérisant l'amplitude des fluctuations. Si ce paramètre est petit devant un, les fluctuations sont assez faibles et la densité électronique répond "doucement" à une variation de concentration, l'alliage se comporte plus ou moins comme un cristal monoatomique avec un atome moyen. La méthode de Ourmazd basée sur la description en terme de chemin elliptique du vecteur \vec{U} sera alors très efficace. Par ailleurs si la variation de concentration ne provoque pas de variation de la phase supérieure à π (et sur un même flanc du cosinus), la relation entre la concentration et l'image est quasiment linéaire (dans ce cas le vecteur \vec{U} ne décrit qu'une petite portion de l'ellipse, que l'on peut considérer comme quasiment droite) et la méthode perturbative adoptée par Van Dyck *et al.* donnera également des résultats excellents. Nous avons vu précédemment que le cas du semi-conducteur $Al_xGa_{1-x}As$ était un cas idéal où la réponse de la densité électronique est quasiment linéaire sur de larges bandes de concentration. Il est donc tout à fait logique que les algorithmes de traitement d'image mis au point par De Jong et Van Dyck de même que celui de Ourmazd, donnent des résultats très satisfaisants, par contre l'application à des systèmes plus complexes tels que $Ni_3Au_xAl_{1-x}$ serait catastrophique.

Grâce au formalisme que nous avons développé il est possible de prévoir facilement les effets principaux du désordre chimique et de préciser le domaine de validité des différentes méthodes d'analyse, à l'aide d'arguments d'une grande simplicité.

4.3 Perspectives

On peut également espérer étendre le champ d'application de notre méthode à des phénomènes complexes tels que l'agitation thermique. La démarche adoptée jusqu'à présent pour traiter les effets thermiques était tout simplement d'utiliser un coefficient d'atténuation de Debye-Waller obtenu dans le cadre de l'approximation cinématique. Cela revient en fait à considérer un potentiel attractif plus faible, ce qui va donc modifier légèrement les niveaux énergétiques. Cette démarche n'est pas très satisfaisante sur le plan théorique car les effets dynamiques ne peuvent absolument pas être négligés *a priori*, et il n'y a

aucune raison que l’on puisse aussi naïvement utiliser l’expression cinématique et “l’injecter” dans les équations de la théorie dynamique de la diffraction. Cette démarche est valable pour les faibles épaisseurs où les effets dynamiques sont encore négligeables mais pour des épaisseurs plus importantes, il n’y a aucune raison que l’on puisse continuer de procéder de cette façon.

L’utilisation du formalisme de l’approximation de la colonne est sans aucun doute un moyen efficace de déterminer l’effet du désordre positionnel (les atomes ne sont plus exactement aux noeuds du réseau cristallin mais déplacés d’une petite quantité \vec{u}) sur la diffraction dynamique. Notons que ce désordre positionnel peut être dû à divers facteurs : premièrement aux vibrations thermiques des atomes, deuxièmement dans le cas d’un alliage désordonné, au fait que la position d’équilibre des atomes est décalée par rapport au réseau cristallin du fait d’un environnement local différent pour chaque atome. Mais ces deux phénomènes d’origine physique différente ne pourront pas être différenciés par l’analyse de la diffraction électronique. Notons en outre que les électrons rapides qui traversent le cristal “voient” une configuration figée des atomes, car leur vitesse est largement supérieure à la vitesse d’agitation des atomes. Donc chaque électron verra une configuration particulière des atomes dans le cristal. Bien sûr une moyenne sur toutes les configurations va s’effectuer au cours du temps car l’expérience dure bien plus longtemps que le temps caractéristique de vibration des atomes.

Pour traiter l’influence du désordre chimique à l’aide du formalisme de l’approximation de la colonne atomique il est facile d’effectuer des simulations en se donnant des configurations particulières. On itère l’approximation de la colonne à chaque couche atomique, c’est à dire que l’on doit effectuer le produit d’opérateurs d’évolution élémentaires U_n^p (équation (3.5)), le passage d’une couche à l’autre se faisant en tenant compte du fait que les atomes successifs dans la colonne ne sont plus exactement à l’aplomb l’un de l’autre, si bien qu’il faudra effectuer le produit scalaire de deux fonctions de coeur décalées l’une par rapport à l’autre d’un certain vecteur⁴. On voit aussi clairement que dans ce formalisme le mouvement longitudinal et transversal n’est pas traité de la même façon : le mouvement longitudinal des atomes modifie légèrement l’épaisseur d des couches ce qui revient à modifier légèrement le potentiel localement, et donc les niveaux énergétiques des atomes, alors que le mouvement transversal est pris en compte par le recouvrement

⁴Le produit scalaire $\rho(\vec{\delta}) = \langle \psi_{1s}(\vec{p} - \vec{\delta}) | \psi_{1s}(\vec{p}) \rangle$ de deux fonctions de coeur décalées d’un vecteur $\vec{\delta}$, ne sera plus exactement égal à un mais strictement inférieur à un (d’autant plus faible que les fonctions de coeur sont décalées l’une par rapport à l’autre). Ce phénomène a donc pour conséquence de créer une atténuation du même type que celle que l’on obtient dans le formalisme IACA où le produit scalaire de deux fonctions de coeur d’atomes de nature chimique différente est toujours aussi strictement inférieur à un.

des fonctions de coeur décalées les unes par rapport aux autres (figure 4.3).

Il semble également tout à fait envisageable d'aller au delà des simulations en obtenant des formules explicites de la fonction d'onde perturbée par les déplacements, ce qui permettrait sans aucun doute de définir un coefficient de Debye Waller dynamique, dont la limite aux faibles épaisseurs coïnciderait avec le Debye Waller cinématique classique.

Le formalisme de l'approximation de la colonne atomique s'applique à de nombreuses autres situations physiques et permet d'en donner des interprétations simples. Prenons par exemple l'étude par microscopie électronique à haute résolution des zones de Guinier Preston (en anglais Guinier Preston Zone : GPZ) dans des alliages de Cuivre-Aluminium. B. Jouffrey et M. Karlík ([82] Jouffrey et Karlík 1992) ont mis récemment en évidence expérimentalement et par simulation (utilisant le programme de P. Stadelmann) des comportements assez caractéristiques des images HR de ces zones de Guinier Preston. Celles-ci sont en fait des incrustations de Cuivre (ou d'un mélange Cuivre-Aluminium) sous forme de disque d'épaisseur monoatomique à l'intérieur d'une matrice d'Aluminium (*cf.* figure 4.4).

Les images haute résolution permettent de voir "par la tranche" ces zones de Guinier. On constate une évolution importante du contraste selon l'épaisseur du cristal, la taille de la zone de Guinier et les conditions de transfert. Ces comportements observés expérimentalement ont été ensuite vérifiés par le calcul en faisant varier les différents paramètres du problème. Il est à peu près évident que ce genre de comportement peut trouver (du moins en partie) des justifications théoriques par l'utilisation de l'ACA.

Ces exemples variés nous montrent que le domaine d'application de l'ACA est très vaste, et s'avère être un outil d'une grande utilité pour la compréhension et l'interprétation de situations physiques très diverses.

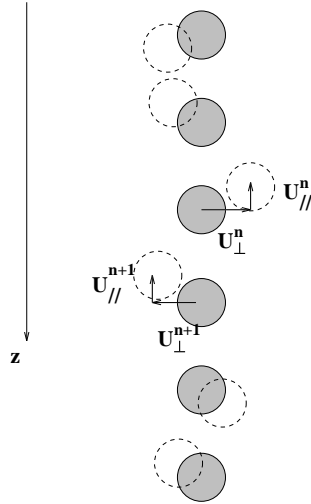


FIG. 4.3 – Représentation schématique des déplacements des atomes par rapport aux noeuds du réseau cristallin. Dans le formalisme de l’approximation de la colonne les déplacements longitudinaux u_{\parallel} et transversaux u_{\perp} doivent être traités de façon différente : u_{\parallel} modifie le potentiel projeté localement, u_{\perp} décale légèrement le “canal” des électrons, à chaque couche, cela se traduit dans le formalisme ACA par le non-recouvrement des fonctions de coeur successives dont le produit scalaire $\rho^{n,n+1} = \langle \psi_{1s}(\vec{\rho} - \vec{u}_{\perp}^n) | \psi_{1s}(\vec{\rho} - \vec{u}_{\perp}^{n+1}) \rangle$ est inférieur à un.

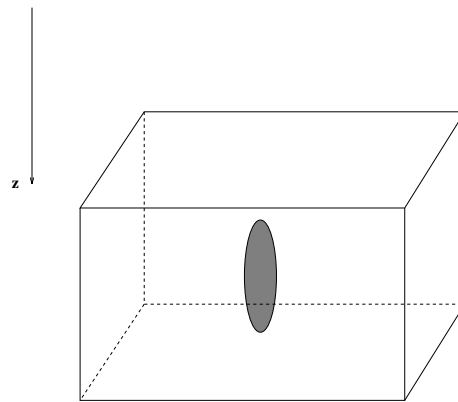


FIG. 4.4 – Zone de Guinier Preston (GPZ). Le disque gris (GPZ) est une inclusion de Cuivre (ou d’un mélange Cuivre-Aluminium) dans une matrice d’Aluminium. L’image Haute Résolution nous permet de voir par la tranche cette zone de Guinier.

4.4 Conclusion

Le projet de cette thèse est relativement ambitieux. Le laboratoire étant spécialisé entre autres dans la structure électronique des alliages, initialement nous avons l'idée d'appliquer des méthodes efficaces de structure électronique pour résoudre ce problème. Par exemple les méthodes du type KKR-CPA⁵ se sont montrées très puissantes pour effectuer des calculs de structure électronique des alliages, et il existe des codes actuellement "sur le marché". Cependant l'adaptation de ce genre de méthode à la diffraction des électrons dans les alliages aurait demandé un travail très lourd, et il n'est pas clair qu'il aurait abouti à un résultat probant après plusieurs années de travail. Nous avons donc préféré réduire un peu nos ambitions en essayant (ce qui ne veut pas dire que ce travail ne sera pas fait un jour) d'éclaircir le problème et d'en tirer autant de renseignements physiques que possible.

Pour se faire nous avons commencé par donner une description aussi synthétique que possible de la théorie dynamique de la diffraction. Cette démarche nous a beaucoup aidé pour développer des méthodes nouvelles, comme la méthode OPW appliquée à la microscopie électronique, ou d'étendre le champ d'application de certaines méthodes, comme l'application systématique de l'approximation de la colonne atomique aux alliages.

Dans ce manuscrit de thèse nous avons développé de façon très détaillée l'analyse de certains exemples relativement simples : les structures monoatomiques simples, les alliages ordonnés $L1_2$ etc... Cette analyse nous a permis d'aborder ensuite des cas plus complexes, mais aussi et surtout de fixer un peu les limites de validité des approximations que l'on a introduites pour traiter les alliages désordonnés.

L'approximation de la colonne atomique (introduite initialement par Van Dyck) utilisée de façon systématique s'est avérée être une technique d'une grande utilité pour traiter la diffraction par les alliages désordonnés. Elle nous a permis d'obtenir une description simple des phénomènes et de dériver des formules analytiques mettant en évidence les paramètres physiques importants du problème.

Par ailleurs la formulation relativement synthétique du problème nous a beaucoup servi pour faire le lien avec les approches assez diverses proposées par les autres groupes de chercheurs dans ce domaine. Cela nous a notamment été très utile pour définir les limitations des différentes méthodes proposées jusqu'à présent, mais aussi pour aller au

⁵La méthode KKR est une méthode de calcul de structure électronique qui porte le nom de ses "inventeurs" : Korringa, Kohn et Rostoker (voir par exemple [45] Ashcroft et Mermin 1976). La méthode CPA : Coherent Potential Approximation est une technique de champ moyen introduite pour traiter le désordre en structure électronique (mais aussi la dynamique des systèmes désordonnés). La combinaison de ces méthodes efficaces a permis de mettre au point des algorithmes puissants de calculs de structure électronique des alliages.

delà. Et comme nous l'avons déjà remarqué notre approche peut également permettre d'interpréter un nombre important de phénomènes physiques encore mal élucidés.

Enfin, nous avons insisté à plusieurs reprises dans ce manuscrit sur les limites de l'approximation de la colonne, et il est clair que dans certains cas cette méthode ne peut pas être considérée comme quantitative. Il est possible d'affiner un peu le modèle par exemple en incluant les états $2s$ dans le cas des alliages lourds. Mais il n'est pas certain que l'on puisse aller très loin numériquement. Il existe sans aucun doute un moyen de prendre en compte au moins partiellement les interactions entre les colonnes voisines pour aller au delà de l'approximation de la colonne, c'est ce que nous avons essayé de faire avec la méthode OPW qui est très efficace pour les calculs sur les alliages ordonnés, mais son application aux alliages désordonnés s'est avérée plus compliquée que nous le pensions. Ce point nous a malheureusement échappé au cours de la thèse mais il est évident que les recherches futures permettront de résoudre ce problème.

BIG ANNEXES

$$(x+y)^2 = x^2 + 2xy + y^2$$

Donc Dieu existe !

Démonstration de l'existence de Dieu par Leonhard Euler aux Voltairiens.

Je suis la variable x d'une équation indéterminée.

Le diable dans le cauchemar d'Ivan Karamazov, Dostoïevski.

Annexe A

Les différentes méthodes de calcul

Il existe un grand nombre de programmes permettant de simuler des images ou des diffractions de microscopie électronique. Pierre Stadelmann en particulier a écrit une bibliothèque de programmes très complète et très largement utilisée dans le “monde” de la microscopie électronique” ([31] Stadelmann 1987, et le guide EMS [32] Stadelmann 1993 qui décrit en détail les méthodes utilisées et fait des comparaisons) permettant de simuler toute sorte d’images en microscopie électronique à transmission (Haute-Résolution, Faisceau Convergent etc...); ils sont basés soit sur le formalisme de Bloch soit sur le formalisme multi-slice. Chaque programme a ses avantages et ses inconvénients, et est plus ou moins bien adapté aux différents modes de microscopie. On peut dire de manière générale que la méthode de Bloch est intéressante de par les informations physiques qu’elle peut fournir sur le système (états de Bloch, densité d’état etc...), mais souffre d’un manque d’efficacité algorithmique (par sa lenteur). La méthode multislice très utilisée est efficace sur le plan algorithmique, mais souffre de certaines instabilités numériques, et ne peut être utilisée que comme une boîte noire. La méthode espace réel (essentiellement développée par Van Dyck et Coene) assez peu utilisée (car assez peu développée sur le plan commercial !) possède l’avantage de ne pas nécessiter la périodicité de la structure mais peut souffrir également de certaines instabilités numériques. Dans ce paragraphe nous discuterons de tous ces problèmes de mise en oeuvre pratique des différentes méthodes.

