



**HAL**  
open science

# Application de la diffraction cohérente des rayons X à l'étude de défauts topologiques dans les structures atomiques et électroniques

Vincent Jacques

► **To cite this version:**

Vincent Jacques. Application de la diffraction cohérente des rayons X à l'étude de défauts topologiques dans les structures atomiques et électroniques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT: . tel-00463496

**HAL Id: tel-00463496**

**<https://theses.hal.science/tel-00463496>**

Submitted on 12 Mar 2010

**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.

École Doctorale de Physique de la Région Parisienne - ED107

## Thèse de Doctorat

*préparée aux :*

Laboratoire de Physique des Solides - UMR8502, Université Paris XI, 91405 Orsay  
Synchrotron SOLEIL - L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette

*présentée par*

**Vincent JACQUES**

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris XI

*Spécialité : PHYSIQUE*

### **Application de la diffraction cohérente des rayons X à l'étude de défauts topologiques dans les structures atomiques et électroniques**

*soutenue le 11 décembre 2009 devant le jury composé de :*

---

<b>Jean-Pierre GASPARD</b>	<i>Rapporteur</i>
<b>Olivier THOMAS</b>	<i>Rapporteur</i>
<b>Marc DE BOISSIEU</b>	<i>Examineur</i>
<b>Benoît DEVINCRE</b>	<i>Examineur</i>
<b>Pierre MONCEAU</b>	<i>Membre invité</i>
<b>David LE BOLLOC'H</b>	<i>Directeur de thèse</i>
<b>Sylvain RAVY</b>	<i>Directeur de thèse</i>
<b>Claude PASQUIER</b>	<i>Président</i>

---



# Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury d'avoir accepté de lire et critiquer ce travail de thèse. Merci donc à Marc de Boissieu, Benoît Devincré, Jean-Pierre Gaspard, Pierre Monceau, Claude Pasquier et Olivier Thomas pour avoir siégé à ma soutenance, et plus spécialement à Jean-Pierre Gaspard et à Olivier Thomas pour avoir en plus accepté de rapporter ma thèse. Mais évidemment, ce travail n'aurait pas pu aller aussi loin si je n'avais pas reçu l'enseignement de mes directeurs de thèse, Sylvain Ravy et David Le Bolloc'h. Je reviendrai par la suite plus en détail sur la manière dont notre rencontre s'est faite, mais je tiens dès à présent à les remercier grandement pour tout ce qu'ils m'ont apporté. Présents au quotidien à mes côtés, tous les deux m'ont toujours éclairé de leurs connaissances, répété autant de fois que nécessaire des explications sur des comportements physiques qui m'échappaient, toujours dans le calme - bien qu'il m'arrivait de poser la même question à plusieurs reprises! Je souhaitais également les remercier pour avoir participé activement à mon travail, aussi bien du point de vue expérimental que théorique. Je n'oublierai jamais ces deux mois d'été où Sylvain et moi travaillions activement au programme Python pour décrire les satellites secondaires du bronze bleu, dans un laboratoire presque vide, ni les nuits à l'ESRF passées avec David à s'occuper du cryostat orange, du traitement des données, ou du festin des dernières nuits. Merci aussi d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir proposé très tôt de présenter mes travaux dans des conférences, et surtout d'avoir toujours valorisé mon travail. Mais au-delà de l'aspect professionnel, je tiens surtout à saluer la complicité que l'on a pu entretenir pendant ces trois ans. Pour tout cela, pour ces trois années hors du commun que j'ai passées à vos côtés, je vous dis un grand merci, et souhaite que l'avenir nous réserve encore beaucoup de contacts scientifiques et humains.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible non plus sans les différentes équipes du LPS et de SOLEIL, autant les scientifiques que les groupes supports et administratifs.

Pour commencer, au LPS, c'est évidemment vers David que se tournent mes premières pensées. Non seulement pendant la thèse, mais aussi pendant les stages des années précédentes, tu m'as transmis ta passion de la physique, de la belle physique, et m'a appris le métier de chercheur. Ta machine à réfléchir est toujours en marche, que ce soit au laboratoire, chez toi, dans le RER, à la cafétéria, au Cesfo, (et je suis sûr aussi dans tes rêves), tu as toujours en tête les mesures pour tenter de les comprendre. Enchaînant successivement calculs analytiques et programmation pour vérifier la validité de certains modèles, tu m'as aussi formé à un travail plus théorique mais indispensable également pour guider les expériences suivantes. Tout cela pour dire que ton acharnement a été un exemple pour moi et que tu m'as donné les clés pour pouvoir à la fois dépouiller, analyser, et interpréter des



expériences. Mais au-delà de nos rapports de travail, nos parcours personnels ont également été très proches, et cela a également permis une complicité très particulière poussant nos rapports au-delà des couloirs du travail. Il est donc difficile de seulement dire merci pour tout cela. Simplement exprimer la chance que j'ai eue de te rencontrer. Une autre personne qui, silencieusement, m'a beaucoup épaulé pendant ma thèse, est Stéphan Rouzière, que je tiens ici à remercier pour toute l'aide qu'il m'a fournie pour mener à bien les expériences sur les générateurs du laboratoire, mais aussi pour l'intérêt qu'il a porté dans mon travail, sûrement lié à sa grande expérience sur le bronze bleu (je fus particulièrement impressionné du fait que plusieurs années après sa thèse, il connaissait toujours les paramètres de maille du bronze bleu avec 4 décimales!) et pour sa participation à une expérience à Soleil avec nous. De même Gilles Guillier et Denis Petermann ont toujours été là pour nous venir en aide, pour la conception de pièces mécaniques, ou les différents problèmes électriques ou informatiques. Jean-Pierre Dalac, Brahim Kasmi, Mickael Pelloux, Sambath Saranga ont également contribué à m'aider dans mon travail à différentes occasions, et je les en remercie. Merci également à Claude Pasquier et Pascale Senzier pour m'avoir permis d'utiliser très fréquemment leur appareillage pour la préparation des échantillons en vue de réaliser des mesures de transport, et tout particulièrement à Pascale pour m'avoir appris à ne pas trembler lorsqu'on réalise un contact micrométrique! Merci à Nicolas Vernier de nous avoir permis d'utiliser son montage optique pour des mesures qui, malheureusement ne se sont pas avérées concluantes. Enfin merci à Natacha Kirova, Gilles Abramovici, Jean-Noël Fuchs, Pascal Lederer, Jean-Pierre Jamet, André Thiaville, Jean-Paul Pouget, Pascale Foury et Doru Constantin pour les discussions stimulantes que l'on a pu avoir au sujet des satellites secondaires du bronze bleu sous courant, des mesures de la réflexion magnétique du chrome ou du montage de cohérence. Je souhaite également remercier les personnels administratifs et du secrétariat, Sylvie Falcinelli, Sophie Tourlet, Marie-France Mariotto, Nadine Mehl, et Veronique Thieulard, pour toute l'aide que vous fournissez au quotidien. Au-delà de l'activité entrant dans le cadre du travail, j'ai pu rencontrer des personnes avec qui j'ai entretenu des activités extra-physiciennes. Merci au noyau dur de l'équipe de foot du LPS, Francois Pesty, Dominique Bazin, Eric Raspaud et David, d'avoir supporté mes tirs ratés au foot. Merci à Julien Cambedouzou, Mathieu Chorro, Mathias et David pour tous les matchs de tennis où vous m'avez éprouvé!

Du côté du synchrotron SOLEIL, c'est une ambiance chaleureuse que je tiens à saluer. Tout d'abord au sein de l'équipe CRISTAL, très certainement la plus chaleureuse du synchrotron! Je tiens donc à vous remercier tous en particulier : Sylvain, évidemment, qui m'as fait découvrir les moindres détails de la ligne, et pleins d'autres choses, je tiens aussi à te remercier pour la bonne humeur que tu entretiens et dans laquelle toute l'équipe de la ligne puise sa force. Merci pour tous ces moments que l'on a pu partager, sur la ligne, en essayant d'éradiquer la Bulle, de focaliser au mieux le faisceau, de le Mostabiliser, ou à côté de la ligne, parfois tout seuls à la cantine le samedi ou le dimanche soir. À force de travail nous sommes enfin venus à bout de la bestiole du 6 cercles, et avons réussi à lui tordre le cou, non sans laisser de traces! De la même manière que David, tu as su me guider vers la réflexion sur les expériences, et à approfondir mon travail, à toujours essayer d'aller plus loin en terme de modélisation, et j'ai appris énormément à ton contact. Pour tout cela, je te remercie très vivement. Erik pour toutes les discussions passionnantes que l'on a pu avoir, aussi bien sur des sujets de physique que des discussions de la vie quotidienne, pour