A.1 La méthode de Bloch

A.1.1 Principe de la méthode

Nous avons vu dans le paragraphe sur la théorie de Bloch que le problème se ramenait à la diagonalisation d’une matrice diffraction $M(\vec{q}_i)$ (formule (1.29)) qui n’est autre que

l'expression du Hamiltonien dans la base des ondes planes. Par la suite on oubliera l'indice \vec{q}_i afin de ne pas alourdir inutilement les notations, il suffit de se rappeler que toutes les grandeurs que l'on manipule dépendent de l'orientation initiale \vec{q}_i , qui est fixée une fois pour toute. La première chose à faire dans la méthode de Bloch est de construire cette matrice diffraction. Elle dépend évidemment des différents paramètres du problème :

- La tension accélératrice détermine le vecteur d'onde initial k_i ainsi que le facteur relativiste intervenant dans le potentiel.
- L'orientation initiale détermine l'axe de zone de référence, et par conséquent le plan de projection ainsi que l'écart \vec{q}_i à l'orientation de Laue.
- Les différents atomes de la structure dont les facteurs de diffusion sont tabulés dans les tables de cristallographie (cf. paragraphe sur le potentiel cristallin).
- Le type de structure cristalline qui détermine les vecteurs \vec{g} du réseau réciproque ainsi que le facteur de structure $S(\vec{g})$.

Une fois la matrice diffraction calculée il suffit de résoudre l'équation aux valeurs propres qui lui est associée :

$$MC_\alpha = \varepsilon_\alpha C_\alpha \quad C_\alpha = \{C_\alpha(\vec{g})\}$$

On calcule ainsi toutes les valeurs propres ε_α et les coefficients de Fourier $C_\alpha(\vec{g})$ des vecteurs propres associés $|\alpha\rangle$. Cela nous suffit pour déterminer le vecteur d'état pour toute épaisseur z dans l'espace réel (image) ou réciproque (diffraction).

En diffraction on a :

$$\Psi(\vec{g}, z) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) C_{\alpha}(\vec{g}) e^{-i\gamma_{\alpha} z}$$

En image on a :

$$\Psi(\vec{\rho}, z) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\alpha} C_{\alpha}^*(0) \varphi_{\alpha}(\vec{\rho}) e^{-i\gamma_{\alpha} z}$$

où les fonctions de Bloch $\varphi_{\alpha}(\vec{\rho})$ sont calculées dans la base d'ondes planes

$$\varphi_{\alpha}(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{g}} C_{\alpha}(\vec{g}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{\rho}}$$

Etude détaillée de la taille du problème

Un problème crucial n'a toujours pas été abordé en détail c'est celui de la troncature de la base d'ondes planes. En effet la base d'onde plane étant infinie il est nécessaire de la tronquer pour se ramener à un problème matriciel classique de taille finie. La difficulté

résulte de la détermination du nombre d'ondes planes à inclure dans le calcul pour reproduire le vecteur d'état $|\Psi_z\rangle$ avec une précision suffisante. Ce nombre dépend de plusieurs facteurs.

- Il dépend tout d'abord fortement de l'orientation initiale. Comme on l'a vu il y a deux limites extrêmes de la microscopie électronique :
 - la limite haute énergie des électrons presque libres correspondant aux fortes désorientations, rencontrée en particulier dans les méthodes de champ sombre. Dans cette limite les états de Bloch ayant un poids significatif s'expriment avec un nombre très restreint d'ondes planes. Dans la limite cinématique parfaite ou dynamique deux ondes parfaite on peut même déterminer analytiquement les solutions.
 - la limite basse énergie des liaisons fortes correspond aux faibles désorientations rencontrées en particulier en HR où $\vec{q}_i = 0$. Dans cette limite les états de Bloch ayant un poids significatif sont fortement localisés dans l'espace réel (en particulier l'état de coeur) et nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être reproduites correctement.
- Il dépend aussi beaucoup de la structure du cristal. Si la maille est grande et contient beaucoup d'atomes, le réseau réciproque est très dense et le nombre de faisceaux excités en est d'autant plus élevé. Considérons un réseau carré de maille élémentaire a , le réseau réciproque d'une structure périodique de maille $(n \times a, m \times a)$ est formé de points situés aux noeuds d'un réseau $2\pi/a(1/n, 1/m)$ d'autant plus fin que la maille $(n \times a, m \times a)$ est grande. Supposons que l'on ait besoin de N_0 ondes planes pour la structure carré (a, a) alors pour une structure de maille $(n \times a, m \times a)$ on aura besoin de $N = n \times m \times N_0$ ondes planes.
- Enfin il dépend de la force du potentiel (nature des atomes, tension accélératrice et densité des colonnes atomiques). Plus le potentiel est fort plus la diffraction est forte, et donc plus il faudra inclure d'ondes planes dans le calcul.

◇ *En général les microscopistes aiment bien utiliser la sphère d'Ewald pour visualiser ce qui se passe dans le réseau réciproque. C'est un outil très pratique mais qui reste approximatif en microscopie électronique. On peut dire schématiquement que les noeuds du réseau réciproque qui sont proches de la sphère d'Ewald donnent naissance à des faisceaux qui diffractent fortement. La distance d'un noeud \vec{g} du réseau à la sphère, mesurée selon l'axe de zone o_z , s'appelle généralement l'erreur d'excitation $s_{\vec{g}}$ qui par convention est positive lorsque les points sont à l'intérieur de la sphère et négative sinon (se reporter à la figure A.1). On montre que $s_{\vec{g}}$ s'exprime de façon simple en fonction du l'onde plane incidente \vec{q}_i et du vecteur du réseau \vec{g} :*

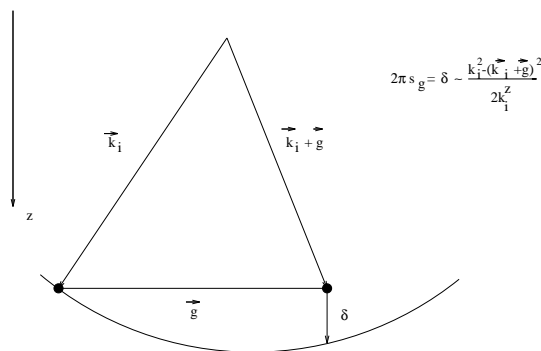


FIG. A.1 – Sphère d'Ewald et erreur d'excitation

$$s_{\vec{g}} = \frac{q_i^2 - (\vec{q}_i + \vec{g})^2}{4\pi k_i^2}$$

La sphère ayant un rayon très grand k_i^z par rapport à la maille du réseau réciproque localement on associe la sphère à son plan tangent. Typiquement l'angle entre le vecteur incident et les vecteurs proches dans le réseau réciproque sont de l'ordre du degré, d'où l'appellation de diffraction aux petits angles. En Laue symétrique le plan tangent à la sphère n'est autre que la coupe du réseau réciproque, c'est à dire en fait le réseau réciproque de la structure projetée. Tous les points du réseau réciproque appartenant à ce plan (souvent appelée zone de Laue zéro) ont des erreurs d'excitation qui augmentent régulièrement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre $\vec{g}=0$, les vecteurs proches de $\vec{g}=0$ donneront naissance à une forte diffraction. Pour se placer en condition de rangée systématique par contre, on dissymétrise le problème en s'arrangeant pour que tous les points d'une rangée soient assez proches de la sphère d'Ewald, les points en dehors de la rangée étant relégués le plus loin possible de la sphère.

La sphère d'Ewald est un outil très pratique pour avoir une idée approximative des faisceaux qui auront une intensité significative. En particulier dans le programme de Bloch cela permet de classer les vecteurs du réseau réciproque. En Laue symétrique c'est très simple puisqu'il suffit d'ordonner les vecteurs par norme $|\vec{g}|$ croissante, tous les vecteurs qui se déduisent les uns des autres par une symétrie du groupe ponctuel ayant la même norme. En dehors de ce cas il faut ordonner les vecteurs du réseau réciproque par erreur d'excitation croissante.

Cependant cette vision géométrique de la diffraction est très restrictive, on sait très bien qu'il ne suffit pas qu'un vecteur du réseau réciproque ait une erreur d'excitation

faible pour que le faisceau diffracté correspondant soit important. En effet un vecteur \vec{g} en condition de Bragg, mais situé très loin du faisceau central incident, a une distance d'extinction $\xi_{\vec{g}} \propto 1/V(\vec{g})$ très grande, et le faisceau diffracté correspondant sera très faible (du moins pour les épaisseurs habituelles de la microscopie électronique). Pour qu'un faisceau diffracté soit intense il faut donc qu'il soit assez proche de la sphère d'Ewald, mais aussi qu'il ne soit pas trop éloigné du faisceau incident. Ces critères bien qu'étant relativement intéressants physiquement ne suffisent absolument pas à prévoir précisément le nombre d'ondes planes à inclure dans le calcul.

Il se peut tout à fait que des faisceaux bien qu'étant très faibles interviennent de façon significative dans la formation de l'image et de la diffraction. Le vecteur d'état $|\Psi_z\rangle$ étant exprimé dans la base des ondes planes $|\Psi_z\rangle = \sum_{\vec{g}} \Psi(\vec{q}_i + \vec{g}, z) |\vec{q}_i, \vec{g}\rangle$, le nombre d'ondes planes ayant une erreur d'excitation donnée croît de façon quadratique et devient rapidement très important. Or il est bien connu que certaines séries de Fourier convergent très mal, et qu'un grand nombre de termes très petits peuvent avoir une somme totale non négligeable. C'est exactement ce qui se passe en microscopie électronique, notamment en condition de faible désorientation. En mode basse énergie les états de Bloch excités se situent dans le bas de la structure de bandes, et sont localisés dans l'espace réel. En particulier la fonction de coeur ψ_{1s} est extrêmement "piquée" sur les colonnes atomiques elle est de toute évidence très mal appropriée à une description en ondes planes. Le nombre d'ondes planes nécessaire est d'autant plus important que la fonction est localisée, donc plus le potentiel est fort plus il faudra d'ondes planes pour reproduire la fonction de coeur.

En fait le nombre d'ondes planes n'est pas très approprié à une description quantitative car il dépend de la grandeur et de la complexité de la maille élémentaire. Pour décrire le problème il vaut mieux le poser en termes de distance dans le réseau réciproque : soit une fonction $f(\vec{p})$ et sa transformée de Fourier $f(\vec{q})$, à partir de quelle valeur de $|\vec{q}|=q_0$ peut-on tronquer la transformée de Fourier pour reproduire suffisamment bien la fonction dans l'espace réel ? Evidemment tout dépend de ce que l'on entend par "suffisamment", mais aussi tout dépend de la forme de la fonction $f(\vec{p})$. Si c'est une fonction anguleuse il faudra aller beaucoup plus loin que si c'est une fonction "gentille" indéfiniment dérivable. Dans notre cas la fonction $\psi_{1s}(\vec{p})$ est très douce et a une forme gaussienne très prononcée, tout comme le potentiel. En fait il est tout à fait raisonnable de penser que la forme de la fonction $\psi_{1s}(\vec{p})$ dépend assez simplement de la force du potentiel atomique, si bien que l'on peut se baser sur le comportement du potentiel projeté $\mathcal{V}_{at}(\vec{p})$ ou de sa transformée de Fourier (bidimensionnelle) $\mathcal{V}_{at}(\vec{q})/d$ (formule (1.25)) pour déterminer la valeur limite q_0 .

Pour cela on peut faire une expérience numérique intéressante sur un cristal simple

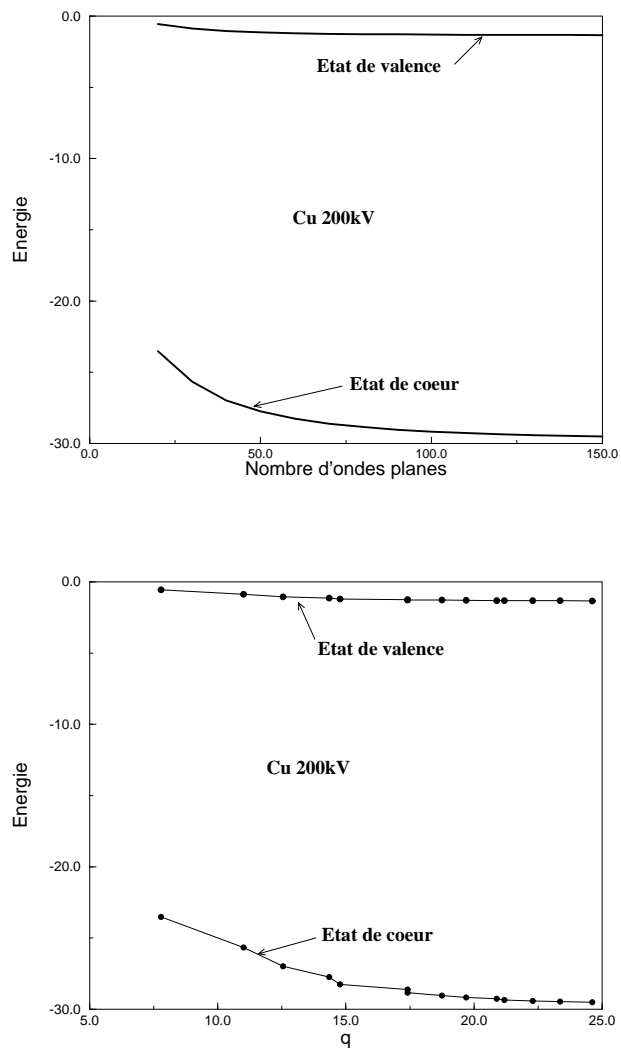


FIG. A.2 – Convergence des énergies propres avec le nombre d'ondes planes et avec la distance q dans le réseau réciproque pour le cuivre à 200kV en orientation [001].

avec un seul atome par maille (afin d'obtenir un critère caractéristique d'un atome donné, non "perturbé" par le facteur de structure $s(\vec{g})$ qui est égal à un et donc $v(\vec{g}) = v_{at}(\vec{g})/\omega_s d$). Un critère facile à manier pour caractériser la convergence des calculs en fonction de la taille de la base d'ondes planes, est le comportement des valeurs propres de la matrice diffraction M avec la taille du problème. En fait il suffit de s'intéresser à la valeur propre la plus basse correspondant à l'état localisé, car c'est elle qui va mettre le plus longtemps à converger comme le montre la figure A.2. Une fois que l'énergie de l'état de coeur a convergé l'onde plane de plus grand module $|\vec{g}|$ nous donne une bonne idée de la valeur limite q_0 . Si l'on "s'amuse" alors à regarder la valeur de la transformée de Fourier du potentiel $v_{at}(\vec{q})/d$ au point q_0 , on s'aperçoit que cette valeur limite $v_{lim} = v_{at}(q_0)$ est quasiment la même pour tous les atomes (v_{lim} est de l'ordre de un). On a donc réussi à relier simplement la valeur limite q_0 au comportement du potentiel.

Pour déterminer la taille minimale du problème dans un cas quelconque il suffit alors d'inclure tous les vecteurs du réseau réciproque jusqu'à cette valeur limite du potentiel atomique. S'il y a plusieurs atomes par maille on effectue la même opération en se rappelant que le facteur de structure intervient puisque $v(\vec{g}) = \sum_{at} S_{at}(\vec{g}) v_{at}(\vec{g})/\omega_s d$, on inclut dans le calcul de Bloch tous les vecteurs du réseau réciproque jusqu'à ce que chacun des potentiels atomiques $v_{at}(\vec{g})/d$ soit inférieur à v_{lim} . Cette méthode est certes un peu heuristique mais elle a l'avantage d'être simple et efficace.

A.1.2 Discussion algorithmique

Le nombre d'ondes planes nécessaire dans un cas simple (du type structure CFC en Laue symétrique avec un type d'atome par maille) est de l'ordre de la centaine d'ondes planes. Par exemple pour l'aluminium (200kV orientation [001]) il faut environ 50 ondes planes, pour le cuivre il en faut 100 et pour l'or environ 200. Supposons à présent que l'on veuille traiter une structure plus complexe avec plusieurs types d'atomes par maille. Considérons un cas modèle où il existe un réseau sous-jacent, pour fixer les idées prenons la structure CFC de maille a en orientation [001]. Le réseau projeté est un réseau carré de maille $a_0 = a/2$, on remplit ce réseau avec deux types d'atomes A et B de manière à obtenir une structure complexe de maille élémentaire de taille $(n \times a_0, m \times a_0)$. Alors s'il faut N_A faisceaux pour reproduire la structure CFC "pure A " et N_B faisceaux pour reproduire la structure CFC "pure B ", il faudra $N = n \times m \times N_0$ faisceaux pour reproduire la structure complexe où $N_0 = \max(N_A, N_B)$. Si l'on veut faire un calcul avec la structure $L1_2$ qui est construite sur le réseau CFC sous-jacent avec un atome B aux sommets du cube et un atome A au centre de chaque face de manière à obtenir un alliage A_4B , il faudra quatre

fois plus d'ondes planes que pour le cristal pur CFC formé avec uniquement l'atome le plus lourd.

Si il n'est pas difficile de diagonaliser une matrice avec une centaine de lignes et de colonnes, en revanche quand la taille grandit et atteint le millier (ce qui peut arriver rapidement), les calculs deviennent rapidement très longs. D'autant plus que le temps de calcul ne dépend pas linéairement de la taille de la matrice, il est bien connu des numériciens que la diagonalisation d'une matrice carré $N \times N$ est un problème de complexité N^3 , si bien que lorsque l'on multiplie par 2 le nombre de lignes et de colonnes le temps calcul est multiplié par 8. Il n'est donc pas raisonnable d'envisager de faire un calcul de Bloch pour une maille complexe. Or les microscopistes s'intéressent souvent à des structures compliquées, qui de surcroît possèdent des défauts, il est alors absolument impossible de faire une simulation qui ne dure pas des heures voire des jours ! C'est ce qui explique en grande partie le succès de la méthode multislice.

En conclusion on peut dire que la méthode de Bloch est une "belle" méthode très propre qui nous fournit beaucoup d'informations physiques concernant le système (fonctions de Bloch, énergie associée aux fonctions de Bloch etc), mais la contrepartie de toutes ces informations est que l'on ne peut pas avoir le beurre et l'argent du beurre : le temps calcul devient vite prohibitif et il faut envisager d'autres méthodes moins belles mais plus efficaces.

A.2 La méthode multislice

La méthode multislice très répandue dans la communauté des microscopistes est essentiellement basée sur une approche "optique" de la microscopie électronique. La méthode a été formulée la première fois par Cowley et Moodie (1957) par analogie avec l'optique classique et il a fallu attendre les années soixante-dix quatre-vingts pour que l'équivalence avec la formulation quantique soit démontrée (Goodman et Moodie 1974, Van Dyck 1980). Dans cette section nous commencerons par montrer comment la méthode multislice s'obtient par approximation des opérateurs d'évolution à partir de la formulation quantique. Ensuite nous discuterons de la mise en oeuvre pratique pour finir sur les problèmes algorithmiques.

A.2.1 Dérivation de la méthode multislice

Comme on l'a vu dans la section sur l'intégration formelle des équations de la diffraction, le vecteur d'état dans le cristal $|\Psi_z\rangle$ s'écrit de façon très simple avec le formalisme des

opérateurs d'évolution :

$$|\Psi_z\rangle = U(z, 0)|\Psi_0\rangle$$

où $U(z, 0) = U(z_n, z_{n-1}) \cdots U(z_1, 0)$ avec $U(z_k, z_{k-1}) = \exp(-i\mathcal{H}_k(z_k - z_{k-1}))$ si l'on doit appliquer l'approximation du potentiel projeté successivement. Pour notre raisonnement nous nous "placerons" dans une couche à l'intérieur de laquelle le potentiel projeté est valable. Si le cristal est périodique cette couche est de l'épaisseur du cristal et l'on a $U(z, 0) = \exp(-i\mathcal{H}z)$ sinon elle est d'une épaisseur d et l'on obtient l'opérateur d'évolution total en itérant les différents opérateurs sur les couches successives. A l'intérieur de chaque couche l'opérateur d'évolution s'écrit toujours sous la forme $U(z) = \exp(-i\mathcal{H}z)$, seulement le domaine de variation de z est restreint à une couche et \mathcal{H} change à chaque couche.

La méthode multislice est basée sur le fait que l'Hamiltonien \mathcal{H} peut se décomposer en deux termes bien distincts. En effet on a vu que \mathcal{H} s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{-\Delta_{\vec{p}} - q_i^2 + V}{2k_i^z}$$

On peut donc décomposer \mathcal{H} comme la somme d'un terme d'énergie cinétique \mathcal{T} et un terme d'énergie potentielle \mathcal{U} :

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{U} \quad \text{avec} \quad \mathcal{T} = \frac{-\Delta_{\vec{p}} - q_i^2}{2k_i^z} \quad \text{et} \quad \mathcal{U} = \frac{V}{2k_i^z}$$

L'opérateur d'évolution s'écrit donc :

$$U(z) = e^{-i(\mathcal{T} + \mathcal{U})z}$$

On sait qu'en général l'exponentielle de la somme de deux opérateurs A et B , $\exp(A + B)$ est rarement égale au produit des exponentielles de chaque opérateur $\exp(A)\exp(B)$. L'égalité a lieu en particulier lorsque les deux opérateurs commutent¹. Les opérateurs énergie cinétique \mathcal{T} et énergie potentielle \mathcal{U} ne commutent pas et la formule $\exp[-i(\mathcal{T} +$

¹On peut montrer assez simplement que si deux opérateurs A et B commutent avec leur commutateur $[A, B] = AB - BA$ alors on a la relation, appelée quelquefois formule de Glauber :

$$\exp(A)\exp(B) = \exp(A + B)\exp\left(\frac{1}{2}[A, B]\right)$$

Cette relation n'est vraie que si A et B commutent avec $[A, B]$. Cette condition peut paraître restrictive mais en fait on la rencontre assez souvent en mécanique quantique, par exemple les opérateurs position et quantité de mouvement ou encore les opérateurs a et a^+ de l'oscillateur harmonique.

$\mathcal{U}z] = \exp(-iTz) \exp(-i\mathcal{U}z)$ n'est donc pas valable, par contre au premier ordre en z on peut toujours approcher $U(z)$ comme le produit des deux exponentielles :

$$U(z) = e^{-i(T+\mathcal{U})z} \underset{z \rightarrow 0}{\sim} e^{-iTz} e^{-i\mathcal{U}z} + o(z)$$

Cette relation n'est valable que pour les petites épaisseurs mais on peut appliquer l'approximation de manière itérative sur des couches successives² de faible épaisseur δz , on a alors

$$U(z) \simeq \left[e^{-iT\delta z} e^{-i\mathcal{U}\delta z} \right] \dots \left[e^{-iT\delta z} e^{-i\mathcal{U}\delta z} \right] \quad (\text{A.1})$$

Pour l'instant on peut se demander l'intérêt que l'on peut avoir à décomposer un opérateur en deux. L'avantage de cette écriture est que les opérateurs \mathcal{U} et \mathcal{T} ont des expressions très simples respectivement dans l'espace réel et réciproque, puisque \mathcal{U} est diagonal en représentation $|\vec{p}\rangle$ et \mathcal{T} est diagonal en représentation $|\vec{q}\rangle$. En effet on a :

$$\mathcal{T}|\vec{q}\rangle = \frac{q^2 - q_i^2}{2k_i^z} |\vec{q}\rangle = -2\pi s_{\vec{q}} |\vec{q}\rangle \quad \text{et} \quad \mathcal{U}|\vec{p}\rangle = \mathcal{U}(\vec{p}) |\vec{p}\rangle = \frac{V(\vec{p})}{2k_i^z} |\vec{p}\rangle$$

Donc les opérateurs exponentiels sont également diagonaux dans ces représentations :

$$e^{-iT\delta z} |\vec{q}\rangle = e^{2i\pi s_{\vec{q}} \delta z} |\vec{q}\rangle \quad \text{et} \quad e^{-i\mathcal{U}\delta z} |\vec{p}\rangle = e^{-i\mathcal{U}(\vec{p}) \delta z} |\vec{p}\rangle$$

◇ Avant de décrire en détail l'implémentation de la méthode multislice il est intéressant d'étudier l'action précise de chacun des opérateurs $e^{-i\mathcal{U}\delta z}$ et $e^{-iT\delta z}$.

Propagateur pur

Le propagateur "pur" est l'opérateur d'évolution de l'équation de propagation des ondes sans potentiel. C'est à dire de l'équation³ :

$$i \frac{\partial |\Psi_z\rangle}{\partial z} = \mathcal{T} |\Psi_z\rangle$$

²Cette application successive de l'approximation initiale est la méthode la plus classique de résolution des équations différentielles et aux dérivées partielles. La méthode la plus simple étant la méthode d'Euler qui est une méthode du premier ordre, les méthodes de Runge Kutta permettent d'aller à des ordres supérieurs et sont souvent très efficaces mais il en existe bien d'autres. En général il n'existe jamais de méthode "miracle", chaque problème physique est particulier et peut donner lieu à une méthode différente adaptée à la situation.

³Remarquons la similarité entre l'équation du propagateur pur et l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial u(\vec{r}, t)}{\partial t} = a^2 \Delta_{\vec{r}} u(\vec{r}, t)$$

La seule différence mais de taille est dans le coefficient $i = \sqrt{-1}$, qui modifie toute la signification physique. Cependant les méthodes formelles de résolution des deux équations sont similaires.

Le propagateur est donc égal à e^{-iTz} il décrit la propagation du vecteur d'état dans le vide. Soit $|\Psi_0\rangle$ l'état incident, après s'être propagé sur une épaisseur z le vecteur d'état $|\Psi_z\rangle$ s'écrit formellement :

$$|\Psi_z\rangle = e^{-iTz} |\Psi_0\rangle$$

Dans l'espace réciproque, l'opérateur étant diagonal, les faisceaux diffractés $\langle \vec{q} | \Psi_z \rangle$ s'obtiennent uniquement par multiplication du faisceau $\langle \vec{q} | \Psi_0 \rangle$ par un facteur de phase $f_P(\vec{q}, z) = \exp(2i\pi s_{\vec{q}} z)$:

$$\langle \vec{q} | \Psi_z \rangle = e^{2i\pi s_{\vec{q}} z} \langle \vec{q} | \Psi_0 \rangle$$

Par contre l'expression de $|\Psi_z\rangle$ dans l'espace direct s'obtient par transformée de Fourier :

$$\langle \vec{\rho} | \Psi_z \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{\rho}} \langle \vec{q} | \Psi_z \rangle = \frac{\sqrt{\Omega_s}}{(2\pi)^2} \int d\vec{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{\rho}} \langle \vec{q} | \Psi_z \rangle$$

Or $\langle \vec{q} | \Psi_z \rangle$ s'écrit comme le produit de la fonction $f_P(\vec{q}, z)$ et du faisceau incident $\langle \vec{q} | \Psi_0 \rangle$ par conséquent dans l'espace réel $\langle \vec{\rho} | \Psi_z \rangle$ s'obtient par convolution de la fonction d'onde incidente $\langle \vec{\rho} | \Psi_0 \rangle = \Psi_0(\vec{\rho})$ avec la transformée de Fourier de $f_P(\vec{q}, z)$: $f_P(\vec{\rho}, z)$ soit

$$\begin{aligned} \langle \vec{\rho} | \Psi_z \rangle &= (f_P \star \Psi_0)(\vec{\rho}) = \int f_P(\vec{\rho} - \vec{\rho}', z) \Psi_0(\vec{\rho}') d\vec{\rho}' \\ \text{avec } f_P(\vec{\rho}, z) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\vec{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{\rho}} f_P(\vec{q}, z) \end{aligned}$$

La transformée de Fourier peut en outre s'effectuer exactement⁴ et l'on trouve :

$$f_P(\vec{\rho}, z) = \frac{k_i^z}{2i\pi z} \exp \left[i \frac{k_i^z \rho^2}{2z} \right]$$

où $f_P(\vec{\rho}, z)$ ⁵ est le traditionnel propagateur de Fresnel bien connu des opticiens.

⁴Ce genre d'intégrale n'est pas trivial à effectuer, il faut utiliser les résultats généraux sur les fonctions à variables complexes et choisir un "chemin" adapté dans le plan complexe. Pour plus de précision on peut se reporter au livre de Dieudonné [83] "calcul infinitésimal" où une intégrale équivalente est effectuée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ia^2 t^2} e^{-2ibt} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{a} e^{-i\frac{\pi}{4} + \frac{b^2}{a^2}}$$

⁵Le propagateur de Fresnel n'est autre que la fonction de Green associée à l'équation de propagation, c'est à dire la fonction vérifiant l'équation :

$$i \frac{\partial G}{\partial z} - \mathcal{T}G = \delta(\vec{\rho}) \delta(z)$$

◇ Diffracteur pur

Le diffracteur “pur” est l’opérateur d’évolution de l’équation de la diffraction des ondes sans le terme d’énergie cinétique $\Delta_{\vec{p}}$. C’est à dire de l’équation :

$$i \frac{\partial |\Psi_z\rangle}{\partial z} = \mathcal{U} |\Psi_z\rangle$$

Le diffracteur est donc égal à $e^{-i\mathcal{U}z}$. Soit $|\Psi_0\rangle$ l’état incident, après s’être propagé sur une épaisseur z le vecteur d’état $|\Psi_z\rangle$ s’écrit formellement :

$$|\Psi_z\rangle = e^{-i\mathcal{U}z} |\Psi_0\rangle$$

Dans l’espace réel, l’opérateur étant diagonal, la fonction d’onde $\langle \vec{p} | \Psi_z \rangle$ s’obtient uniquement par multiplication de la fonction incidente $\langle \vec{p} | \Psi_0 \rangle$ par une fonction de phase $\exp(-i\mathcal{U}(\vec{p})z)$:

$$\langle \vec{p} | \Psi_z \rangle = e^{-i\mathcal{U}(\vec{p})z} \langle \vec{p} | \Psi_0 \rangle$$

Action successive du propagateur et du diffracteur : la méthode multislice

Comme on l’a vu avec la formule (A.1) l’opérateur d’évolution s’exprime comme le produit successif de diffracteurs et de propagateurs. L’expression du propagateur étant simple dans l’espace réciproque tandis que pour le diffracteur c’est l’espace réel qui est bien adapté. Pour calculer l’action successive du diffracteur et du propagateur l’idée est de passer régulièrement de l’espace réciproque à l’espace réel (et inversement) à chaque fois que l’on veut déterminer l’action d’un des opérateurs sur l’état incident. Soit $|\Psi_z\rangle$ le vecteur d’état à l’épaisseur z , pour obtenir le vecteur d’état à l’épaisseur $z + \delta z$ il suffit d’appliquer successivement le diffracteur et le propagateur, on a donc :

$$|\Psi_{z+\delta z}\rangle = e^{-iT\delta z} e^{-i\mathcal{U}\delta z} |\Psi_z\rangle$$

Définissons la fonction d’onde “intermédiaire” $|\Psi_{int}\rangle = \exp[-i\mathcal{U}\delta z] |\Psi_z\rangle$. Dans l’espace réel l’expression de $\langle \vec{p} | \Psi_{int} \rangle$ est immédiate :

$$\Psi_{int}(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \Psi_{int} \rangle = e^{-i\mathcal{U}(\vec{p})\delta z} \Psi(\vec{p}, z)$$

Remarquons également que l’on a nécessairement :

$$\lim_{z \rightarrow 0} f_P(\vec{p}, z) = \delta(\vec{p})$$

relation qui est évidente physiquement mais non-évidente à démontrer à partir de l’expression analytique du propagateur de Fresnel.