ta bonne humeur, ton sens d'analyse des problèmes que l'on peut rencontrer, ta réflexion qui semble ne jamais faire de pause, et pour ta rapidité au calcul mental ! Pierre pour ton dynamisme, ton aide précieuse dans la réalisation de mes expériences, aussi bien du point de vue de la cryogénie que du transport, et pour ta bonne humeur communicative, et ton sens de l'humour. Fabien, pour m'avoir toujours aidé aussi à satisfaire mes demandes pour le jour même, et pour ton efficacité dans ce que tu entreprends. Je savais que je pouvais toujours faire appel à toi en cas de pépin. Frédéric pour m'avoir initié à Python, et aidé aussi à chaque fois que j'étais coincé. Sans ton aide, l'analyse de mes données ne serait certainement pas achevée ! Merci aussi à toi pour ton dynamisme et ta manière d'entraîner tout le monde derrière toi dans tes projets. Enfin merci à El Eulmi et à Claire pour votre sympathie, toujours dans l'esprit de bonne humeur de CRISTAL ! Je tiens aussi à remercier particulièrement Andrea Somogyi, qui, plus que ma collègue de bureau, était également ma protectrice en cas de rapatriement vers un bureau paysagé ! Je te remercie aussi pour ta bonne humeur, ton soutien dans les moments un peu pénibles, et les discussions diverses que l'on a pu avoir. Ton acharnement au travail était un exemple pour moi. Merci aussi à Michèle Sauvage pour toute l'expérience que tu nous as fait partager sur les dislocations, et ta motivation à réaliser avec nous cette expérience, Mourad Idir pour nous avoir accueillis sur ta ligne, et pour les questions subtiles sur les montages de cohérence que tu as soulevées. Merci également à Alessandro Coati, Cristian Mocuta, Javier Perez, Solenn Reguer, Dominique Thiaudiere, Pascale Prigent avec qui les discussions ont été fréquentes et passionnantes. Comme au LPS, les équipes support ont joué un grand rôle dans le succès de la réalisation des expériences, avec souvent des problèmes à résoudre dans la minute ! Je pense notamment à Pierre Féret, Didier Dallé, Stéphanie Hustache, Kadda Medjoubi, Marc Louvet, Frédéric Blache, Vincent Hardion, Stéphane Le, Jean Coquet, Marc Bol, Bruno Cortes, Michel dot, Jocelyn Deboucher, Céline Maréchal et Stéphane Poirier. Merci aussi au personnel administratif pour le travail qu'ils font : Celicia Boudaud, Muriel Martin-Vacherot, Françoise Minaeian, ainsi que les secrétaires de la division expériences : Sandrine Vasseur et Véronique Schweitzer. Au-delà de mon travail de thèse, mon passage à SOLEIL a également été l'occasion de me défouler au tennis avec Erik, Michel Bessière, Jean-Paul Itié, Pierre Lagarde, Philippe Pierrot et Daniel Ragonet, qui m'ont fait découvrir le plaisir du jeu en double. Merci à vous tous !

Durant mes diverses expériences à l'extérieur du LPS et de SOLEIL, j'ai eu la chance de travailler avec plusieurs équipes de l'ESRF. La ligne ID20 reste pour moi particulière, dans la mesure où c'est sur cette ligne que j'ai participé à la première expérience en synchrotron, et sur laquelle je suis revenu plusieurs fois. Je tiens à remercier tout particulièrement les italiens de ID20 pour leur accueil et leur efficacité. Je remercie particulièrement Claudio. Tu étais un peu inquiet la première fois où tu nous as eus en local contact parce qu'on touchait à tout et qu'on ne remettait pas forcément les outils à leur place, mais au fil du temps, nous nous sommes recadrés et avons respecté les consignes. Je me souviendrai de ta gentillesse et de ta disponibilité à toute heure, mais également des discussions stimulantes de physique que l'on a pu avoir. Je remercie également Luigi et Andrea pour leur patience et leur aide lors de nos expériences compliquées ! D'autres expériences ont été menées sur ID10A, où l'on a reçu l'aide de Feferico Zontone. Enfin, une expérience a été faite sur BM02, et je remercie pour cela François Bézar. Enfin je remercie toute l'équipe de ID01 qui m'a accueilli en post-doc, avant que je ne soutienne ma thèse : merci à Till pour ces

quelques semaines passées ensembles, à Tobias, Dina, Thomas, Francesca, Hamid, Peter et Oier. De bons moments de nonafocalisation nous attendent !

Une personne qui a tenu un rôle particulier pendant cette thèse est Frédéric Livet. Je tiens à le remercier pour toutes les contributions qu'il a apportées dans la réflexion sur le travail présenté dans cette thèse. Ses travaux antérieurs sur la diffraction cohérente ont été une référence. Par ailleurs, les discussions que l'on a pu avoir m'ont toujours amené à m'interroger sur les concepts même de la technique, et à bien appréhender un montage optique pour en dégager des quantités pertinentes. Mais au-delà de l'aspect professionnel, je tiens à remercier Frédéric pour sa chaleur humaine et sa générosité naturelle. Merci Frédéric !

Je voudrais également saluer l'implication de trois grands personnages de la physique des composés quasi-1D. Tout d'abord, Pierre Monceau, qui connaît dans les moindres détails tous les travaux qui ont été réalisés sur ces composés, notamment  $\text{NbSe}_3$ , et qui, à toute heure du jour ou de la nuit, était capable de faire un montage de contacts micrométriques sur un échantillon extrêmement fragile lors d'une expérience synchrotron. Je tiens à le remercier pour l'influence qu'il a eue sur moi, et sur la quantité de choses que j'ai pu apprendre à son contact. Jean Dumas est la deuxième personne que je souhaiterais saluer ici. Il nous a aidé à réaliser des contacts sur de nombreux échantillons de bronze bleu, les a testés pour nous et a participé aux expériences réalisées à l'ESRF. Il m'a toujours accueilli avec patience dans son laboratoire, et m'a éclairé sur toutes les mesures en transport qui ont été réalisées sur le bronze bleu. Enfin, Jacques Marcus a réalisé la croissance de tous les composés de bronze bleu utilisés pendant ma thèse. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire pendant deux jours pour me montrer comment choisir, préparer et caractériser un échantillon de bronze bleu. Un grand merci à tous les trois !

Je tiens également à remercier des scientifiques que j'ai pu rencontrer dans d'autres laboratoires et qui m'ont tous apporté quelque chose dans mon travail : tout d'abord Brahim Dkhil et Pascale Gemeiner à l'école Centrale, qui m'ont enseigné des rudiments en matière de diffusion diffuse, de spectroscopie Raman, et mesure de coefficient diélectrique. Je les remercie surtout pour leur accueil très chaleureux dans leur laboratoire, et dans leur groupe, dans lequel les liens se tissent rapidement autour d'une tasse de café ! Je remercie également Guy Roland pour avoir réalisé une expérience sur le silicium et m'avoir éclairé sur les boucles de dislocations. Je remercie également Claire Colin pour avoir participé à une des nombreuses expériences 'bronze bleu', et dompté le cryostat orange. Ce fut l'expérience du genre la plus réussie, ayant donné les meilleurs résultats.

J'ai également eu la chance de pouvoir faire des enseignements durant ma thèse, et là encore, j'ai eu l'occasion de rencontrer des personnes très investies dans leur travail, dont le dynamisme communicatif a permis de réaliser des enseignements de qualité. Je souhaite donc ici remercier Cédric Koeniger, Marino Marsi, Bertrand Deloche, Fabrice Bert, Christian Ricoleau, Olivier Plantevin, et Julien Cambedouzou. Je souhaite également rendre hommage à la Mission Handicap de l'université Paris-Sud pour qui j'ai eu le plaisir de travailler, et qui font un énorme travail pour permettre aux personnes handicapées de pouvoir suivre leurs études de la meilleure manière possible.

Enfin, je tiens également à remercier tous les thésards du LPS et de SOLEIL, avec qui on se trouvait dans la même galère ! En tout premier lieu, mon quotidien au LPS et à SOLEIL a été partagé avec celui de Fanny. Elle a toujours été là pour partager les bons moments,

---

de joie, de réussite, comme les moins bons, d'interrogation, de découragement, de fatigue, et a toujours su protiguer de bons conseils pour pouvoir continuer la route de la thèse. Par ailleurs, c'était bien pratique d'être deux pour toujours avoir la monnaie pour le café ! Merci aussi pour nous avoir accompagnés à une expérience à l'ESRF, et m'avoir lu des articles passionnants de géographie ou je ne sais encore quelle particularité des manchots à crête pour me tenir éveillé ! Aussi, il paraît qu'après le passage de notre fine équipe, un clavier a dû être changé pour des raisons mystérieuses... Mais visiblement aucune enquête n'a été ouverte ! Merci aussi à Alvaro pour ta bonne humeur et les bons moments passés ensemble, autant en manip avec les différentes activités sportives auxquelles on s'est adonné : ballon rond, raquettes de plage etc., qu'en dehors du travail. Je souhaite également remercier, parmi la foule de thésards du LPS et de SOLEIL, ceux avec qui nous entretenions une plus grande complicité : Mathieu Chorro, Sylvain Bernu, Alexei Chepelianski, Francesca Chiodi, Émilie Leccia, Alessandro Nicolaou, Sascha Popouloh et Carole Chambon. À tous un grand merci !

Mais le chemin pour arriver à la thèse est long et rarement prévu depuis l'enfance. Les choix que j'ai pu faire dans mon parcours scolaire ont été guidés non seulement par mes décisions, mais aussi grâce à la rencontre de personnes formidables sur mon chemin, et je souhaitais les remercier ici.