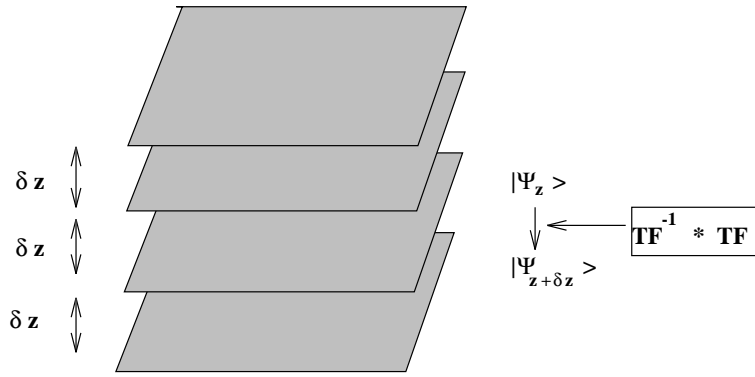


FIG. A.3 – Schématisation de la méthode multi-slice : à chaque pas δz on effectue une Transformée de Fourier (TF) suivie d’une Transformée de Fourier inverse (TF^{-1}).

L’action de $\exp[-i\mathcal{T}\delta z]$ n’étant simple que dans l’espace réciproque il convient d’exprimer $|\Psi_{int} \rangle$ dans l’espace réciproque, pour cela il suffit d’effectuer la transformée de Fourier de $\Psi_{int}(\vec{\rho})$. Il vient alors,

$$|\Psi_{z+\delta z} \rangle = \sum_{\vec{q}} e^{2i\pi s_{\vec{q}}\delta z} \Psi_{int}(\vec{q}) |\vec{q} \rangle$$

avec $\Psi_{int}(\vec{q}) = \int d\vec{\rho} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\rho}} \Psi_{int}(\vec{\rho})$

Comme on vient de le voir pour déterminer l’action du diffracteur sur $|\Psi_z \rangle$ on est “parti” de l’expression de $|\Psi_z \rangle$ dans l’espace réel, par conséquent si l’on souhaite appliquer à nouveau le diffracteur à $|\Psi_{z+\delta z} \rangle$ il faut l’exprimer dans l’espace réel, cela se fait en effectuant la transformée de Fourier inverse :

$$\Psi(\vec{\rho}, z + \delta z) = \langle \vec{\rho} | \Psi_{z+\delta z} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\rho}} \Psi(\vec{q}, z + \delta z)$$

$$\text{avec } \Psi(\vec{q}, z + \delta z) = e^{2i\pi s_{\vec{q}}\delta z} \Psi_{int}(\vec{q})$$

L’opération peut alors être reproduite pour déterminer $|\Psi_{z+2\delta z} \rangle$ en appliquant à nouveau l’opérateur $= \exp(-i\mathcal{T}z) \exp(-i\mathcal{U}z)$ à la fonction d’onde $|\Psi_{z+\delta z} \rangle$. Le vecteur d’état à l’épaisseur z se construit ainsi par itération à partir de l’état initial $|\Psi_0 \rangle$. Seul le potentiel peut être amené à changer au cours des itérations si le cristal n’est pas périodique (dans le cas où il y a des défauts dans la structure ou dans le cas d’un désordre chimique), ou bien lorsque la maille élémentaire est complexe et que le potentiel projeté ne peut s’appliquer sur la maille toute entière.

A.2.2 Mise en oeuvre pratique de la méthode multislice

◇ Transformée de Fourier discrète

Les transformées de Fourier que l'on doit effectuer au cours de l'algorithme multislice sont en fait dans la pratique des transformées de Fourier discrètes. Rappelons rapidement la notion de transformée de Fourier discrète.

Considérons une fonction $f(x)$ définie sur un intervalle réel $[0, a]$ dont on veut calculer la transformée de Fourier $f(q)$ limitée à l'intervalle $[0, a]$. On approche sa transformée de Fourier en échantillonnant l'intervalle en N points discrets $x_n = na/N \quad n=0, 1, \dots, N-1$. La transformée de Fourier de $f(x)$ sur l'intervalle $[0, a]$ s'écrit :

$$\begin{aligned} f(q) &= \int_0^a f(x) e^{-iqx} dx \simeq \frac{a}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f(x_n) \exp \left[-iq \frac{na}{N} \right] \\ &\simeq \frac{a}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f(x_n) \exp \left[-iq \frac{na}{N} \right] \end{aligned}$$

L'idée de la transformée de Fourier discrète est d'échantillonner également dans l'espace réciproque en évaluant $f(q)$ aux points $q_k = 2\pi k/a, k=0, 1, \dots, N-1$, on définit ainsi la transformée de Fourier discrète \tilde{f}_k ⁶ comme :

$$\tilde{f}_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f_n W_N^{kn}$$

$$\text{avec } f_n = f(x_n) \quad \text{et} \quad W_N = \exp\left(-\frac{2i\pi}{N}\right)$$

Cette formule s'inverse de manière évidente, les points discrets f_n de la fonction $f(x)$ s'obtiennent par la formule d'inversion :

$$f_n = \sum_{k=0}^{N-1} \tilde{f}_k W_N^{-kn}$$

Remarquons que l'on a d'après la formule précédente $f_{n+N} = f_n$, c'est à dire $f(x+a) = f(x)$, le fait de discrétiser l'espace réciproque induit une périodisation de la fonction dans l'espace réel. Symétriquement on a $\tilde{f}_{k+N} = \tilde{f}_k$ c'est à dire $f(q_k + 2\pi/a \times N) = f(q_k)$, la transformée de Fourier de f est donc également périodisée, la période étant d'autant plus longue que le nombre de points de discrétisation est important.

⁶Avec cette convention $\tilde{f}_k = \frac{1}{a} f(q_k)$.

◇ Convolution et taille minimum du problème

Comme chacun sait une multiplication dans l'espace réel équivaut à une convolution dans l'espace réciproque. Or comme chacun sait également une multiplication est plus simple à effectuer qu'une convolution. C'est le principe de base de la méthode multislice, ce qui explique que l'on passe son temps à alterner entre l'espace réel et l'espace réciproque pour n'avoir à effectuer que des multiplications et des transformées de Fourier (que l'on trouve dans toute librairie mathématique). Il y a cependant un problème lié à la transformée de Fourier discrète et à la convolution auquel il faut faire un peu attention. Si l'on a deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$, la transformée de Fourier du produit $h(x)=f(x)g(x)$ est égale comme on vient de le dire à la convolution $h(q)=(f\star g)(q)$. Soit en notation discrète :

$$h_k = \sum_{p=0}^{N-1} f_p g_{k-p}$$

Mais h_k est alors défini sur un intervalle plus large pour $k=0,1,\dots,2N-1$. Or la transformée de Fourier discrète rend les fonctions périodiques dans l'espace réciproque, cette périodicité "forcée" dans l'espace réciproque conduit à ce que l'on appelle souvent dans la littérature anglo-saxonne "aliasing effect" ou "wrap around effect". Ils ont pour effet d'introduire des perturbations pour les vecteurs lointains du réseau réciproque, qui du fait de la périodicité forcée se trouvent "soudain" proches de vecteurs qui leurs sont en principe éloignés. Dans le cas de l'algorithme multislice cet effet est d'autant plus "toxique" que l'on applique un grand nombre de fois ces transformées de Fourier et cela a tendance à surestimer des faisceaux diffractés lointains qui sont en principe faibles. Afin d'éviter ce problème on va deux fois plus loin dans le réseau réciproque que nécessaire et à chaque itération on fixe à zéro tous les faisceaux diffractés qui dépassent la limite que l'on s'est fixée. C'est à dire que si l'on estime qu'il suffit d'inclure les faisceaux diffractés de $-N/2$ à $+N/2$ on inclut dans le calcul $2N$ faisceaux allant de $-N$ à $+N$.

En réalité le problème est bidimensionnel et donc les transformées de Fourier sont à deux dimensions mais cela ne change rien et tout ce qui a été dit précédemment reste valable. Si on estime que pour reproduire bien la fonction d'onde (cf. paragraphe concernant la taille du problème dans la section de la méthode de Bloch) il faut inclure tous les vecteurs du réseau réciproque jusqu'au vecteur \vec{G}_0 alors pour ne pas introduire de perturbations dues à l'effet de "wrap around" avec la méthode multislice il faut aller deux fois plus loin dans l'espace réciproque et fixer à zéro à chaque itération tous les faisceaux diffractés $\langle \vec{q} + \vec{g} | \Psi_z \rangle$ pour lesquels $|\vec{g}|$ se trouve hors du cercle de rayon $|\vec{G}_0|$.

Dans la pratique à "l'entrée" d'un programme multislice on nous demande la discrétisation de la maille élémentaire. Il est vrai qu'il n'est pas évident pour un non

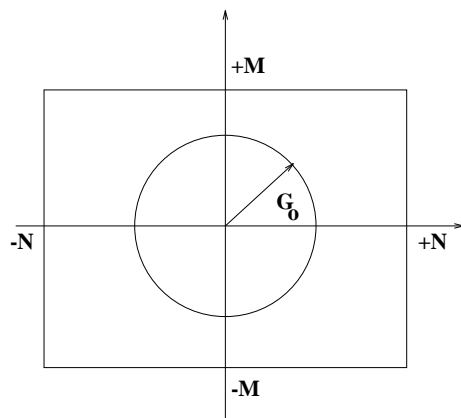


FIG. A.4 – Représentation des vecteurs du réseau réciproque à inclure dans la méthode multislice : tous les vecteurs à l'intérieur du rectangle (pour un réseau quadratique) sont inclus dans le calcul multislice mais à chaque itération les faisceaux situés hors du cercle de rayon \vec{G}_0 sont fixés à zéro.

initié aux transformées de Fourier discrètes de faire le lien avec les faisceaux du réseau réciproque. Le fait de discrétiser la maille élémentaire bidimensionnelle $([0,a] \times [0,b])$ en $N \times M$ points engendre automatiquement $N \times M$ faisceaux dans le réseau réciproque $(2\pi/a[-N/2, N/2-1] \times 2\pi/b[-M/2, M/2-1])$ ⁷. Pour déterminer la finesse du maillage dans l'espace direct il faut commencer par évaluer le nombre de faisceaux nécessaires dans l'espace réciproque et choisir une discrétisation telle que l'on engendre des faisceaux deux fois plus lointains que le dernier faisceau nécessaire.

◇ Transformée de Fourier rapide

Il est facile de voir, qu'a priori, la transformée de Fourier discrète d'ordre N nécessite N^2 opérations. Il existe cependant une méthode astucieuse pour effectuer les transformées de Fourier discrètes de façon efficace. C'est une méthode qui utilise les propriétés de symétrie et de périodicité des coefficients w_N^{kn} qui interviennent dans la transformée de Fourier discrète. En particulier on montre que dans le cas où la taille N du problème est une puissance de 2 ($N=2^v$) on peut effectuer le calcul d'une manière particulièrement efficace. Et on montre que la transformée de Fourier rapide (en anglais FFT : Fast Fourier Transform) requiert alors $O(N \log_2 N)$ opérations.

⁷Le fait de choisir de faire varier les faisceaux diffractés dans l'intervalle $\frac{2\pi}{a}[-N/2, N/2-1] \times \frac{2\pi}{b}[-M/2, M/2-1]$ est une raison pratique mais comme on l'a vu la transformée de Fourier discrète est généralement définie par convention avec des indices variant entre 0 et N . Mais les fonctions sont périodisées automatiquement si bien qu'il suffit de faire une translation pour en déduire les faisceaux indicés entre $-N/2$ et $+N/2$. Cette translation revient en fait à multiplier les faisceaux par des facteurs de phase adaptés. Ce n'est pas difficile mais il faut être un peu soigneux dans les calculs !

L'utilisation de cet algorithme explique l'efficacité de la méthode multislice qui sans cela perdrait presque tout intérêt. Cette efficacité algorithmique devient primordiale lorsque l'on doit considérer des grandes mailles.

◇ Épaisseur des "slices"

L'épaisseur δ_z des couches de l'algorithme multislice est un problème purement algorithmique, en ce sens qu'il n'a pas véritablement de signification physique. C'est un paramètre exactement du même type que le pas d'intégration d'une équation différentielle par la méthode d'Euler ou Runge-Kutta. Plus δ_z est petit, meilleure est l'approximation multislice, mais bien entendu il faut trouver un compromis entre la précision du calcul et le temps de calcul ! Il faut déterminer l'épaisseur optimale de la couche qui permette d'obtenir une précision suffisante sans avoir à faire de calculs inutiles qui ne feraient que rallonger le temps calcul sans apporter de précision significative. D'autre part il ne faut pas confondre l'épaisseur a sur laquelle l'approximation du potentiel projeté est valable et le pas δ_z de l'intégration multislice. On a toujours $\delta_z \leq a$. Le fait d'avoir à prendre une "slice" plus petite que la couche du potentiel projeté ne signifie pas que l'on remette en cause la validité du potentiel projeté.

L'épaisseur δ_z des "slices" dépend essentiellement de la nature des atomes du cristal. Comme on l'a vu à maintes reprises l'évolution de la fonction d'onde en fonction de l'épaisseur est pilotée par les facteurs exponentiels $\exp(-i\gamma_\alpha z)$. Or le terme le plus oscillant est dû à l'état de coeur dont l'énergie est d'autant plus basse que le potentiel est fort, et donc l'évolution du vecteur d'état en fonction de l'épaisseur est d'autant plus rapide que le potentiel est fort. Il est bien évident que plus la fonction sera oscillante plus il faudra prendre un pas d'intégration fin. En général l'épaisseur δ_z est de l'ordre de 4 Å c'est à dire d'une maille atomique si bien qu'en fait on prend souvent $\delta_z = a$ mais il arrive que l'on soit tout de même obligé de considérer une slice plus petite pour les atomes lourds comme l'or où il faut couper la maille élémentaire en deux voir en quatre.

A.2.3 Discussion algorithmique

L'algorithme multislice possède plusieurs avantages non négligeables.

- Premièrement du fait de l'utilisation de la transformée rapide l'algorithme multislice est très rapide, en $O(N \log_2 N)$.
- Deuxièmement il n'est pas plus difficile de faire un calcul sur un cristal fauté que sur un cristal parfait puisqu'il suffit en général de faire un calcul sur une "super-

maille”⁸incluant le défaut et de modifier progressivement le potentiel à chaque couche au fur et à mesure que l’algorithme “progresse” dans le cristal. Par contre en ce qui concerne la méthode de Bloch si le cristal n’est pas périodique il faut appliquer de façon itérée les opérateurs d’évolution et cela fait autant de diagonalisation de matrice en plus !

- Troisièmement l’algorithme multislice est unitaire, c’est à dire que la norme de la fonction d’onde est conservée au cours des itérations. En effet l’opérateur infinitésimal $\exp(-iT\delta z)\exp(-iU\delta z)$ est un opérateur unitaire.
- Dernièrement c’est un algorithme très facile à mettre en oeuvre.

Ces avantages expliquent en grande partie son succès auprès des microscopistes, mais il existe cependant quelques points noirs au tableau.

- Tout d’abord l’algorithme multislice ne peut être utilisé que comme une “boite noire” car contrairement à la méthode de Bloch on obtient uniquement la fonction d’onde sans aucune autre information physique. Ce désavantage de la méthode multislice est en fait commun à toutes les autres méthodes qui sont purement numériques et qui ne soucient pas de déterminer des paramètres physiques comme les états de Bloch les énergies propres où les densités d’états qui fournissent des informations très intéressantes sur le comportement du vecteur d’état.
- L’algorithme peut souffrir d’une certaine perte d’intensité au cours des itérations successives. Bien que l’opérateur $\exp(-iT\delta z)\exp(-iU\delta z)$ soit unitaire dans la pratique on a vu que l’on est obligé de fixer à zéro un certain nombre de faisceaux à chaque itération, si bien qu’une petite partie de l’intensité est perdue à chaque itération. Cette perte d’intensité est inhérente à la méthode et peut difficilement être évitée. La méthode de Bloch ne possède en revanche pas cet inconvénient car c’est une méthode matricielle et quelque soit le nombre d’ondes planes incluses dans le calcul la norme est conservée.
- Enfin la méthode multislice est adaptée à des orientations proches du Laue symétrique car la discrétisation de la maille dans l’espace réel induit un réseau réciproque symétrique. Toute désorientation importante va nécessairement produire des dissymétries dans les faisceaux diffractés qui seront mal reproduits par la méthode multislice. En clair la méthode multislice s’applique essentiellement à la Haute Résolution.

◇ *On dit souvent en parlant d’un calcul informatique, qu’il a convergé. Cette ex-*

⁸L’astuce de la supermaille permet de faire un calcul sur un cristal fauté cependant la méthode multislice périodise nécessairement le cristal dans le plan latéral si bien qu’en fait le défaut va être reproduit périodiquement une infinité de fois latéralement. Pour éviter les effets de bords il suffit de prendre une super-maille suffisamment grande.

pression est un peu vague et peut prêter à confusion. Si l'on considère un algorithme donné on peut dire qu'il a convergé lorsque la modification de ses paramètres "d'ajustement" (pas d'intégration, nombre d'ondes planes etc) ne modifie plus significativement les résultats du calcul. Par exemple on peut dire que la méthode de Bloch a convergé lorsque l'augmentation du nombre d'ondes planes ne modifie plus les valeurs propres de la matrice diffraction. C'est un critère simple efficace et que l'on maîtrise parfaitement : les algorithmes de diagonalisation sont standards et les erreurs faites sur les valeurs propres et vecteurs propres sont parfaitement contrôlées. Par contre pour la méthode multislice il y a deux paramètres distincts que sont l'épaisseur des slices et la discrétisation de la maille. La discrétisation de la maille est reliée au nombre d'ondes planes, tandis que l'épaisseur des "slices" est purement algorithmique, c'est le pas d'intégration de l'équation. On dira que la méthode multislice a convergé quand la modification de ces paramètres ne change plus le résultat : La discrétisation et le pas d'intégration sont assez fins.

Les méthodes de Bloch et multislice sont deux techniques différentes pour résoudre la même équation et donc en principe elles doivent donner exactement les mêmes résultats. A partir du moment où l'on estime que les deux méthodes ont convergé, au sens défini précédemment, on doit trouver exactement les mêmes résultats avec les deux méthodes. Comme on l'a vu le critère de convergence de la méthode de Bloch est simple et fiable, en revanche on a vu qu'avec la méthode multislice il y a nécessairement une perte d'intensité au cours des itérations, il n'est alors pas évident que la diminution du pas d'intégration va améliorer la précision car le nombre d'itérations va augmenter et donc la perte d'intensité également. On le voit les paramètres de la méthode multislice ne sont pas évidents à contrôler. Dans la pratique il n'y a pas trop de problèmes mais il faut cependant être prudent et quand un doute subsiste il est préférable de se référer à la méthode de Bloch.

La méthode multislice classique basée sur le développement de l'opérateur d'évolution sur une couche δz sous la forme

$$U(\delta z) = \exp(-i(\mathcal{T} + \mathcal{U})\delta z) \simeq \exp(-i\mathcal{T}\delta z) \exp(-i\mathcal{U}\delta z)$$

est une approximation du premier ordre, il existe des développements à des ordres plus élevés faisant intervenir des expressions plus compliquées ([23] Van Dyck 1982, [6] Van Dyck 1987) mais cela finit par faire perdre à la méthode multislice sa principale qualité : la rapidité.

A.3 La méthode ‘espace réel’

Nous ne nous étendrons pas sur cette méthode car ce n’est pas l’objet de cette thèse de décrire toutes les méthodes. Nous avons insisté sur la méthode de Bloch car elle est la base de la description quanto-mécanique de la diffraction et fournit un grand nombre d’informations physiques. Nous avons également décrit de façon assez détaillée la méthode multislice car elle est très utilisée dans le monde des microscopistes et utilise un algorithme un peu particulier tout à fait spécifique au problème de la diffraction (diffracteur pur, propagateur pur). La méthode espace réel essentiellement développée par Van Dyck et Coene ([24],[25] Coene et Van Dyck 1984, [26] De Jong Coene et Van Dyck 1987) n’est pas moins intéressante que les autres mais elle fait appel à des techniques plus générales de résolution d’équations aux dérivées partielles que l’on peut trouver dans tout bon livre sur le sujet ([66] Numerical Recipes, [84] Ames 1977, [55] Caloz 1987) .

Le principe de la méthode espace réel est tout simplement de discrétiser l’Hamiltonien dans l’espace réel. L’équation à résoudre étant un problème d’évolution on procède comme dans la méthode multislice en “coupant” le cristal en tranches d’épaisseur δz (à déterminer). On calcule la fonction d’onde à l’épaisseur $z + \delta z$ en un point x du plan latéral à partir de la fonction d’onde à l’épaisseur z estimée en différents points de discrétisation $x - \delta x, x, x + \delta x$ du plan latéral⁹ . On a alors (en dimension 1 pour simplifier) :

$$\Psi(x, z + \delta z) = \Psi(x, z) - \frac{i\delta z}{2k_i^z} \left[\frac{\Psi(x - \delta x, z) + \Psi(x + \delta x, z) - 2\Psi(x, z)}{2\delta x} + V(x, z) \right]$$

La généralisation en dimension 2 est immédiate. D’autre part quand on manipule un peu l’analyse numérique des équations aux dérivées partielles on apprend vite que les pas de discrétisation dans les différentes directions (x ou z) ne peuvent pas être choisis de façon arbitraire, il faut faire un peu attention sinon on risque de créer des instabilités numériques. Sans rentrer dans le détail on s’aperçoit rapidement que l’on va nécessairement être confronté à des problèmes numériques¹⁰. La méthode espace réel malgré sa relative difficulté de mise en oeuvre possède l’avantage non négligeable de ne nécessiter aucune périodicité particulière du cristal, que ce soit longitudinalement ou transversalement. Cette méthode permet aussi de tester de façon simple les effets de canalisation des

⁹Les numériciens appellent généralement ce type d’algorithme une méthode explicite, car les grandeurs de la couche $n + 1$ se calculent directement à partir des grandeurs de la couche n , sans avoir à inverser un système linéaire. Ces algorithmes sont les plus simples (et les plus rapides) à mettre en oeuvre mais ce ne sont malheureusement pas les plus efficaces, ils souffrent souvent d’instabilités numériques.

¹⁰Il est assez rare que la résolution d’une équation aux dérivées partielles ne pose pas de problèmes ! La théorie des équations aux dérivées partielles étant malheureusement bien moins achevée et unifiée que la théorie des équations différentielles.

électrons dans l'espace réel. Par contre comme la méthode multislice, la méthode espace réel ne peut s'appliquer que comme une boîte noire et peut souffrir d'instabilités difficilement maîtrisables, de plus elle est essentiellement adaptée aux faibles désorientations.

A.4 Les équations de Howie-Whelan

La méthode de Howie-Welan est basée sur la décomposition du vecteur d'état $|\Psi_z\rangle$ dans la base des ondes planes $|\vec{q}_i, \vec{g}\rangle$ (formule 1.42) :

$$|\Psi_z\rangle = \sum_{\vec{g}} \Psi(\vec{q}_i + \vec{g}, z) |\vec{q}_i, \vec{g}\rangle$$

Les coefficients du vecteur d'état sur les ondes planes dépendent de l'épaisseur z , et sont par définition les faisceaux diffractés $\Psi(\vec{q}_i + \vec{g}, z)$. L'idée est alors de déterminer l'équation différentielle régissant le comportement des faisceaux diffractés. En insérant l'expression de $|\Psi_z\rangle$ dans l'équation de Schrödinger bidimensionnelle (formule 1.6) on obtient de façon immédiate le système différentiel du premier ordre :

$$\frac{d\Phi(z)}{dz} = i\pi\mathcal{M}\Phi(z) \quad (\text{A.2})$$

où $\Phi(z)$ est le vecteur de composantes les faisceaux diffractés, et \mathcal{M} est le matrice diffraction.

$$\Phi(z) = \begin{pmatrix} \Psi(\vec{q}_i, z) \\ \Psi(\vec{q}_i + \vec{g}_1, z) \\ \vdots \\ \Psi(\vec{q}_i + \vec{g}_N, z) \end{pmatrix}$$

$0, \vec{g}_1, \dots, \vec{g}_N$ étant les $N + 1$ vecteurs du réseau réciproque inclus dans le calcul. Et la matrice diffraction s'écrit :

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\xi_0} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \ddots & & \frac{1}{\xi_{\vec{g}-\vec{g}'}} & \vdots \\ \dots & \frac{1}{\xi_{\vec{g}'-\vec{g}}} & \dots & 2s_{\vec{g}} + \frac{1}{\xi_0} & \dots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

les coefficients diagonaux étant les erreurs d'excitation (formule (1.36)), et les coefficients non diagonaux les inverses des longueurs d'extinction (formule (1.37)), c'est à dire les facteurs de diffusion. On remarque que les coefficients diagonaux contiennent également un terme constant $1/\xi_0$ qui peut être supprimé car il ne fait que produire un déphasage de $\exp(-i\pi z/\xi_0)$ dans la fonction d'onde, ce qui ne modifie pas l'intensité diffractée puisque $1/\xi_0 \propto V_0$ est réel. Il ne faut cependant pas oublier ce terme si l'on veut introduire l'absorption, c'est alors le terme prépondérant qui produit un écrasement exponentiel de l'intensité. Au cours de cette thèse nous n'abordons pas les effets complexes de l'absorption, on pourra donc supprimer ce terme diagonal.

L'intégration formelle de ce système différentiel nous donne :

$$\Phi(z) = e^{i\pi\mathcal{M}z}\Phi(0) \quad \text{avec} \quad \Phi(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

On est alors confronté à nouveau au problème du calcul de l'exponentielle d'une matrice. Si l'on diagonalise la matrice on est ramené à la méthode de Bloch. On peut par contre essayer de développer l'exponentielle, mais ce genre de méthode est très peu efficace car il faut aller très loin dans le développement. Le développement au premier ordre correspond à l'approximation de l'objet de phase faible qui n'est valable que sur de très petites épaisseurs. Cette façon de procéder n'est pas efficace, il est préférable d'utiliser des techniques traditionnelles de résolution des équations différentielles du type Runge-Kutta par exemple.

En Laue symétrique l'intégration des équations de Howie-Whelan n'est pas efficace car la taille des matrices est trop importante pour pouvoir "rivaliser" avec les autres méthodes. Par contre cela devient intéressant pour les calculs correspondant aux conditions de champ sombre, dont on se sert pour observer des cristaux "fautés". Le nombre d'ondes excitées est alors faible, et il est possible d'adapter la méthode pour inclure les effets des défauts sur la diffraction ([81] Barreteau *et al.* 1994).

Annexe B

Intensité de Bragg dans le formalisme

IACA

La relative simplicité du calcul de l'intensité de Bragg et de la diffusion diffuse dans le cadre du formalisme de l'approximation de la colonne simplifiée (SACA) était due au fait que l'on se ramenait à des moyennes de grandeurs scalaires. Toute l'information sur les colonnes atomiques est alors contenue dans le facteur exponentiel $\exp(-i\theta)$, où θ est relié trivialement à la concentration chimique de la colonne par la relation (3.10) :

$$\theta = (N_n^A \gamma_A + N_n^B \gamma_B) d = (x_n \gamma_A + (1 - x_n) \gamma_B) z$$

La difficulté dans le cas du formalisme de l'approximation de la colonne itérée est liée au fait que l'on doit effectuer des moyennes d'opérateurs. Rappelons tout d'abord brièvement le formalisme IACA.

B.1 Rappels du formalisme IACA

Le formalisme IACA est basé sur le principe de l'itération de l'approximation de la colonne appliquée à des couches successives. L'opérateur d'évolution à la sortie d'un cristal formé de N_z couches atomiques d'épaisseurs d , s'écrit comme un produit commutatif (les colonnes sont indépendantes) d'opérateurs d'évolution correspondant à chaque colonne, soit (formule (3.6)) :

$$U^{IACA}(z) = \prod_n U_n = 1 + \sum_n (U_n - 1) \quad ; \quad U_n = \underbrace{\mathcal{U}_n^{N_z} \dots \mathcal{U}_n^p \dots \mathcal{U}_n^1}_{\text{produit ordonné}}$$

Chaque opérateur d'évolution U_n associé à une colonne donnée n s'écrit comme un produit ordonné d'opérateurs élémentaires (formule (3.5)) décrivant la propagation sur une

simple couche atomique d'épaisseur d :

$$\mathcal{U}_n^p = 1 + |n, p\rangle (e^{-i\gamma_{n,p}d} - 1) \langle n, p|$$

$|n, p\rangle$ étant l'état de coeur de l'atome centré sur le site (n, p) du cristal, c'est à dire le site de la colonne n et de la couche p . Comme cela a été indiqué sur la formule précédente le produit des opérateurs d'évolution élémentaires le long d'une colonne atomique n'est pas commutatif, car deux projecteurs $P_a = |a\rangle\langle a|$ et $P_b = |b\rangle\langle b|$ sur les états de coeur respectivement des atomes A et B ne commutent pas ($P_a P_b = |a\rangle\langle a|b\rangle\langle b| \neq |b\rangle\langle b|a\rangle\langle a| = P_b P_a$). Le formalisme IACA prend donc en compte l'effet "top-bottom".