Durant mes études secondaires, j'éprouvais la plus grande peine à réaliser jusqu'où je pourrais pousser mes études, et même dans quelle discipline je me spécialiserais. Inutile de préciser que ma conception de l'activité professionnelle que j'allais bien pouvoir exercer était encore moins précise. Avant tout, parce que tant que l'on n'a pas goûté aux études supérieures, il est bien difficile de savoir à quel point une discipline est développée. Mais également parce que la pluridisciplinarité inhérente aux premières années du cursus scolaire ne permettent que difficilement de faire un choix dans ses objectifs pour l'avenir. Je n'avais en effet aucune conscience de la limite du savoir dans les domaines de recherche. Le terme même de *recherche* n'évoquait pour moi que les images que les médias veulent bien nous montrer, à savoir celles d'une personne en blouse blanche, tenant une pipette à la main et remplissant une vingtaine de tubes à essais avant de les insérer dans une centrifugeuse, dans un but on ne peut plus flou. Ces interrogations m'ont poursuivi jusque très tard. Je peux maintenant dire, après avoir testé plusieurs possibilités, que j'ai procédé par élimination. Le premier aiguillage s'opère lorsqu'on choisit une filière scientifique plutôt que littéraire ou économique. Jusque là, le choix reste généralement aisé. Je passai donc mes études secondaires entre les mains de professeurs extrêmement compétents, comme Gilles Dolfo et Laurence Soubielle, pour n'évoquer que les enseignants de physique. Puis vient la question de l'après bac, et je fus poussé, sans réellement en faire un choix réfléchi, vers la prépa. Pendant ces deux années, qui ont été un calvaire pour moi tant elles ne correspondaient pas à ma manière de procéder et de réfléchir, j'ai vite compris que je n'étais pas fait pour l'ingénierie. Je suis tout de même allé jusqu'au bout de cette entreprise, car aussi peu encourageante que soit cette manière de procéder, les cours qui y sont dispensés permettent d'acquérir de manière solide les notions principales nécessaires à la poursuite des études. Je retiens en particulier non seulement la grande qualité de l'enseignement mais aussi l'ouverture d'esprit dont ont fait preuve M. Parize et M. Lembrez. Loin d'être reposantes en comparaison, les années fac' qui ont suivi m'ont permis d'apprécier des cours de physique fondamentale de haut niveau. Enfin, on approchait des limites de la connaissance dans les

disciplines qui m'intéressaient. C'est en licence que j'ai eu la chance d'assister au meilleur cours qui m'a été dispensé, celui de Physique Statistique de M. Boulet. *Je défie quiconque* de trouver cours plus captivant que celui-ci ! Puis, vint le choix de la spécialisation, et je me tournai vers la Matière Condensée qui était une discipline que j'affectionnais plus que les autres, grâce notamment aux cours dispensés par Michel Héritier et, pour la partie expérimentale, par Yves Garreau. C'est aussi cette année-là qu'un stage en laboratoire de recherche était exigé. Ne sachant toujours pas quelle serait mon orientation (à cette étape les choix principaux sont l'enseignement en secondaire ou la poursuite des études vers la recherche), je décidai de faire un stage pédagogique en lycée, suivi d'un stage de recherche. Je remercie à cette occasion Gilles Dolfo et Laurence Soubielle de m'avoir accueilli dans leur classe et permis de tester la pratique de l'enseignement. Celui-ci m'a alors paru peu rentable : énormément d'investissement personnel pour finalement peu de considération de la part des premiers intéressés - de futurs candidats au baccalauréat. Pour trouver un stage de recherche, je me lançai alors dans le porte-à-porte au LPS. Après plusieurs refus, je me trouvai face à David, qui me dit : 'J'ai dans mon armoire un échantillon de PMN, que je n'aurai jamais le temps d'étudier. Tu pourrais faire un stage pour étudier la transition ordre-désordre de ce composé'. Et c'est ainsi que l'aventure a débuté, et c'est à cette occasion que j'ai également travaillé avec Brahim et Pascale, et rencontré pour la première fois Sylvain, à qui nous avons expliqué nos mesures à la terrasse de la cafétéria. Ce stage m'a convaincu que je devais poursuivre dans la recherche, et je me suis alors inscrit en M2. Celui-ci a représenté une année très riche pour moi, tant du point de vue personnel que scientifique, et j'ai eu le plaisir de partager avec *le collègue* des moments de pure folie scientifique. J'en garde un souvenir exceptionnel. C'est notamment grâce aux cours de Michel Héritier, Sylvain Ravy, Bertrand Deloche, Marc Gabay, Benoît Douçot, Antoine Georges et Claude Pasquier, que mon intérêt pour la Matière Condensée a été décuplé. Enfin, dans la continuité du M2, la thèse s'est profilée, et la voilà maintenant achevée. Avec elle, je réalise un grand pas vers l'activité professionnelle que j'ai compris être celle pour laquelle je suis fait : la recherche.

Mais la thèse ne se vit pas qu'au laboratoire. Et j'ai eu la chance d'être toujours soutenu par mes proches. Dans les moments difficiles, les moments de joie ou de réussite, ils ont toujours été là à mes côtés, ne cessant de m'encourager dans mon travail. En premier lieu, je souhaite remercier Marion pour m'avoir toujours facilité les choses en me permettant de faire passer mon travail en premier à certaines occasions. Elle a toujours été attentive, s'est occupée toute seule des enfants moi lorsque je devais m'absenter pour des campagnes d'expériences de longue durée, ou alors pendant mes absences lors de conférences. Merci à toi, très sincèrement, il m'aurait été bien difficile de mener à bien ce travail sans ta présence. C'est également une bouffée d'oxygène que d'avoir d'autres préoccupations que le travail, et au final, cela est fortement bénéfique de tous les points de vue. Tu m'as transmis ton courage, ta détermination, et de ce point de vue tu as été un exemple pour moi. Je remercie également Zoé et Esteban, qui, du haut de leur quelques mois, m'ont permis de toujours tenir le cap. L'émerveillement de voir pousser un petit être jour après jour, apprenant tellement de choses en si peu de temps, est un stimulant hors pair. Je souhaite également sincèrement remercier mes parents pour m'avoir éduqué en me faisant comprendre la valeur du travail. Nul doute que sans leur soutien, tout ce travail n'aurait pas été possible. Dans les moments difficiles comme dans les moments de réussite ils ont toujours su trouver les

mots juste, exprimer leur fierté et leurs encouragements, et cela a été un véritable moteur pour moi. Ce n'est que lorsque l'on doit reproduire un schéma éducatif que l'on s'interroge réellement sur celui qui nous a été offert, et que l'on en reconnaît les bienfaits. Enfin merci à Magali, pour avoir toujours été attentive à tous mes états d'âmes, j'ai toujours apprécié tes conseils avisés, et je te remercie de toujours avoir été là quand j'en avais besoin. Je tiens aussi, dans la section famille, à remercier Maryse pour ses encouragements, et avoir une pensée pour Hermine, qui était fière de ses presque petits enfants.

Enfin, pour toutes les distractions qui ont jalonné la thèse, et plus généralement les études passées, je tiens à remercier mes amis les plus anciens : Xav, Biquet, Yako, Phie, François, Brice, Pierre, pour ces nombreuses années passées ensemble, depuis nos premières années en culotte courte, jusqu'aux premiers diplômes de grands ! Et pour tous les moments exceptionnels passés ensembles, *le collègue* Charly, Mat, Barbara, JP, Maud, Alex, Ben, Jessica, Pinailleurs, Caro, Claire, Mimi, Thibaut et Jemil. Je retiendrai toutes nos entreprises, les matchs de foot du dimanche, toujours à fond, les présentations power-point Corbières, les soirées détente, les excursions chez Jacky, ou encore la grande entreprise de l'école EIP. Merci à tous !



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Index des notations</b>	<b>xv</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I De la théorie aux réalisations expérimentales</b>	<b>5</b>
<b>1 La cohérence des rayons X : notions importantes et caractéristiques de la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL</b>	<b>7</b>
1.1 Les caractéristiques d'un faisceau cohérent . . . . .	8
1.1.1 Cohérence spatiale et cohérence temporelle . . . . .	8
1.1.2 La diffraction : un processus cohérent par essence . . . . .	12
1.1.3 Les régimes de Fresnel et de Fraunhofer : rôle des fentes échantillon .	12
1.1.4 Degré de cohérence . . . . .	13
1.2 Un montage expérimental typique : la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL	15
1.2.1 CRISTAL : une ligne de lumière dédiée à la diffraction X au sein de SOLEIL . . . . .	15
1.2.2 La cohérence sur la ligne CRISTAL . . . . .	17
1.3 Une illustration : passage du régime de Fresnel au régime de Fraunhofer . .	29
1.3.1 Plusieurs manières de réaliser la mesure . . . . .	31
1.3.2 Résultat des mesures et comparaison avec le calcul théorique . . . .	33
<b>2 Zoologie des défauts en physique de la matière condensée</b>	<b>41</b>
2.1 Classification des défauts par dimensionalité . . . . .	42
2.1.1 Défauts 0D . . . . .	42
2.1.2 Défauts 1D . . . . .	43
2.1.3 Défauts 2D . . . . .	47
2.1.4 Défauts 3D . . . . .	48
2.2 Pourquoi et comment les 'voit'-on avec un faisceau cohérent de rayons X ? .	48
2.3 Signature d'un défaut de phase de $\pi$ sous faisceau X cohérent . . . . .	53
2.3.1 Cas général . . . . .	53
2.3.2 Cas des dislocations . . . . .	55



2.4	Un composé parfait ... plein de défauts isolés ! Boucles de dislocations dans le Silicium . . . . .	61
2.4.1	Silicium et boucles de dislocation : présentation . . . . .	61
2.4.2	Le silicium et ses boucles à la lumière des rayons X cohérents : premier contact . . . . .	63
2.4.3	Effet de la présence de boucles de dislocation sur le profil de diffraction cohérente . . . . .	71
2.4.4	Cartographie d'une ligne de dislocation . . . . .	75
2.4.5	La cohérence couplée à la topographie . . . . .	76
<b>3</b>	<b>Les Ondes de Densité : théories 1D ... pour composés 3D</b>	<b>85</b>
3.1	Formation des Ondes de Densité de Charge - mécanisme de Peierls . . . . .	86
3.2	Glissement des Ondes de Densité de Charge incommensurables . . . . .	94
3.3	Les composés à Onde de Densité de Charge étudiés . . . . .	96
3.3.1	Le Bronze Bleu de Molybdène $K_{0.3}MoO_3$ . . . . .	97
3.3.2	Le composé $NbSe_3$ . . . . .	100
3.4	Ondes de densité de spin . . . . .	102
3.4.1	Critère d'instabilité magnétique et ondes de densité de spin sinusoïdales	102
3.4.2	Points communs et différences entre les ondes de densité de spin et les ondes de densité de charge . . . . .	104
3.5	Onde de densité de spin et onde de densité de charge dans le chrome pur monocristallin : des modulations non conventionnelles . . . . .	105
<b>II</b>	<b>Des résultats expérimentaux aux modèles envisagés</b>	<b>111</b>
<b>4</b>	<b>Le Chrome : organisation et défauts des ondes de densité de charge et de spin</b>	<b>113</b>
4.1	Une dislocation magnétique détectée en volume par diffraction cohérente des rayons X . . . . .	114
4.1.1	Une expérience combinant diffraction cohérente et diffusion magnétique non résonante . . . . .	114
4.1.2	Mesures sur la réflexion magnétique . . . . .	120
4.1.3	Interprétation en terme de phase . . . . .	123
4.1.4	Des constantes de raideur magnétiques anisotropes . . . . .	126
4.2	Réseau, Onde de Densité de Charge et Onde de Densité de Spin : trois réseaux organisés différemment . . . . .	128
4.2.1	Plusieurs configurations expérimentales . . . . .	130
4.2.2	Remise en cause des liens entre ODC et ODS dans le chrome . . . . .	138
<b>5</b>	<b>Le Bronze Bleu et <math>NbSe_3</math> : comportement des Ondes de Densité de Charge sous courant</b>	<b>143</b>
5.1	Préparation des composés en vue d'expériences de diffraction de rayons X sous champ électrique . . . . .	144
5.1.1	Préparation du bronze bleu . . . . .	144
5.1.2	Préparation de $NbSe_3$ . . . . .	147

---

5.1.3	Des expériences délicates pour de nombreuses raisons . . . . .	147
5.2	Défauts et déformations de l'ODC en régime statique et sous courant . . . . .	150
5.2.1	Des défauts de la structure électronique . . . . .	150
5.2.2	Évolution des défauts en fonction du courant . . . . .	152
5.3	Un ordre à longue distance engendré par le glissement . . . . .	155
5.4	À la recherche d'un modèle ... phase ou/et amplitude? . . . . .	159
5.4.1	Mode de phason . . . . .	159
5.4.2	Modèle de bandes - Analogie avec les supraconducteurs de type II . . . . .	161
5.4.3	Un modèle naturel pour les ODC : le modèle de phase . . . . .	164
5.5	Cas de NbSe <sub>3</sub> : points communs et différences avec le Bronze Bleu . . . . .	175
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>179</b>
	<b>Références</b>	<b>191</b>
	<b>Annexes</b>	<b>192</b>
	<b>A. Calcul de l'angle azimuthal pour être en diffraction simultanée de l'ODS et de l'ODC du chrome</b>	<b>193</b>
	<b>B. Influence de la parité de la phase d'une ODC sur le profil de diffraction</b>	<b>197</b>



# Index des notations

$\xi_L$	Longueur de cohérence longitudinale
$\xi_T$	Longueur de cohérence transverse
$\xi_{T0}$	Longueur de cohérence transverse initiale
$\xi_{T_h}$	Longueur de cohérence transverse horizontale
$\xi_{T_v}$	Longueur de cohérence transverse verticale
$\lambda$	Longueur d'onde du faisceau
$R$	Distance source secondaire - fentes échantillon
$S$	Taille de la source (réelle ou secondaire)
$d$	distance entre deux objets (y compris périodicité des réseaux)
$\Delta\lambda$	Largeur spectrale
$\Delta$	Différence de marche entre deux faisceaux
$\mu$	Coefficient d'absorption linéique
$\theta$	Angle de Bragg
$a$	ouverture des fentes de cohérence
$d_{FF}$	Distance de séparation entre régimes de Fresnel et régimes de Fraunhofer
$\beta$	Degré de cohérence d'un faisceau
$\sigma$	Taille du faisceau
$\phi_1, \phi_2$	Taille de fentes
$D$	Distance fentes de cohérence - détecteur
$z, z_1, z_2$	Variable de la fonction degré de cohérence $\beta(z)$
$(x, y, z)$	Repère du laboratoire
$C$	Contraste de frange
$I_{max}, I_{min}$	Maximum et minimum local d'intensité
$\alpha_h$	Diamètre angulaire horizontal
F2	Fentes source sur la ligne CRISTAL de SOLEIL
F5	Fentes échantillon sur la ligne CRISTAL de SOLEIL
$T(x, y)$	Fonction porte décrivant la fonction de transfert d'une fente
$\vec{q}$	Vecteur de diffusion
$q_x, q_y, q_z$	Composantes du vecteur de diffusion
$\vec{r}$	Vecteur position
$A(\vec{q})$	Amplitude diffusée au vecteur de diffusion $\vec{q}$
$I(\vec{q})$	Intensité diffusée au vecteur de diffusion $\vec{q}$
$p$	Taille d'un pixel de la caméra CCD
$t$	Angle entre les lèvres des fentes décalées
$d_i$	Distance de séparation de lèvres de fentes décalées

$y_d$	Coordonnée de position sur le détecteur
$x_f, y_f$	Coordonnée de position sur la fente
$\mathcal{L}$	Fonction lorentzienne
$p_l$	Puissance de la lorentzienne
$l_l$	Largeur de la lorentzienne
$\Sigma, \Sigma'$	Plans de coupes dans le processus de Volterra
$L_v$	Ligne de dislocation
$\vec{b}$	Vecteur de Burgers d'une dislocation
$\mathcal{C}$	Contour fermé
$R(x, y, z)$	Fonction modélisant un réseau atomique
$u_{i,j,k}$	Vecteur déplacement d'un atome au noeud (i,j,k) d'un réseau
$\varphi(x, y, z)$	Phase d'une modulation dépendant des coordonnées d'espace
$(x_0, y_0)$	Position de la ligne de dislocation dans un volume
$K_x, K_y, K_z$	Constantes de raideur d'une modulation dans les direction $x, y$ et $z$
$\rho(\vec{r})$	Densité électronique
$\vec{\rho}_t$	Vecteur de translation d'une maille $s$ à une maille $s'$
$f_s$	Facteur de diffusion atomique d'une maille $s$
$\delta\vec{R}_s$	Vecteur déplacement du 1 <sup>er</sup> atome de la maille $s$ par rapport à sa position sans défaut
$\Delta Q$	Largeur d'un pic dans l'espace réciproque
$l_d$	Taille de domaines déphasés
$M$	Longueur de pénétration
$L$	Dimension d'un cristal
$\Delta\chi$	Variation angulaire suivant l'angle $\chi$ du diffractomètre 6C de la ligne CRISTAL
$\theta_{max}$	Angle de Bragg réel
$T_x, T_y, T_z$	Translations disponibles sur le diffractomètre 6C de la ligne CRISTAL
$\Phi(\vec{r})$	Potentiel dépendant des coordonnées d'espace
$\rho^{ind}(\vec{r})$	Charge induite dépendant des coordonnées d'espace
$\rho^{ind}(\vec{q})$	Composante de Fourier $\vec{q}$ de $\rho^{ind}(\vec{r})$
$\chi(\vec{q})$	Polarisabilité
$f_k$	Fonction de Fermi en $\vec{k}$
$\varepsilon_k$	Énergie de Fermi en $\vec{k}$
$k_F$	Vecteur d'onde de Fermi
$n(\varepsilon_F)$	Densité d'états à l'énergie de Fermi
$a_{k\sigma}^\dagger, a_{k\sigma}$	Opérateurs de création et d'annihilation d'un électron dans l'état $k$ et de spin $\sigma$
$b_q^\dagger, b_q$	Opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon de vecteur d'onde $q$ et d'énergie $\omega_q$
$\omega_q$	Énergie d'un phonon de vecteur d'onde $q$
$g$	Constante de couplage électron-phonon
$\varepsilon_k$	Transformée de Fourier de l'intégrale de transfert $t_{ij}$ entre 2 sites $i$ et $j$
$E_k$	Énergie des électrons dans l'état $k$
$v_F$	Vitesse de Fermi
$\Delta$	Gap
$E_{elec}$	Énergie du système électronique
$\Delta E_{elas}$	Coût d'énergie élastique
$T_P$	Température de transition de Peierls