B.2 L'intensité de Bragg

On a vu au chapitre trois que l'intensité diffractée par un système désordonné peut se décomposer, en une intensité de Bragg qui n'est autre que le carré de la moyenne de l'amplitude diffractée, et une intensité diffuse qui caractérise les fluctuations autour de cette moyenne (formule (3.17)). La détermination de l'intensité de Bragg nécessite donc le calcul de la moyenne de l'opérateur d'évolution $\langle U(z) \rangle$. Nous nous contenterons dans cette annexe d'étudier le cas *totalemment désordonné*, c'est à dire sans ordre à courte distance, tous les sites sont donc découplés. L'opérateur d'évolution $U(z)$ dans l'approximation de la colonne itérée s'écrit comme un produit d'opérateurs élémentaires, dans l'hypothèse d'un désordre total toutes les moyennes se découplent et si tous les sites sont équivalents on se ramène au calcul d'un opérateur moyen élevé à la puissance N_z , soit plus explicitement :

$$\langle U^{IACA}(z) \rangle = 1 + \sum_n (\langle U_n \rangle - 1) \quad ; \quad \langle U_n^p \rangle = \langle \mathcal{U}_n^{N_z} \rangle \dots \langle \mathcal{U}_n^p \rangle \dots \langle \mathcal{U}_n^1 \rangle$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_n^p &= 1 + p_n^p |a_n\rangle \phi_a \langle a_n| + (1 - p_n^p) |b_n\rangle \phi_b \langle b_n| \\ \phi_a &= (e^{-i\gamma_A d} - 1) \quad ; \quad \phi_b = (e^{-i\gamma_B d} - 1) \end{aligned}$$

où $|a_n\rangle$ et $|b_n\rangle$ sont les états de coeur des atomes A et B centrés sur le site n , et les p_n^p sont les variables d'occupation. La moyenne de l'opérateur \mathcal{U}_n^p est indépendante du site p dans le cas où tous les sites sont équivalents. Soit $\overline{\mathcal{U}}_n = \langle \mathcal{U}_n^p \rangle = 1 + x\phi_a |a_n\rangle\langle a_n| + (1-x)\phi_b |b_n\rangle\langle b_n|$ la moyenne de l'opérateur élémentaire. On est donc ramené au calcul de $\overline{\mathcal{U}}_n$ élevé à la puissance N_z :

$$\langle U^{IACA}(z) \rangle = 1 + \sum_n (\overline{\mathcal{U}}_n^{N_z} - 1)$$

L'amplitude de Bragg pour une réflexion fondamentale \vec{g} est donné par :

$$\Phi(\vec{g}, z) = \delta_{\vec{g},0} + \bar{\Phi}(\vec{g}, z)$$

où :

$$\bar{\Phi}(\vec{g}, z) = N_s \langle \vec{g} | \bar{\mathcal{U}}^{N_z} - 1 | 0 \rangle$$

où la dépendance en n a “disparu” car par définition pour toute réflexion fondamentale $\exp(-i\vec{g} \cdot \vec{n}) = 1$. Le calcul de l'intensité de Bragg passe donc par la détermination de l'opérateur :

$$\bar{\mathcal{U}}^{N_z} = \left(1 + \sum_{i=a,b} c_i \phi_i P_i \right)^{N_z}$$

avec :

$$\begin{cases} c_a = x \\ c_b = 1 - x \end{cases} \quad \begin{cases} P_a = |a\rangle\langle a| \\ P_b = |b\rangle\langle b| \end{cases}$$

P_a et P_b étant les projecteurs sur les états de coeur des atomes A et B et c_a, c_b les concentrations respectives en atomes A et B .

B.3 Calcul de l'opérateur d'évolution

Le calcul de cet opérateur à la puissance N_z ne semble pas trivial *a priori*. L'idée pour effectuer ce calcul est de choisir une base appropriée. Les projecteurs P_a et P_b s'expriment évidemment de façon triviale dans la base $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ du plan vectoriel $\mathcal{P}_{\perp, \perp}$ engendré par ces deux vecteurs. La difficulté vient évidemment du fait que l'opérateur unité qui intervient dans l'expression de $\bar{\mathcal{U}}$ agit dans un espace plus grand que ce plan vectoriel $\mathcal{P}_{\perp, \perp}$. L'astuce est d'introduire le projecteur \mathcal{P} sur l'espace vectoriel $\mathcal{P}_{\perp, \perp}$. L'utilisation de ce projecteur permet d'écrire \mathcal{U} (un peu artificiellement) sous la forme :

$$\mathcal{U} = 1 + \sum_{i=a,b} c_i \phi_i P_i = 1 - \mathcal{P} + \mathcal{P} \left(1 + \sum_{i=a,b} c_i \phi_i P_i \right)$$

L'avantage de cette écriture est de séparer l'opérateur d'évolution en deux opérateurs orthogonaux. L'utilisation de la relation d'orthogonalité des projecteurs complémentaires $\mathcal{P}(1 - \mathcal{P}) = 0$ permet aisément de calculer les puissances n ème de $\bar{\mathcal{U}}$. On a, compte tenu du fait que $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$ et $\mathcal{P}P_i = P_i$:

$$\bar{\mathcal{U}}^{N_z} = 1 - \mathcal{P} + \mathcal{P} \left(\mathcal{P} + \sum_{i=a,b} c_i \phi_i P_i \right)^{N_z}$$

Or l'opérateur $R = \mathcal{P} + \sum_{i=a,b} c_i \phi_i P_i$ agit dans l'espace vectoriel $\mathcal{P}_{a,b}$, et donc son expression dans une base de cet espace vectoriel va nous permettre de nous ramener à un calcul matriciel simple. Le seul ennui étant que la base $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ n'est pas orthonormée, le plus simple est de considérer la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ définie comme suit :

$$|1\rangle = \frac{|a\rangle + |b\rangle}{\sqrt{2(1 + \langle a|b\rangle)}} \quad ; \quad |2\rangle = \frac{|a\rangle - |b\rangle}{\sqrt{2(1 - \langle a|b\rangle)}}$$

qui est clairement une base orthonormée du plan vectoriel $\mathcal{P}_{a,b}$. L'opérateur R s'écrit formellement dans cette base :

$$R = \sum_{i,j} |i\rangle R_{i,j} \langle j| \quad ; \quad R_{i,j} = \langle i|R|j\rangle$$

Bien évidemment d'après la forme de R on a $R = Id + Q$, où Id est la matrice identité (le projecteur \mathcal{P} est égal à l'identité dans l'espace $\mathcal{P}_{a,b}$). Le calcul des éléments de matrice est immédiat, on montre aisément que la matrice Q s'écrit :

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{1+u\bar{\phi}}{2} & \frac{\sqrt{1-u^2}}{2} \Delta\phi \\ \frac{\sqrt{1-u^2}}{2} \Delta\phi & \frac{1-u\bar{\phi}}{2} \end{pmatrix} \quad ; \quad R = Id + Q$$

où l'on a posé :

$$\bar{\phi} = x\phi_a + (1-x)\phi_b \quad ; \quad \Delta\phi = x\phi_a - (1-x)\phi_b \quad \text{et} \quad u = \langle a|b\rangle$$

Pour calculer les puissances n èmes de la matrice R la méthode courante est de diagonaliser la matrice, mais dans ce cas particulier de matrice 2×2 il est possible de tirer parti de l'algèbre des matrices de Pauli ([38] Messiah 1959, [40] Tannoudji *et al.* 1975) qui forment une base de l'espace $\mathcal{M}_2(\mathbb{C})$ des matrice 2×2 .

B.3.1 Algèbre des matrices 2×2

La spécificité de l'algèbre $\mathcal{M}_2(\mathbb{C})$ des matrices 2×2 peut se comprendre par le théorème de Cayley-Hamilton¹ qui permet d'affirmer que toutes les puissances de M peuvent

¹Le théorème de Cayley-Hamilton dit que si $P(\lambda)$ est le polynôme caractéristique de la matrice $M \in \mathcal{M}_n(\mathbb{C})$ c'est à dire $P(\lambda) = \det(M - \lambda Id)$, alors le polynôme matriciel $P(M)$ est identiquement nul. Ceci permet de démontrer que toute puissance p ème de la matrice M peut s'écrire comme un polynôme des puissances de M de degré strictement inférieur à n (si $p < n$ c'est évident, si $p \geq n$ le théorème de Cayley-Hamilton permet de conclure).

s'écrire comme un polynôme formé uniquement à partir de l'identité et de M . Cela signifie que l'on les puissances n èmes de la matrice M peuvent se mettre formellement sous la forme :

$$M^n = \alpha_n Id + \beta_n M \quad (\text{B.1})$$

où α_n et β_n sont des coefficients à déterminer. Pour les calculer explicitement il est utile d'utiliser les matrices de Pauli² $\{Id, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ qui forment une base de $\mathcal{M}_2(\mathbb{C})$. Toute matrice M peut s'écrire formellement dans cette base³ :

$$M = a + \vec{b} \cdot \vec{\sigma}$$

où la notation $\vec{b} \cdot \vec{\sigma}$ est utilisée pour écrire de façon plus compacte l'expression $b_x \sigma_x + b_y \sigma_y + b_z \sigma_z$ ($\vec{b} = (b_x, b_y, b_z)$, $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$). Les puissances n èmes de la matrice M se décomposent également dans la base des matrices de Pauli, et l'algèbre particulière des matrices de Pauli permet d'écrire⁴ :

$$M^n = x_n + y_n \vec{b} \cdot \vec{\sigma}$$

²Les matrices de Pauli sont définies comme suit :

$$Id = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

³On peut remarquer que les coefficients a et \vec{b} sont donnés explicitement par :

$$a = \frac{1}{2} Tr(M) \quad ; \quad \vec{b} = \frac{1}{2} Tr(M \vec{\sigma})$$

⁴Rappelons quelques propriétés simples des matrices de Pauli :

$$\det(\sigma_i) = -1 \quad Tr(\sigma_i) = 0 \quad i = x, y, z$$

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = Id \quad \sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i \sigma_z$$

Il existe également une relation très utile. Si \vec{a} et \vec{b} sont deux vecteurs dont les composantes sont des nombres (ou même des opérateurs commutant avec les matrices de Pauli) on a l'identité :

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{b})(\vec{\sigma} \cdot \vec{c}) = \vec{b} \cdot \vec{c} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$$

en particulier on a :

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{b})^2 = \|\vec{b}\|^2 Id \quad \text{avec} \quad \|\vec{b}\|^2 = b_x^2 + b_y^2 + b_z^2 = \vec{b} \cdot \vec{b}$$

Cette dernière relation permet de prouver aisément par récurrence que M^n peut effectivement s'écrire sous la forme $x_n + y_n \vec{b} \cdot \vec{\sigma}$. Rajoutons juste, pour éviter toute confusion, que (malgré la notation choisie) $\|\vec{b}\|$ n'est pas une norme, car les coefficients de \vec{b} peuvent être complexes.

or puisque $\vec{b} \cdot \vec{\sigma} = M - aId$ cela permet de faire le lien avec l'expression (B.1) : $\alpha_n = x_n - ay_n$, $\beta_n = y_n$. Une récurrence très simple permet aussi de déterminer explicitement les expressions des coefficients x_n et y_n , on trouve sans difficulté :

$$x_n = \frac{\lambda^n + \mu^n}{2} \quad ; \quad y_n = \frac{\lambda^n - \mu^n}{2 \|\vec{b}\|}$$

avec :

$$\lambda = a + \|\vec{b}\| \quad ; \quad \mu = a - \|\vec{b}\|$$

où $\|\vec{b}\| = \sqrt{\vec{b} \cdot \vec{b}}$ (il s'agit de la racine carré d'un nombre complexe).

B.3.2 Calcul de R^n

L'application à notre problème est immédiate, la matrice R se décompose sous la forme $R = a + \vec{b} \cdot \vec{\sigma}$, avec d'après l'expression particulière de R :

$$a = 1 + \frac{1}{2}\bar{\phi} \quad ; \quad \vec{b} = \left(\frac{\sqrt{1-u^2}}{2} \Delta\phi, 0, \frac{u}{2}\bar{\phi} \right)$$

on a donc :

$$\|\vec{b}\| = \frac{1}{2} \sqrt{\bar{\phi}^2 - (1-u^2)4x(1-x)\phi_a\phi_b}$$

Et si l'on pose $\lambda = a + \|\vec{b}\|$ et $\mu = a - \|\vec{b}\|$ on peut écrire explicitement R^n :

$$R^n = \frac{\lambda^n + \mu^n}{2} Id + \frac{\lambda^n - \mu^n}{2 \|\vec{b}\|} \vec{b} \cdot \vec{\sigma}$$

soit, compte tenu du fait que $\vec{b} \cdot \vec{\sigma} = R - aId$:

$$R^n = \frac{1}{2} \left[\lambda^n + \mu^n - \frac{a}{\|\vec{b}\|} (\lambda^n - \mu^n) \right] Id + \frac{\lambda^n - \mu^n}{2 \|\vec{b}\|} R$$

B.3.3 Calcul de l'opérateur d'évolution

Par définition on avait posé $R = \mathcal{P} + \sum_i c_i \phi_i P_i$ et puisque $\overline{U}^{N_z} = 1 - \mathcal{P} + R^{N_z}$ on obtient finalement l'expression générale :

$$\overline{U}^{N_z} = 1 - \mathcal{P} + \frac{1}{2} \left[\lambda^{N_z} + \mu^{N_z} - \frac{a}{\|\vec{b}\|} (\lambda^{N_z} - \mu^{N_z}) \right] \mathcal{P} + \frac{\lambda^{N_z} - \mu^{N_z}}{2 \|\vec{b}\|} \sum_i c_i \phi_i P_i$$

L'opérateur \mathcal{P} étant le projecteur sur l'espace vectoriel $\mathcal{P}_{\downarrow, \downarrow}$ engendré par les états de coeur $|a\rangle$ et $|b\rangle$, il s'écrit explicitement dans la base orthonormée $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ comme l'opérateur unité : $\mathcal{P} = \sum_{i,j} |i\rangle \delta_{i,j} \langle j|$. Les constantes λ et μ ont une expression très simple en fonction des paramètres physiques, on a plus précisément :

$$\begin{aligned}\lambda &= 1 + \frac{\bar{\phi} + \sqrt{\bar{\phi}^2 - 4(1-u^2)x(1-x)\phi_a\phi_b}}{2} \\ \mu &= 1 + \frac{\bar{\phi} - \sqrt{\bar{\phi}^2 - 4(1-u^2)x(1-x)\phi_a\phi_b}}{2}\end{aligned}\tag{B.2}$$

En fait on peut montrer très aisément que λ et μ ne sont autres que les valeurs propres⁵ de l'opérateur R .