---

$T_P^{MF}$	Température de transition de Peierls prévue par les calculs de champ moyen
$\tau$	Temps caractéristique associé à un frottement fluide
$m^*$	Masse effective d'une ODC
$\kappa$	Constante associée à la force du couplage de l'ODC aux impuretés
$E$	Champ électrique
$j_{CDW}$	Courant transporté par l'ODC
$E_c$	Courant critique de glissement
$\lambda_{CDW}$	Longueur d'onde de l'ODC
$v$	Vitesse de l'ODC
$F$	Fréquence de la composante étroite de bruit de courant
$\vec{q}_R$	Vecteur d'onde réduit de l'ODC du bronze bleu
$\vec{q}_c$	Vecteur d'onde de l'ODC du bronze bleu
$T_{P1}, T_{P2}$	Température de transition de Peierls des chaînes III et I dans NbSe <sub>3</sub>
$\vec{q}_1, \vec{q}_2$	Vecteur d'onde des ODC des chaînes III et I dans NbSe <sub>3</sub>
$a, b, c, \beta$	Paramètres d'une maille monoclinique
$U$	Énergie d'échange entre électrons
$T_c$	Température de transition
$m^z(\vec{r})$	Composante $z$ de l'aimantation
$\Phi'$	Phase constante d'une modulation
$\vec{Q}$	Fondamentale de la modulation incommensurable du chrome
$T_N$	Température de Néel
$T_{SF}$	Température de renversement des spins dans le chrome
$\mu(\vec{r})$	Modulation magnétique
$\mu_M$	Amplitude d'une modulation magnétique
$\vec{q}_s$	Vecteur d'onde $(0, 0, 1 - \delta)$ dans le chrome
$\delta$	Écart à la commensurabilité dans le chrome
$\vec{q}_a$	Modulation antiferromagnétique dans le chrome
$\varphi_s(\vec{r})$	Phase de l'ODS dépendant du temps
$\Delta q$	Résolution atteinte par le montage expérimental
$M(\theta)$	Matrice de diffusion magnétique non-résonante
$S_x, S_y, S_z$	Composantes de spin suivant $x, y$ et $z$
$L_x, L_y, L_z$	Composantes du moment orbital suivant $x, y$ et $z$
Delta, Gamma	Angles détecteur sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL
$\Phi$	Angle azimutal
$\vec{t}^*$	Direction de l'espace réciproque que suit la direction horizontale de la caméra CCD
$I^+, I^-, V^+, V^-$	Contacts de courant et tension dans un montage en 4 points
$i, \delta i$	Courants circulant dans un circuit
$\xi$	Périodicité micrométrique de l'ordre apparaissant dans le bronze bleu sous courant
$\delta q_1, \delta q_2$	Position des satellites secondaires suivant $\vec{b}^*$ par rapport au satellite ODC
$H_{el}$	Partie électronique de l'Hamiltonien
$H_{res}$	Terme du Hamiltonien décrivant le potentiel périodique crée par le réseau
$V$	Amplitude du potentiel périodique crée par le réseau
$p$	Rapport de commensurabilité dans la théorie des discommensurations
$l_0$	Taille d'un saut de phase



# Introduction

LA démarche scientifique est un processus complexe. Elle s'est forgée au cours des siècles, par observation du monde qui nous entoure. Elle s'est constituée par l'incessant besoin de répondre à la question : *Pourquoi ?* Pourquoi tel phénomène se produit-il ? La première démarche a consisté à relier des grandeurs observées. Par exemple, la vitesse d'un objet est reliée à la fois à la distance parcourue et au temps mis pour la parcourir. Par ailleurs, des outils mathématiques ont été nécessaires pour décrire de manière plus précise ces grandeurs. En reprenant le même exemple, une précision est apportée si on affirme que la vitesse est proportionnelle à la distance parcourue en un temps donné. Puis, ces essais de théoriser les phénomènes naturels ont dû être confrontés à l'expérience. Tant que la formulation mathématique élaborée est en accord avec l'observation, alors on considère que la théorie est valide. Mais dès qu'une expérience vient mettre en défaut une théorie, alors celle-ci doit être reconsidérée. La démarche scientifique est donc une succession d'observations, d'élaboration de théories, et de confrontation à l'expérience. C'est ce roulement incessant entre la mesure de phénomènes, et leur description mathématique formelle qui nous permet, jour après jour, de mieux comprendre le monde qui nous entoure, et d'en prédire les manifestations. L'avancée de la recherche est également appuyée par l'essor de nouvelles technologies, de nouvelles techniques, qui permettent de mettre en lumière des phénomènes jusqu'alors imperceptibles, et pousser jusque dans leur moindre retranchement les théories échaffaudées.

Chaque chercheur prend part à ce cercle productif où expériences et théories se succèdent. C'est pourquoi, dans ce mémoire de thèse, j'ai souhaité faire transparaître cette démarche scientifique, où deux manières de procéder sont possibles. La première possibilité est de partir de considérations théoriques, et de les vérifier expérimentalement. La deuxième se produit lorsque des expériences mettent en lumière des comportements inattendus, et l'élaboration d'une théorie est alors nécessaire pour les expliquer. Ce mémoire est ainsi divisé en deux parties, suivant cette logique. Dans la première partie, chaque chapitre débute par un constat d'une certaine quantité de connaissances théoriques, et un travail expérimental s'appuyant sur ces considérations est proposé. Dans la deuxième partie du manuscrit, les chapitres présentent des mesures qui soulèvent un certain nombre de questions car elles ne correspondent pas toujours aux comportements attendus, et demandent de trouver une théorie permettant de décrire le phénomène responsable des observations.

La première partie est divisée en trois chapitres.

Le premier donne les ingrédients essentiels à la compréhension de la technique de diffraction cohérente des rayons X. Cette technique est en effet au coeur du travail présenté, et servira de fil rouge tout au long du manuscrit. Grâce à elle, nous avons pu revisiter des



systèmes largement étudiés par d'autres techniques avec un regard nouveau. Si les propriétés de cohérence des faisceaux de lumière visible sont connues et utilisées depuis plusieurs décennies, la diffraction cohérente des rayons X est une technique relativement récente, la première publication en illustrant l'utilisation datant de 1991. Elle a été rendue possible grâce à l'essor des sources de lumière de 3<sup>e</sup> génération, qui produisent des faisceaux de rayons X très brillants, et des technologies de précision pour les optiques X. Le formalisme décrivant les faisceaux de rayons X cohérents est décrit, puis des expériences réalisées au synchrotron SOLEIL s'appuient sur la théorie pour caractériser les degrés de cohérence obtenus dans différentes configurations expérimentales. La manière de procéder pour cette caractérisation est de comparer le contraste de frange mesuré par diffraction de fentes, à la valeur théorique du degré de cohérence total calculé d'après le montage optique utilisé. Nous verrons que les degrés de cohérence obtenus à cette occasion approchent ceux des faisceaux totalement cohérents.

Le deuxième chapitre propose une étude de défauts topologiques, qui présentent une réelle signature lorsqu'ils sont observés par diffraction cohérente des rayons X. Bien que les défauts topologiques soient connus depuis très longtemps, leur structure exacte comporte toujours une grande part de mystère, notamment à l'échelle atomique, dans des régions profondes de l'échantillon. Les techniques de microscopie, de topographie ou de diffraction couramment utilisées pour les étudier ne permettent pas d'avoir accès à des informations à la fois locales et volumiques. Nous verrons que la diffraction cohérente des rayons X est une technique qui va un peu plus loin que les autres techniques pour combiner ces deux aspects. Après avoir fait un tour des principales caractéristiques des défauts topologiques, des expériences sur les boucles de dislocation dans le Silicium sont présentées. L'originalité de cette expérience repose sur la combinaison de deux techniques permettant d'atteindre deux échelles de taille bien différentes, ce qui les rend complémentaires : la diffraction cohérente des rayons X et la topographie X.

Enfin, le troisième chapitre est une introduction à toutes les mesures qui seront présentées dans la deuxième partie, sur des composés ayant une physique complètement différente, mais qui est extrêmement riche ce qui la rend passionnante : celle des systèmes à électrons corrélés. Nous nous sommes limités dans cette étude aux systèmes présentant des états Onde de Densité de Charge (ODC) et Onde de Densité de Spin (ODS). Massivement étudiés par le passé de par leur propriétés de transport incroyables, ces composés ont peu à peu été délaissés au profit des supraconducteurs, dont les propriétés de transport sont non seulement passionnantes mais aussi d'un grand intérêt applicatif. Un regain d'intérêt est tout de même apparu ces dernières années, avec l'essor de nouvelles techniques, par exemple pompe-sonde ultra rapide, et amènent des informations nouvelles. C'est également notre cas, puisque nous verrons dans la deuxième partie que nos études en diffraction cohérente et haute résolution ont permis de mettre en évidence un phénomène jusqu'alors inconnu. Dans ce chapitre, le formalisme décrivant les états ODC et ODS est présenté ainsi que les échantillons utilisés.

Deux chapitres composent la deuxième partie, qui est consacrée aux résultats obtenus par diffraction cohérente des rayons X sur les systèmes à Ondes de Densité, et aux théories élaborées pour rendre compte de ces mesures.

Le premier chapitre de cette deuxième partie se concentre sur les études menées sur le chrome pur monocristallin, et à ses ODS et ODC. Le chrome est un composé extrême-

ment intéressant par la richesse de la physique qu'il présente. Qui imaginerait en voyant un morceau de chrome pur monocristallin à température ambiante, qu'une modulation magnétique incommensurable s'y développe, et que cette modulation présente des harmoniques jusqu'à des ordres élevés ? Nous verrons dans un premier temps que cette modulation peut présenter des défauts topologiques qui lui sont propres, et que leur détection nous permet de dégager une certaine quantité d'informations physiques sur la modulation comme ses constantes de raideur. Par ailleurs, l'étude comparée de la fondamentale de la modulation et de ses harmoniques est hautement instructive, notamment pour essayer de clarifier le mécanisme de formation de ces dernières. Nous verrons que nos études poussent les descriptions des ODS et ODC dans leur retranchement, et nous serons amenés à nous questionner sur la véritable description de ces systèmes.