B.4 Evolution de l'intensité de Bragg en fonction de l'épaisseur

La dépendance en épaisseur de l'intensité de Bragg est donnée par le comportement des coefficients λ^{N_z} et μ^{N_z} . Dans l'expression (B.2) donnant explicitement λ et μ , le terme $x(1-x)(1-u^2)\phi_a\phi_b$ est petit, et il est possible d'effectuer un développement au premier ordre ce qui conduit aux formules approchées :

$$\begin{aligned}\lambda &\simeq 1 + \bar{\phi} - \eta \\ \mu &\simeq 1 + \eta\end{aligned}$$

avec :

$$\eta = x(1-x) \frac{\phi_a\phi_b}{\bar{\phi}} (1-u^2)$$

Rappelons que $\bar{\phi} = x\phi_a + (1-x)\phi_b$ avec $\phi_a = \exp(-i\gamma_A d) - 1 \simeq -i\gamma_A d$ et $\phi_b = \exp(-i\gamma_B d) - 1 \simeq -i\gamma_B d$, on posera par la suite $\bar{\gamma} = x\gamma_A + (1-x)\gamma_B$. On a alors $\eta \simeq -i(1-u^2)x(1-x)\gamma_A\gamma_B/\bar{\gamma}$. Il faut ensuite élever λ et μ à la puissance N_z . ϕ_a et ϕ_b étant des paramètres petits on peut se contenter d'un développement limité au second ordre, on peut écrire

⁵De manière générale il est immédiat de prouver que l'opérateur $\mathcal{M}_2(\mathbb{C}) : M = a + \vec{b} \cdot \vec{\sigma}$ a pour valeurs propres $\lambda = a + \|\vec{b}\|$ et $\mu = a - \|\vec{b}\|$. En effet la résolution de l'équation aux valeurs propres $MX = \alpha X$ est équivalente à la résolution de l'équation $(\vec{b} \cdot \vec{\sigma})X = (\alpha - a)X$ or la relation $(\vec{b} \cdot \vec{\sigma})^2 = \|\vec{b}\|^2$ permet de conclure immédiatement que $\alpha = a \pm \|\vec{b}\|$.

approximativement :

$$\lambda^{N_z} \simeq (1 + \bar{\Phi} - \eta)^{N_z} \simeq e^{-i\bar{\gamma}z} e^{-N_z a_\lambda^2}$$

$$\mu^{N_z} \simeq [1 + \eta]^{N_z} \simeq e^{-i(1-u^2)x(1-x)\frac{\gamma_A \gamma_B}{\bar{\gamma}} z} e^{-N_z a_\mu^2}$$

L'exponentielle complexe donne naissance à des oscillations en fonction de l'épaisseur et l'exponentielle réelle provoque une atténuation. Le terme λ^{N_z} donne une période d'oscillation moyenne $P_\lambda = 2\pi/\bar{\gamma}$ égale à celle obtenue avec le calcul SACA et une atténuation $a_\lambda^2 = x(1-x)(\gamma_A - \gamma_B)^2 d^2$ également identique, en revanche le terme μ^{N_z} engendre une période $P_\mu = 2\pi\bar{\gamma}/(x(1-x)(1-u^2)\gamma_A\gamma_B)$ beaucoup plus longue qui n'existait pas dans le formalisme SACA (l'atténuation a_μ^2 due à ce terme est très faible).

Les simulations numériques confirment effectivement ces prévisions théoriques. La période moyenne $2\pi/\bar{\gamma}$ est toujours présente (ce qui prouve que le calcul SACA reproduit les effets principaux) mais légèrement plus longue dans le cas IACA, ce qui se voit immédiatement sur la formule de λ . La très longue période prévue par le calcul IACA est également confirmée, mais elle est tellement longue qu'aux épaisseurs habituelles d'observation on ne peut voir que le tout début de cette longue oscillation, sur le faisceau transmis cela se traduit comme une sorte d'atténuation supplémentaire par rapport au calcul SACA. Ceci est clairement visible sur la figure B.1.

B.5 L'intensité de Laue

On a vu que le calcul de l'intensité de Bragg, même dans le cas le plus simple d'un désordre total ne se fait pas sans problème. Le calcul du diffus s'annonce donc encore un peu plus complexe, dans le cas totalement désordonné le diffus se réduit au terme de Laue. Nous n'effectuerons pas le calcul qui est long et pénible nous nous contenterons de donner l'idée de base. Soit $I(\vec{q}, z)$ l'intensité diffractée on a par définition : $I(\vec{q}, z) = \langle 0|U^+|\vec{q}\rangle \langle \vec{q}|U|0\rangle$ où U^+ est l'opérateur adjoint de l'opérateur d'évolution U . Il est utile d'introduire la notion de "super-opérateur". Soit u un opérateur linéaire unitaire ($u^+ = u^{-1}$) sur l'espace vectoriel E , on peut définir le super-opérateur $\Lambda_u = u^+ \otimes u$ sur l'espace vectoriel $\mathcal{L}(E)$ des opérateurs linéaires sur E , de la manière suivante :

$$\Lambda_u : \begin{array}{ll} \mathcal{L}(E) & \longrightarrow \mathcal{L}(E) \\ f & \longmapsto \Lambda_u(f) = u^+ \circ f \circ u \end{array}$$

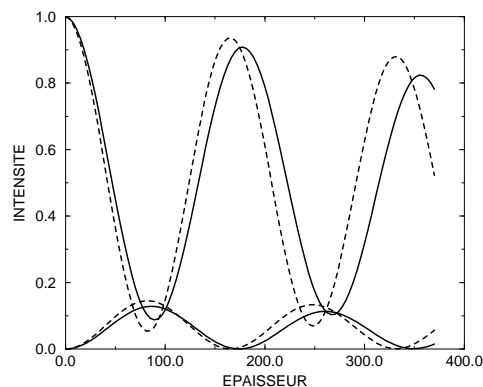


FIG. B.1 – Intensité du faisceau transmis (000) et diffracté (200) par l'alliage désordonné $Ni_{50\%}Al_{50\%}$ à 200kV [001]. Les traits pleins correspondent à un calcul IACA et les traits pointillés à un calcul SACA. La période moyenne est évidemment conservée bien que l'on constate qu'elle soit légèrement plus longue avec le calcul IACA, ce qui se voit immédiatement sur les formules. On note aussi que le faisceau transmis semble s'atténuer plus vite dans formalisme IACA que dans le formalisme SACA. En fait cela est dû à la longue période P_μ qui est si longue que sur la plage d'épaisseur représentée on ne peut observer que le début de l'oscillation qui peut apparaître comme une atténuation par rapport au calcul SACA.

Avec cette définition l'intensité diffractée s'écrit formellement :

$$I(\vec{q}, z) = \langle 0 | \Lambda_U(P_{\vec{q}}) | 0 \rangle \quad \text{avec} \quad P_{\vec{q}} = |\vec{q}\rangle \langle \vec{q}|$$

Dans le cas d'un désordre on sait qu'une moyenne d'ensemble s'effectue sur la diffraction et le calcul de l'intensité diffractée par un alliage désordonné nécessite le calcul des moyennes d'ensemble $\langle I(\vec{q}, z) \rangle$. D'après l'expression précédente on voit que cela revient à déterminer la moyenne du super opérateur $\langle U^+ \otimes U \rangle$. L'utilisation des cumulants permet de décomposer formellement cette moyenne en deux termes :

$$\langle U^+ \otimes U \rangle = \underbrace{\langle U^+ \rangle \otimes \langle U \rangle}_{\text{Bragg}} + \underbrace{\langle U^+ \otimes U \rangle_c}_{\text{Diffus}}$$

Le premier terme correspond au Bragg et le deuxième au diffus. Cette écriture est très formelle mais elle est utile pour obtenir des expressions un peu compactes et élégantes lorsque les calculs deviennent compliqués.

L'étude détaillée du super-opérateur et son expression dans une base appropriée (l'utilisation de la base des matrices de Pauli se révèle très pratique) permet de "pousser" les calculs assez loin. On est ramené à l'étude d'une matrice 4×4 qui est la représentation du super-opérateur dans une base. Les valeurs propres de cette matrice nous fournissent des renseignements sur le comportement des faisceaux en fonction de l'épaisseur. On montre assez facilement qu'il existe deux types d'oscillation en fonction de l'épaisseur : une oscillation assez courte qui est proche de la période moyenne $2\pi/\bar{\gamma}$ et une très longue oscillation de période proche de celle obtenue pour le Bragg. La différence principale par rapport au calcul SACA est donc l'existence de ces oscillations du diffus (tout du moins du Laue dans le cas du désordre total), alors qu'en SACA on avait vu qu'il y avait une saturation monotone du Laue avec l'épaisseur sans aucune oscillation avec l'épaisseur.

B.6 Conclusion

Numériquement les différences de comportement entre le calcul SACA et IACA ne sont en fait pas extrêmement importantes. De plus, même si le calcul IACA est en principe plus "exact" que le calcul SACA, il n'est pas du tout évident que ces longues oscillations qui apparaissent, aient une signification physique. Il est clair qu'aux épaisseurs où ces comportements oscillatoires deviendraient importants il y a de multiples autres phénomènes que l'on a négligés qui auraient également une grande influence (absorption, Debye-Waller, approximation de la colonne non valable etc..). Par contre le fait qu'aux

faibles épaisseurs cette longue période apparaisse comme une atténuation plus importante est tout à fait physique, car plus on prend en compte les différentes sources de désordre (désordre de phase pour le formalisme SACA, désordre de phase et de fonction de coeur pour le formalisme IACA etc...) plus l'atténuation est importante comme nous l'avons fait remarquer au chapitre trois à propos de la figure 3.11.

Bibliographie

- [1] P. Goodman et A.F. Moodie. Numerical evaluation of N-beam wave function in electron scattering by the multi-slice method. *Acta Cryst*, A30 : page 280, 1974.
- [2] D. Van Dyck. The Path Integral Formalism as a New Description for the Diffraction of High-Energy Electrons in Crystals. *Phys. stat. sol.*, (b) 72 : pages 321–336, 1975.
- [3] D. Van Dyck. Fast computational procedures for the simulation of structure images in complex or disordered crystal : a new approach. *J. Microscopy*, 119 :pages 141–152, 1980.
- [4] D. Gratias et R. Portier. Time-like perturbation method in high-energy electron diffraction. *Acta Cryst.*, A39 : pages 576–584, 1983.
- [5] D. Van Dyck. In *Advances in electronics and electron physics*, volume 65. edited by P. Hawkes (Academic Press, New York), 1985.
- [6] D. Van Dyck. Real space treatment of electron diffraction in crystals. Aggregate thesis (University of Antwerp), 1987.
- [7] D. Van Dyck. In *Microscopia elettronica in trasmissione e tecniche di analisi di superfici nelle scienza dei materiali, Parte B : Microscopia elettronica in trasmissione*, page 281. edité par P.G. Merli et M. Vittorio Antisari (Edizione Enea, Roma), 1989.
- [8] D. Van Dyck. In *Electron microscopy in material science*, page 193. edited by P.G. Merli et M. Vittorio Antisari (World Scientific), 1992.
- [9] R. Portier. Microscopie électronique. CNRS-CECM Vitry, 1991.
- [10] B.K. Vainstein. *Sov.Phys.Usp.*, 30 : page 393, 1987.
- [11] S. Amelinckx et D. Van Dyck. In *Electron diffraction techniques*, volume 2 ch. 4. edited by J.M. Cowley (International Union of Crystallography , Oxford University Press), 1993. Voir aussi dans le même livre la contribution de J.M. Cowley, ch.1, C.J. Humphreys et E.G Bithell, ch.2, et J.Barry, ch.4.
- [12] Z.L. Wang. *Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging*. Plenum Publishing Corporation, 1995.

- [13] P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley et J.M. Whelan. *Electron microscopy of thin crystals*. London, Butterworths, 1967.
- [14] J.M. Cowley. *Diffraction Physics, 2nd edition*. North-Holland Amsterdam, 1981.
- [15] K. Kambe, G. Lehmpfuhl et F. Fujimoto. Interpretation of electron channeling by the dynamic theory of electron diffraction. *Z. Naturforsch*, 29a : page 1034, 1974.
- [16] F. Fujimoto. Periodicity of crystal structures images in electron microscopy with crystal thickness. *Phys.Stat.Sol(a)*, 45 : page 99, 1978.
- [17] B.F. Buxton, J.E. Loveluck et J.W. Steeds. Bloch waves and their corresponding atomic and molecular orbitals in high energy electron diffraction. *Phil.Mag.*, 10 : pages 259–278, 1978.
- [18] K. Kambe. Visualization of Bloch waves of high energy electrons in high resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 29a : pages 223–228, 1982.
- [19] D. Van Dyck, J. Danckaert, W. Coene, E. Selderslaghs, D. Broddin. The atomic column approximation in dynamical electron diffraction calculation. In *Computer simulation of electron microscope diffraction and images*, page 107. édité par W. Krakow et M. O’Keefe (The Mineral, Metals and Materials Society, 1989).
- [20] J.M. Cowley et A.F. Moodie. *Acta Cryst.*, 10 : page 609, 1957.
- [21] K. Ishizuka et N. Uyeda. A new theoretical and practical approach to the multislice method. *Acta Cryst.*, A33 :pages 740–749, 1977.
- [22] K. Ishizuka. Multislice formula for inclined illumination. *Acta Cryst.*, A38 :773–779, 1982.
- [23] D. Van Dyck. High-Speed computation techniques for the simulation of high resolution electron micrographs. *Journal of Microscopy*, pages pages 31–42, 1982.
- [24] D. Van Dyck et W. Coene. The real space method for dynamical electron diffraction calculations in high resolution electron microscopy, part I. *Ultramicroscopy*, 15 : pages 29–40, 1984.
- [25] W. Coene et D. Van Dyck. The real space method for dynamical electron diffraction calculations in high resolution electron microscopy, part II and III. *Ultramicroscopy*, 15 : pages 41–50,287–300, 1984.
- [26] A.F. De Jong, W. Coene et D. Van Dyck. On the Phase-Object Function, Used in Dynamical Electron Diffraction Calculations. *Ultramicroscopy*, 23 : pages 3–16, 1987.
- [27] H.A. Bethe. *Ann.Phys.Leipzig*, 87 : page 55, 1928.

- [28] A.J.F Metherell. Diffraction of electrons by perfect crystals. In *Electron Microscopy in Material Science*, page 397. édité par U. Valdrè et E. Ruedl(Commission of the European Communities, Luxembourg), 1975.
- [29] F.N. Chukhovskii et V.L. Vergasov. Physical and Mathematical foundations of multiwave electron diffraction. *Acta Cryst.*, A46 : pages 153–165, 1990.
- [30] P.G. Self, M.A. O’Keefe, P.R. Buseck et A.E.C. Spargo. Practical computation of amplitudes and phases in electron diffraction. *Ultramicroscopy*, 11 : pages 35–52, 1983.
- [31] P.A. Stadelmann. EMS-A software Package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, 21 : page 131, 1987.
- [32] P.A Stadelmann. EMS Guide, 1993.
- [33] F. Ducastelle. *Order and Phase Stability in Alloys*. North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [34] A. Howie. The theory of high energy electron diffraction. In *Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, page 295. edité par S. Amelinckx, R. Gevers, G. Remaut et J. Van Landuyt (North-Holland, Amsterdam), 1970.
- [35] P.A.M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford Science Publications. Première édition 1930, quatrième édition (révisée) 1967.
- [36] K. Fujiwara. *J. Phys. Soc. Japan*, 16 : page 2226, 1961.
- [37] K. Watanabe, Y. Kikuchi, K. Hiratsuka et H. Yamagushi. A new approach for n-beam dynamical calculations. *Acta Cryst.*, A46 : pages 94–98, 1990.
- [38] A. Messiah. *Mécanique quantique*. Dunod, Paris, 1959.
- [39] Leonard I. Schiff. *quantum mechanics*. McGraw-Hill International Edition, 1968.
- [40] Cohen Tannoudji et al. . *Mécanique quantique*. Hermann, Paris, 1975.
- [41] International tables for x-ray crystallography 2nd edition, 1983. volume III.
- [42] P.A. Doyle et P.S. Turner. Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors. *Acta Cryst.*, A24 : page 390, 1968.
- [43] G.H. Smith et R.E. Burge. The analytical representation of atomic scattering amplitudes for electrons. *Acta Cryst.*, 15 :page 182, 1962.
- [44] M. Op de Beeck. *Direct Structure Reconstruction in High Resolution Transmission Electron Microscopy*. 1994. thèse de doctorat de l’Université d’Anvers (RUCA).
- [45] Neil W. Ascroft et N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing International Edition, Philadelphia, 1976.