Enfin, le dernier chapitre est consacré aux mesures obtenues sur les composés à ODC  $K_{0.3}MoO_3$  et  $NbSe_3$ . Ces systèmes ont été étudiés dans leur régime de glissement, pendant lequel plusieurs phases apparaissent. Tout d'abord, les déformations des ODC sous courant sont mises en évidence à travers le satellite associé à la modulation observé en diffraction, qui présente du speckle lorsque l'onde est déformée à bas courant. Puis à plus fort courant, nous avons pu mettre en lumière un ordre à très grande distance que notre montage haute résolution permet de détecter. L'étude de l'évolution de ce nouvel ordre est présentée, et plusieurs modèles sont envisagés pour tenter de le décrire : un modèle dynamique, un modèle d'amplitude, et un modèle de phase. En particulier, une théorie de type réseau de soliton est proposée, et poussée plus avant. Nous verrons cependant que de nombreux efforts sont encore nécessaires tant du point de vue théorique qu'expérimental pour bien comprendre ce phénomène nouveau.



Première partie

De la théorie aux réalisations  
expérimentales



# Chapitre 1

## La cohérence des rayons X : notions importantes et caractéristiques de la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL

### Sommaire

---

<b>1.1 Les caractéristiques d'un faisceau cohérent</b> . . . . .	<b>8</b>
1.1.1 Cohérence spatiale et cohérence temporelle . . . . .	8
1.1.2 La diffraction : un processus cohérent par essence . . . . .	12
1.1.3 Les régimes de Fresnel et de Fraunhofer : rôle des fentes échantillon	12
1.1.4 Degré de cohérence . . . . .	13
<b>1.2 Un montage expérimental typique : la ligne CRISTAL du syn-</b>	
<b>chrotron SOLEIL</b> . . . . .	<b>15</b>
1.2.1 CRISTAL : une ligne de lumière dédiée à la diffraction X au sein	
de SOLEIL . . . . .	15
1.2.2 La cohérence sur la ligne CRISTAL . . . . .	17
<b>1.3 Une illustration : passage du régime de Fresnel au régime de</b>	
<b>Fraunhofer</b> . . . . .	<b>29</b>
1.3.1 Plusieurs manières de réaliser la mesure . . . . .	31
1.3.2 Résultat des mesures et comparaison avec le calcul théorique . .	33

---

La diffraction cohérente des rayons X est la technique centrale utilisée pour la plupart des expériences présentées dans les chapitres suivants. Les principaux concepts de la diffraction cohérente des rayons X sont donc exposés dans ce chapitre, ainsi qu'une illustration expérimentale d'un montage typique sur une ligne de lumière d'une source synchrotron.

## 1.1 Les caractéristiques d'un faisceau cohérent

Dans les expériences de diffraction de rayons X "classiques", les faisceaux générés ne permettent pas d'observer des phénomènes d'interférences par des faisceaux issus d'objets séparés par des distances micrométriques, parce qu'ils ne possèdent pas un degré de cohérence suffisant. Il est pourtant possible de générer des faisceaux permettant d'observer ce type d'interférences. Ce chapitre propose de donner les principales caractéristiques d'un faisceau dit 'cohérent', et d'expliquer de quelle manière on peut l'obtenir [1].

La notion de cohérence est à nuancer pour deux raisons. La première est liée au fait qu'il faut distinguer deux propriétés de cohérence pour un faisceau donné : la cohérence spatiale, et la cohérence temporelle [2]. La deuxième est que le processus même de diffraction est un processus cohérent, qu'il est possible de réaliser avec des générateurs de laboratoire, qui ne sont pas considérés comme des sources cohérentes. Une bonne définition du terme 'cohérent' doit donc être donnée pour avoir un sens.

### 1.1.1 Cohérence spatiale et cohérence temporelle

#### Cohérence temporelle

La longueur de cohérence temporelle (ou longitudinale) est reliée à la largeur spectrale du rayonnement utilisé. En pratique, les faisceaux produits ne sont jamais parfaitement monochromatiques, mais ont une certaine largeur spectrale  $\Delta\lambda$ . La longueur de cohérence temporelle représente la distance sur laquelle deux faisceaux émis à des longueurs d'onde séparées de  $\Delta\lambda$  sont déphasés de moins de  $\pi$ . Si deux faisceaux ayant une longueur d'onde qui diffère de  $\Delta\lambda$  partent en phase à une certaine position, ils vont se déphaser progressivement avec la distance et se retrouver à nouveau en phase au bout d'une distance  $2\xi_L$ , définie comme le double de la longueur de cohérence longitudinale  $\xi_L$  (voir figure 1.1).

La figure 1.1 permet de dégager de propriétés géométriques évidentes l'expression de la longueur de cohérence longitudinale en fonction de la longueur d'onde moyenne  $\lambda$  et de la largeur spectrale  $\Delta\lambda$  :

$$2\xi_L = n\lambda \quad (1.1)$$

$$n\lambda = (n-1)(\lambda + \Delta\lambda) \implies \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n-1 \approx n \quad (n \approx 10^4 \gg 1) \quad (1.2)$$

$$\xi_L = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda} \quad (1.3)$$

La première constatation est que la longueur de cohérence longitudinale est d'autant plus grande que  $\lambda$  est grand. De même, plus la largeur spectrale est faible, plus  $\xi_L$  est grande. En pratique, dans les montages utilisés en synchrotron, les monochromateurs ont

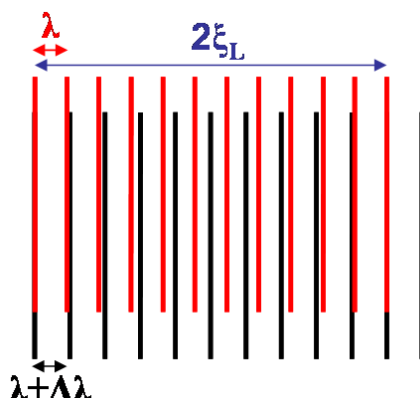


FIGURE 1.1 – Représentation de la longueur de cohérence longitudinale.

des largeurs spectrales de l'ordre de  $\Delta\lambda/\lambda = \Delta E/E \approx 10^{-4}$ , pour un cristal monochromateur Si(111) à 8 keV [3]. Cette valeur est fixée par l'énergie du rayonnement et par la largeur de la raie de Bragg utilisée par le monochromateur. Si on veut rendre cette valeur plus petite, il faut utiliser des raies de Bragg ayant un grand vecteur de diffusion. Par exemple, les lignes de diffusion inélastique des rayons X utilisent des réflexions de Bragg (11,11,11) du Silicium pour avoir une résolution en énergie de l'ordre du meV. Lorsqu'on utilise la raie (111) du Silicium, la résolution est plutôt de l'ordre de l'eV. La longueur de cohérence longitudinale permet de faire interférer des objets séparés de moins de  $\xi_L$  dans la direction de propagation du faisceau. C'est donc une grandeur à comparer à la différence de marche  $\Delta = 2\mu^{-1}\sin^2\theta$ , où  $\mu^{-1}$  est la longueur de pénétration du faisceau et  $\theta$  l'angle de Bragg, entre deux faisceaux qui diffractent dans un échantillon en condition de diffraction (cf figure 1.2).

Il est intéressant de faire la comparaison avec les lasers visibles comme un laser He-Ne. Ces derniers ont des  $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-7}$ , c'est-à-dire des largeurs spectrales 1000 fois plus petites que celles auxquelles nous avons accès dans nos expériences en diffraction des rayons X. Malheureusement, il est impossible d'augmenter la longueur de cohérence longitudinale de manière importante, puisqu'en général une raie fixe du cristal monochromateur est utilisée. Par ailleurs, la longueur d'onde permet de faire varier  $\xi_L$  mais celle-ci est généralement fixée par d'autres contraintes, liées à l'échantillon étudié, et au phénomène que l'on souhaite observer. On ne peut donc pas atteindre, dans les conditions où nous réalisons nos expériences, des longueurs de cohérence longitudinale aussi grandes que celles que possèdent les lasers visibles.

Un montage typique utilisé en lumière visible pour faire des interférences liées à la longueur de cohérence longitudinale est le montage de Michelson.