- [46] J.M. Ziman. *Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1972. second edition.
- [47] Walter A. Harrison. *Solid State Theory*. Dover, New York, 1979.
- [48] A. Weickenmeier et H. Kohl. Computation of absorptive form factors for high-energy electron diffraction. *Acta Cryst.*, A47 : pages 590–597, 1991.
- [49] M Cornier-Quiquandon. *Théorie dynamique de la diffraction des électrons rapides par les cristaux et quasi-cristaux*. 1988. thèse de doctorat de l'Université Paris 6.
- [50] J.W. Steeds, P.M. Jones, J.E. Loveluck et K. Cooke. Visualization of Bloch waves of high energy electrons in high resolution electron microscopy. *Phil.Mag.*, 36 numero 2 : pages 309–322, 1977.
- [51] J.F. Cornwell. *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*. North-Holland, Amsterdam, 1969.
- [52] A.W. Joshi. *Elements of Group Theory for Physicists*. Wiley Eastern Limited, New Dehli, 1982.
- [53] L.D. Landau et E.M. Lifshitz. *Physique Statistique*. Editions Mir, Moscou, 1967.
- [54] A. Nikiforov et V. Ouvarov. *Eléments de la théorie des fonctions spéciales*. Editions Mir, Moscou, 1976.
- [55] G. Caloz. Equations différentielles ordinaires et aux dérivées partielles : théorie et méthodes numériques, 1987. Notes de cours éditées par G. Caloz, EPFL-DMA Lausanne.
- [56] D. Gratias, M. Cornier et R. Portier. Symmetries and beams reduction in the matrix formulation of the dynamical theory of fast electrons. *Acta Cryst.*, A44 : pages 789–798, 1988.
- [57] P.L. Fejes, S. Ijima et J.M. Cowley. *Acta Cryst.*, A29 : page 710, 1973.
- [58] J. Thibault. *Haute Résolution en microscopie électronique : visualisation des structures cristallines*. 1977. Thèse de doctorat de l'université scientifique et médicale de Grenoble.
- [59] J.L. Rouvière. *Structure atomique des joints de grains de flexion d'axe $\langle 001 \rangle$ dans le Silicium et le Germanium*. 1977. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble I.
- [60] P. Schwander, C. Kisielowski, M. Seibt, F.H. Baumann, Y. Kim et A. Ourmazd. Mapping Projected Potential, Interfacial Roughness, and Composition in General Crystalline Solids by Quantitative Transmission Electron Microscopy. *Physical Review Letters*, 71 : page 4150, 1993.

- [61] C. Kisielowski, P. Schwander, F.H. Baumann, M. Seibt, Y. Kim and A. Ourmazd. An approach to quantitative high resolution transmission microscopy of crystalline materials. *Ultramicroscopy*, en cours de publication, 1995.
- [62] C. Herring. *Phys. Rev.*, 57 : page 1169, 1940.
- [63] Walter A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Dover, New York, 1988.
- [64] C. Barreteau et F. Ducastelle. The orthogonalized plane-wave method applied to the calculation of dynamical effects in electron diffraction. *Ultramicroscopy Letter*, 57 : pages 11–15, 1995.
- [65] S.B. Toichilin et M.J. Whelan. Combined basis algorithm for HREM wave field calculation. *Ultramicroscopy*, 50 : pages 313–320, 1993.
- [66] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky et W.T. Vetterling. *Numerical Recipes, the art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1986.
- [67] *Matrix Eigensystem Routines, Eispack Guide Extension*. Springer Verlag, 1977. Tiré de la série Lecture Notes in Computer Science numeros 6,51.
- [68] A. Ourmazd, F.H. Baumann, M. Bode et Y. Kim. Quantitative chemical lattice imaging, theory and practice. *Ultramicroscopy*, 34 : pages 237–255, 1990.
- [69] A.F. De Jong et D. Van Dyck. Composition Determination from HREM Images of Substitutional Alloys. *Ultramicroscopy*, 33 : pages 269–279, 1990.
- [70] C. Barreteau et F. Ducastelle. Quantitative transmission electron microscopy in substitutionally disordered alloys. *Physical Review Letters*, 75, 2 : pages 284–287, 1995.
- [71] W. Coene, D. Van Dyck, J. Van Landuyt and S. Amelinckx. Chemical Mapping of Semiconductor Interfaces at Near-Atomic Resolution. *Philosophical Magazine B*, 56 : pages 415–427, 1987.
- [72] P. De Meulenaere, D. Van Dyck, G. Van Tandeloo and J. Van Landuyt. Dynamical electron diffraction in substitutionally disordered column structures. *Soumis à Ultramicroscopy*, 1995.
- [73] R. Kubo. Generalized cumulant expansion method. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17 : page 1100, 1962.
- [74] A. Ourmazd, D.W. Taylor, J. Cunningham and C.W. Tu. Chemical Mapping of Semiconductor Interfaces at Near-Atomic Resolution. *Physical Review Letters*, 62 : page 933, 1989.
- [75] J.M. Pénisson. Detection of substitutional atoms in γ' phase by high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 51 : pages 264–269, 1993.

- [76] D. Shindo and M. Hirabayashi. Dynamical Diffraction Effects on High-Resolution Electron Microscopy of Ordered Alloys. *Acta Cryst.*, A44 : pages 954–960, 1988.
- [77] Jon Gjønnes. The Influence of Bragg Scattering on Inelastic and other Forms of Diffuse Scattering of Electrons. *Acta Cryst.*, A20 : pages 240–249, 1966.
- [78] J.M. Cowley and A.P. Pogany. Diffuse Scattering in Electron Diffraction Patterns. General Theory and Computational Methods. *Acta Cryst.*, A24 : pages 109–116, 1968.
- [79] R. Caudron, M. Sarfati, M. Barrachin, A. Finel, F. Ducastelle and F. Solal. *In situ* diffuse scattering of neutrons in alloys and application to phase diagram determination. *J. Phys.*, 2 : pages 1145–1171, 1992.
- [80] J.M. Pénisson, M. Bode, F.H. Baumann and A. Ourmazd. Chemical lattice imaging of a Ni-based superalloy. *Phil.Mag. Lett.*, 64 : pages 269–276, 1991.
- [81] C. Barreteau, A. Loiseau, C. Ricolleau et F. Ducastelle. Weak beam study of anti-phase boundaries in *Fe – 27%Al* as a function of temperature. *J. Phys. IV*, 4 : pages 65–73, 1994. Colloque C3, supplément au Journal de Physique III.
- [82] B. Jouffrey et M. Karlík. . *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 3 : pages 243–257, 1992.
- [83] J. Dieudonné . *Calcul Infinitésimal*. Hermann, Paris, 1980. Deuxième édition revue et corrigée.
- [84] William F. Ames. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*. Academic Press, 1977. Tiré de la série Computer Science and Applied Mathematics.

Index

- Aberration sphérique, 63
- Amplitude diffractée, 18, 43, 120, 123, 181
- Approximation de la colonne atomique, 57, 92, 123, 133, **152–164**, **179–181**, 203–205, 207, 218
- Approximation de la colonne atomique itérée, **158–161**
- Approximation de la colonne atomique simplifiée, **161–164**
- Axe de zone, 13

- Base propre, **16**
- Bessel (fonction), 36
- Bloch
 - fonction, **27**, 102, 132
 - méthode, **225–232**
 - théorème, **25**
- Bragg
 - intensité, 182, 183, 189, **192–193**
 - réflexion, 42, 150, 229
- Brillouin (zone), 25, 27, 103

- Choleski (décomposition), 86
- Cinématique (condition, limite), 42, 55, 188, 195
- Coefficient d'excitation, **19**, 40, **40**, 44, 102
- Complexité algorithmique, 232, 241
- Convergence algorithmique, 231, 242
- Correction relativiste, 12

- Cumulants, **166**, 181, 187
- Défocalisation, 63
- Debye-Waller (facteur), 217
- Densité électronique, **18**, 57, 132, 165
- Densité d'état, **30–33**
- Densité de probabilité, 166, 169
- Densité spectrale, **40**, 45, 103, 106, 111, 121, 146, 149, 154
- Diaphragme, 64, 65, 208
- Diffracteur, 236
- Diffraction aux petits angles, **13**, 228
- Diffusion élastique, **11**
- Diffusion diffuse, **181–185**, **188–190**, 193–198
- Diffusions multiples, **11**, 192, 195
- Dirac
 - équation, **12**
 - distribution, **32**
 - notations, bras et kets, **15**
- Distance d'extinction, 39
- Distribution, 32
- Dynamique (condition), 42, 55

- Electrons presque libres, 30, **42**, 227
- EMS, 225
- Energie cinétique, **25**, 233
- Energie potentielle, **25**, 233
- Ensembles thermodynamiques, 148
- Equation aux valeurs propres, **27**, 226
- Equation aux valeurs propres généralisée, **83**, 86

- Erreur d'excitation, **39, 227**
 Espace réel, espace réciproque, **17, 164**
 Etats de coeur, **30, 35–38, 47, 78, 81, 102,**
 111, 112, 123, 129, 146, 149
 Etats de valence, **79, 87, 102, 111, 112,**
 127, 134, 146, 149, 155
 Ewald (sphère), **227**
 Facteur de diffusion, **22, 180, 188**
 Facteur de diffusion dynamique, 123, **179–**
 181
 Facteur de structure, **20, 96**
 Fit gaussien, 22, 36, 85
 Fluctuations, 148, 163, **168–170, 214**
 Fonction d'onde, 18, 55, 130, 132, 165
 Green (fonction), 32, 235
 Groupe de symétrie, **27–29, 44, 114**
 Hamiltonien, **14, 102, 148**
 Howie-Whelan (équations), **245–246**
 Inclinaison du faisceau (tilt), 55
 Intensité diffractée, **18, 53, 120, 181**
 Interfaces, **170–176**
 Laue (intensité), **183–185, 189**
 Laue symétrique (orientation), **42, 43, 55,**
 95, 144, 228
 Liaisons fortes, **30, 33, 43, 103, 112, 146,**
 227
 Limite thermodynamique, 148, 166
 Loi binomiale, **165**
 Loi gaussienne, 167
 Méthode “espace-réel”, **244–245**
 Matrice diffraction, 27, 225
 Multi-slice (méthode), **232–243**
 Objet de phase faible, **60, 69, 121–122,**
 166, 180
 Ondes planes, **17**
 Ondes planes orthogonalisées, 43, 58, **78–**
 92, 101, 109, 111, 112, 130
 Opérateur d'évolution, **15, 152–164, 233**
 Opérateur hermitique, **16**
 Opérateur unitaire, **16, 159**
 Ordre (tendance à l'), 187
 Ordre à courte distance, 183, **185–188,**
 190–191, 195–198
 Oscillations de “pendellösung”, **47**
 Paramètres d'ordre à courte distance, **185–**
 188, 190–191, 195–198
 Perturbations (méthode), 148, 159, 216
 Potentiel projeté, **14, 19, 145, 163, 233**
 Problème variationnel, 79, 101
 Projecteur, **81, 153**
 Propagateur (de Fresnel), 234–236
 Pseudo-potentiel, 92, 112
 Réflexion de surstructure, **97, 122, 126**
 Réflexion fondamentale, **97, 122, 126, 182**
 Réseau réciproque, **23, 97, 227**
 Rétrodiffusion, **13**
 Règle de sélection, **44, 112, 146**
 Relation de fermeture, **16, 83**
 Représentation irréductible, **28, 44**
 Runge Kutta, **37, 234, 246**
 Ségrégation (tendance à la), 187
 Scherzer (condition), **70**
 Schrödinger (équation $2d$), **13–14, 35**
 Structure $L1_2$, 95, 99
 Structure Blende, 170
 Structure CFC, 19, 95, 154
 Structure de bande, **25–27, 29–30, 103,**
 105, 112
 Surface de dispersion, 26

Taille algorithmique, 226, 239–240
Top-bottom (effet), 161, 163
Transfert cohérent, **62–76**, 207–210
Transformée de Fourier, **17**, 47, 188
 discrète, 238
 rapide, 240

Valeur moyenne, 165
Variable aléatoire, 166, 181
Variable d’occupation, 147, 187
Variance, 166
Vecteur d’état, 15

Zone de Laue
 première, **22**
 supérieures, **22**
Zone de Laue zéro, 228

Etude théorique de la propagation des électrons rapides dans les alliages : application à la microscopie électronique en transmission

par C. Barreteau

Ce travail traite de l'influence du désordre chimique sur la propagation des électrons rapides. C'est un sujet directement lié aux études du laboratoire de physique du solide de l'ONERA, sur les alliages métalliques, en particulier par microscopie électronique à transmission. Certaines observations des microscopistes semblent montrer que l'effet du désordre chimique sur les images est hautement non-linéaire. L'objectif de ce travail est donc de préciser plus quantitativement la réponse de la fonction d'onde à un tel désordre.

Une analyse très précise de cas simples (diffraction par les cristaux monoatomiques et par les alliages ordonnés) a tout d'abord été effectuée afin de comprendre en détail tous les paramètres pertinents du problème, et de cerner les difficultés. Une fois le cadre général défini de façon précise, il est plus aisé d'aborder le problème complexe de l'effet du désordre. L'utilisation systématique de l'approximation de la colonne atomique introduite par Dirk Van Dyck a permis de décrire de façon relativement simple et synthétique l'effet du désordre chimique, et explique de nombreux comportements physiques observés par les expérimentateurs. Mais notre analyse ouvre également des possibilités nouvelles d'applications à des phénomènes complexes, tels que la diffusion diffuse, l'effet de l'agitation thermique, et peut s'appliquer à l'analyse de nombreuses situations expérimentales.

Mots clés (lexique CEDOCAR) : Microscopie électronique transmission - Alliage - Simulation numérique

Theoretical study of the propagation of high energy electrons in substitutional alloys : application to Transmission Electron Microscopy.

This work is dealing with the effect of substitutional disorder on the propagation of high energy electrons. Some recent observations from electron microscopists tend to show that, the relation between the electronic density and the atomic potential, could be highly non-linear in some cases. The aim of this work is therefore to give a precise characterization of the effect of chemical disorder on the exit wave function in Transmission Electron Microscopy.

A very precise analysis of simple cases (diffraction by simple monoatomic structures, and by ordered alloys) was first made in order to understand clearly the *phenomena*, and to find the relevant physical parameters of the problem. Once this analysis was made it was easier to tackle the difficult problem of chemical disorder. The systematic use of the so called "Atomic Column Approximation" first derived by Dirk Van Dyck allowed us to describe in a simple and concise manner the effect of chemical disorder. Our formalism can explain a wide range of experimental observations, but it also opens new possibilities for the application to complex *phenomena* such as diffuse scattering, or effect of thermal vibrations, and it could be applied to numerous experimental situations.

Keywords (NASA thesaurus) : Electron microscopy - Alloys - Computerized simulation