### Cohérence spatiale

La seconde longueur à prendre en compte dans un montage de rayons X cohérents, est appelée longueur de cohérence spatiale (ou transverse), notée  $\xi_T$  et est reliée à la géométrie du montage optique utilisé. Théoriquement, si les sources étaient parfaitement



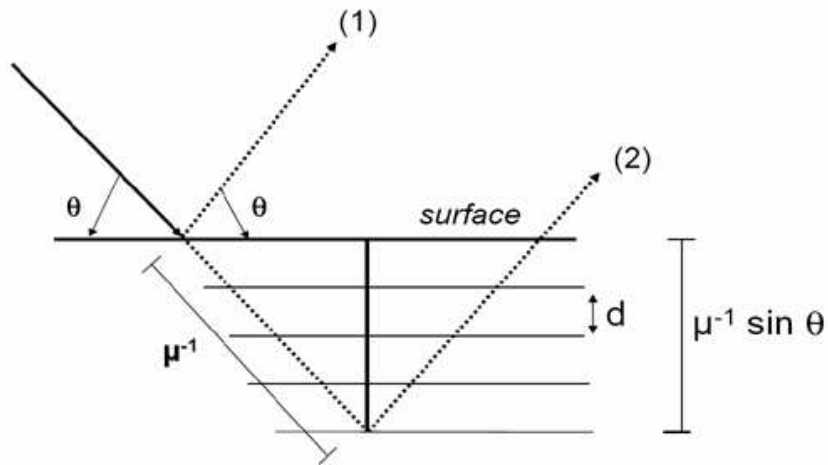


FIGURE 1.2 – Différence de marche entre deux faisceaux diffractés par un échantillon en condition de Bragg dans une géométrie symétrique. Deux domaines distants de  $d$  dans la direction de propagation du faisceau ne vont pouvoir interférer que si  $d < \xi_L$

ponctuelles, cette longueur  $\xi_T$  serait infinie. Mais en pratique, les sources ont toujours une extension non nulle. De ce fait, deux faisceaux issus de deux points différents de la source ne vont pas suivre le même trajet pour arriver jusqu'à un certain point d'observation. Si on considère que ces faisceaux sont des ondes planes, les fronts d'onde des deux faisceaux ne vont être séparés d'une phase inférieure à  $2\pi$  que sur une distance finie  $2\xi_T$  dans la direction transverse, ce qui donne une définition à  $\xi_T$ . La figure 1.3 illustre cette notion.

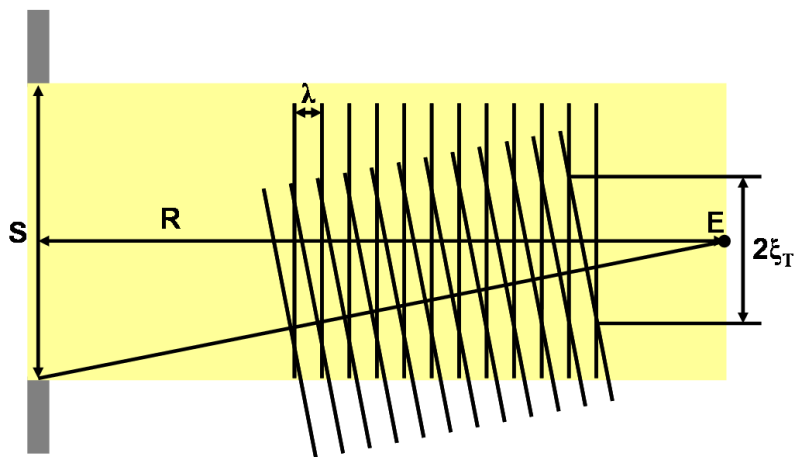


FIGURE 1.3 – Représentation de la longueur de cohérence transverse.  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau,  $S$  la taille de la source, et  $E$  la position d'observation située à une distance  $R$  de la source.

Si on considère une source complètement incohérente de taille  $S$ , générant un faisceau

de longueur d'onde  $\lambda$ , la valeur de  $\xi_T$  calculée en un point d'observation situé à une distance  $R$  de la source vaut :

$$\xi_T = \frac{\lambda R}{S} \quad (1.4)$$

L'équation 1.4 représente la longueur transverse sur laquelle deux faisceaux provenant de deux points distants de  $S$  sont déphasés de moins de  $\lambda/2$ . Cette équation fait intervenir le diamètre angulaire de la source considéré au point d'observation  $S/R$  et montre que  $\xi_T \rightarrow \infty$  si  $S = 0$  (source ponctuelle) ou  $R \rightarrow \infty$ . Par ailleurs, il est important de noter que  $\xi_T$  est proportionnelle à  $\lambda$  : les longueurs de cohérence transverse sont d'autant plus grandes que l'on travaille à basse énergie. Dans le domaine des rayons X utilisés pour la diffraction,  $\lambda$  est environ 1000 fois plus faible que les longueurs d'onde de la lumière visible. On s'attend donc à ce que  $\xi_T$  soit également au moins 1000 fois plus faible que les longueurs de cohérence typiques de lasers visibles. Un laser He-Ne a par exemple une longueur de cohérence transverse de l'ordre de  $500 \mu\text{m}$ . Le seul effet de la longueur d'onde limiterait la longueur de cohérence transverse à  $500 \text{ nm}$  si le diamètre angulaire était comparable à celui d'un laser visible. Comme les longueurs d'onde sont fixées, la seule manière de gagner en cohérence transverse dans le cas des rayons X est donc d'avoir un diamètre angulaire de source très petit du point de vue de l'échantillon. Pour cela, il faut que la distance source-échantillon soit très grande devant la taille de la source, de manière à ce que le rapport  $S/R$  soit bien inférieure à ceux de lasers visibles ( $\approx 1\text{-}2 \text{ mrad}$  pour un laser He-Ne). Ainsi, dans les montages de cohérence X typiques, les diamètres angulaires des sources vus par les échantillons sont plutôt d'une dizaine de microradians et on atteint des longueurs de cohérence transverses de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$  à  $6 \text{ keV}$ .

Dans les expériences de diffraction des rayons X, la longueur de cohérence transverse représente la distance de séparation maximale entre deux objets dont les faisceaux diffractés vont pouvoir interférer et produire une figure de diffraction ayant un contraste non nul (voir figure 1.4).

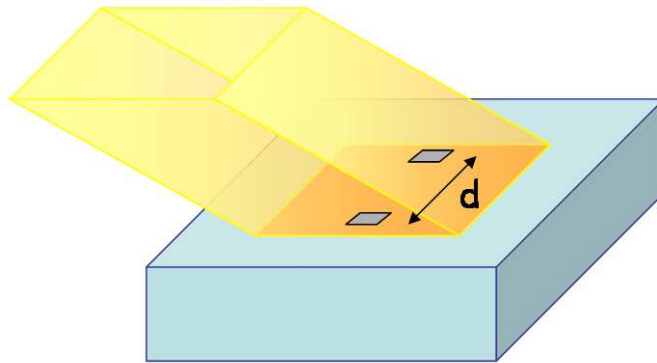


FIGURE 1.4 – Les faisceaux issus de deux objets séparés d'une distance  $d$  dans la direction transverse dans l'échantillon ne vont pouvoir interférer que si  $d < \xi_T$ .

De manière similaire, une fente ne va pouvoir diffracter que si son ouverture est plus petite que  $\xi_T$ .

Une expérience typique pour voir des interférences dues à la cohérence transverse est l'expérience des trous d'Young en lumière visible. En rayons X, on utilise plus souvent la diffraction par une fente rectangulaire.

### 1.1.2 La diffraction : un processus cohérent par essence

Les faisceaux diffractés par un cristal sont le résultat d'interférences constructives dans le réseau atomique. La loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.5)$$

exprime en effet le fait que la différence de marche entre deux rayons diffractés par des plans réticulaires espacés de la distance  $d$  doit être un multiple de la longueur d'onde  $\lambda$  pour qu'il y ait interférence constructive et propagation d'un faisceau diffracté faisant un angle  $2\theta$  avec la direction du faisceau incident. Si les faisceaux de rayons X utilisés depuis des dizaines d'années étaient complètement incohérents, la diffraction n'aurait pas été possible. Or nous savons depuis 1912, date où Friedrich, Knipping et Max von Laue ont obtenu le premier cliché de diffraction X par des cristaux de ZnS et de CuSO<sub>4</sub>, que la périodicité des réseaux cristallins donne lieu à des pics de Bragg lorsqu'ils sont éclairés par des rayons X. Or les faisceaux utilisés à cette époque n'avaient rien de cohérent au sens des définitions que nous avons données au paragraphe 1.1.1. Pour la diffraction classique, des longueurs de cohérence de l'ordre de la distance interréticulaire suffisent pour voir l'effet de diffraction par le réseau. La différence entre un tel faisceau 'classique' et un faisceau qualifié de cohérent au sens des définitions des longueurs de cohérence spatiale et temporelle données précédemment, est la distance caractéristique séparant les objets qui diffractent. Dans le cas de la diffraction classique, la distance qui rentre en jeu est de l'ordre de la dizaine d'Ångströms (Å) c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des périodicités des réseaux cristallins, alors que les expériences dites de diffraction cohérente visent à produire des interférences entre des faisceaux issus d'objets pouvant être distants de plusieurs microns. Il y a donc un facteur 1000 sur les distances typiques, ce qui correspond à un facteur 1000 sur les longueurs de cohérence nécessaires.

### 1.1.3 Les régimes de Fresnel et de Fraunhofer : rôle des fentes échantillon

Une fois qu'un faisceau ayant des longueurs de cohérence satisfaisantes a été obtenu, il faut sélectionner la partie cohérente du faisceau seulement. En effet, au niveau de l'échantillon, la taille du faisceau est beaucoup plus grande que la longueur de cohérence. Dans ce cas, la plus grande partie du faisceau n'est pas cohérente et le produit de la diffraction va être une superposition d'une intensité obtenue majoritairement par diffraction "classique", et d'une contribution mineure de la diffraction cohérente. Dans ces conditions, le contraste de frange obtenu sera très mauvais. Il est donc impératif de ne sélectionner qu'une partie cohérente du faisceau. Cela se fait en positionnant des fentes juste avant l'échantillon, à une ouverture proche de la longueur de cohérence transverse. Ainsi, le faisceau est cohérent sur toute sa taille et seule la contribution de la diffraction cohérente apparaîtra dans l'intensité mesurée.

Mais si l'utilisation de ces fentes est indispensable, il faut bien en maîtriser les conséquences sur le faisceau qui va les traverser. En effet, ces fentes ayant une ouverture du même ordre de grandeur que la longueur de cohérence spatiale, le faisceau va être diffracté par ces fentes. En champ proche (également appelé régime de Fresnel), le faisceau conserve à peu près la taille des fentes échantillon, et à partir d'une certaine distance, il diverge de manière linéaire avec la distance. On entre alors dans le régime de champ lointain (ou régime de Fraunhofer). La distance de séparation entre les deux régimes  $d_{FF}$  s'exprime en fonction de la longueur d'onde du rayonnement utilisé  $\lambda$  et de l'ouverture des fentes échantillon  $a$  comme [4] :

$$d_{FF} \sim \frac{(a/2)^2}{\lambda} \quad (1.6)$$

Lors d'une expérience de diffraction cohérente, il faut prendre soin de placer l'échantillon en régime de Fresnel pour que le faisceau qu'il reçoit soit petit parallèle, et le détecteur en champ lointain, puisque c'est dans cette zone que les franges d'interférences sont visibles (voir figure 1.5).

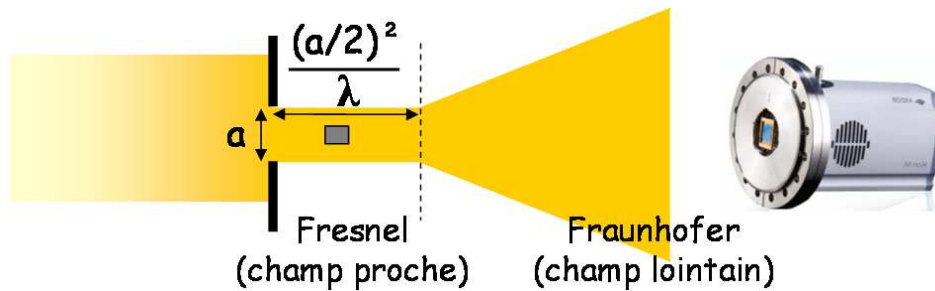


FIGURE 1.5 – Effet des fentes échantillon sur la propagation du faisceau. Les régimes de Fresnel et de Fraunhofer (respectivement champ proche et champ lointain) sont indiqués.

Par ailleurs, si la taille du faisceau évolue avec la distance, la distribution d'intensité du faisceau change, et est modulée par la figure de diffraction produite par les fentes. Ces interférences liées seulement à la présence des fentes seront mesurées sur le détecteur en plus du signal de diffraction propre au phénomène physique étudié dans l'échantillon. Il faut donc bien prendre soin de séparer les contributions de la fente et de l'échantillon pour l'interprétation des mesures.

#### 1.1.4 Degré de cohérence

Le degré de cohérence  $\beta$  permet d'évaluer le pourcentage cohérent du faisceau. C'est une grandeur fondamentale pour quantifier la cohérence spatiale d'un faisceau, qui peut s'exprimer tout simplement comme le rapport de la portion cohérente du faisceau  $\xi_T$  et de la taille du faisceau  $\sigma$  à une certaine distance  $x$  après tous les éléments optiques ( $x = 0$  au niveau du dernier élément optique) :

$$\beta(x) = \frac{\xi_T(x)}{\sigma(x)} \quad (1.7)$$

Cette grandeur est remarquable par le fait que quelle que soit la distance  $x$ , le degré de cohérence  $\beta(x)$  est conservé après les fentes [5] : le pourcentage cohérent du faisceau est une grandeur constante caractéristique du faisceau généré.

Le degré de cohérence se calcule à partir des données optiques de la ligne. Considérons un faisceau défini entre deux jeux de fentes séparés d'une distance  $D$ , le premier de taille  $\phi_1$  et le deuxième de taille  $\phi_2$ , le degré de cohérence peut être estimé d'après [4] :

$$\beta(z) \sim \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n 2^{2n+2} z^{2n} / [(2n+1)(2n+2)^2(2n+1)!] \right\}^2 \quad (1.8)$$

où  $z = \pi\phi_1\phi_2 / (\lambda D)$ .

En pratique, le premier jeu de fentes joue le rôle de source secondaire, d'ouverture  $S$ , et le deuxième est le jeu de fentes échantillon d'ouverture  $a$ , permettant de ne sélectionner que la partie cohérente du faisceau. On définit alors  $z_1 = \pi Sa / (\lambda R)$ , et le degré de cohérence est donné par  $\beta(z_1)$ . Ce degré de cohérence est évalué entre la source et le jeu de fentes échantillon, mais la donnée que l'on mesure est celle obtenue sur le détecteur placé à une distance  $D$  des fentes échantillon (figure 1.6).

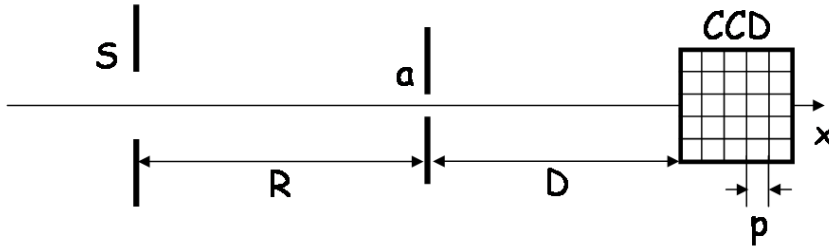


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la disposition des fentes source de taille  $S$ , des fentes échantillon de taille  $a$  et du détecteur ayant des pixels de taille  $p$ , séparés de  $R$  pour les deux premières et  $D$  pour les deux derniers.

Or entre les fentes échantillon et le détecteur, le faisceau s'est propagé et est mesuré sur un détecteur qui a une certaine résolution définie par la taille de ses pixels  $p$ . Il faut donc aussi calculer le degré de cohérence sur la portion située entre les fentes échantillon et le détecteur, le premier jeu de fentes étant alors les fentes échantillon et le deuxième un pixel de la caméra. On définit alors  $z_2 = \pi ap / (\lambda D)$ , et on calcule ainsi un degré de cohérence sur la deuxième portion du trajet :  $\beta(z_2)$ . Le degré de cohérence total  $\beta(z)$  contient l'information globale des degrés de cohérence  $\beta(z_1)$  et  $\beta(z_2)$  :

$$\beta(z) = \beta(z_1)\beta(z_2) \quad (1.9)$$

Ce degré de cohérence est relié dans une expérience de diffraction cohérente à une grandeur fondamentale : le contraste de frange  $C$ , défini par :

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (1.10)$$

où  $I_{max}$  et  $I_{min}$  sont respectivement les intensités obtenues sur un maximum local et un minimum local d'une figure d'interférences.

Il faut noter également que la cohérence naît d'un faisceau complètement incohérent par simple propagation. On peut montrer que n'importe quel faisceau, aussi peu cohérent soit-il à sa source, gagne en longueur de cohérence lorsqu'on le laisse se propager. Ceci peut se calculer de manière formelle [2]. En considérant un faisceau gaussien de largeur  $a$  au niveau des fentes de cohérence, la longueur de cohérence transverse  $\xi_T$  obtenue au niveau de l'échantillon s'exprime de la manière suivante :

$$\xi_T^2 = \xi_{T0}^2 + \left(\frac{\lambda D}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{\xi_{T0}^2 + 4a^2}{a^4}\right) \quad (1.11)$$

où  $\xi_{T0}$  est la longueur de cohérence juste après les fentes échantillon. Pour un faisceau complètement incohérent,  $\xi_{T0} = 0$ , on remarque qu'on obtient une valeur non nulle pour  $\xi_T$  au niveau de l'échantillon :

$$\xi_T = \frac{\lambda D}{\sqrt{2\pi}a} \quad (1.12)$$

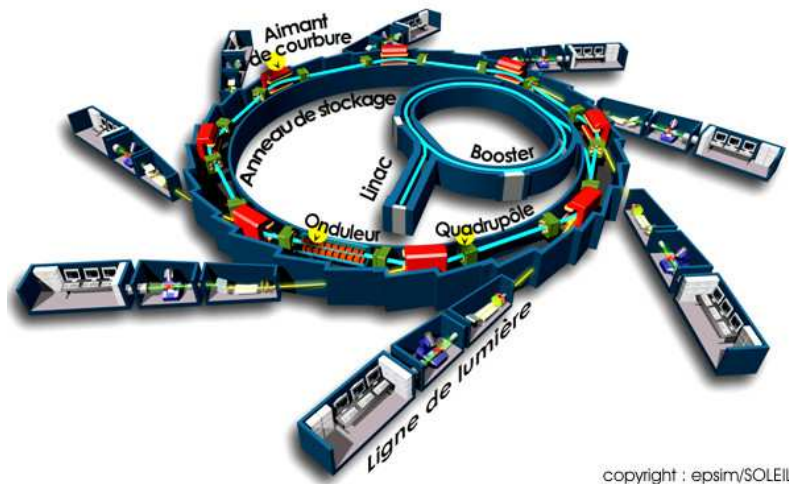
La longueur de cohérence augmente même de manière linéaire avec la distance. Par exemple, en prenant  $\lambda = 2 \text{ \AA}$ ,  $D = 10 \text{ cm}$ , et  $a = 5 \text{ }\mu\text{m}$ , on obtient  $\xi_T = 1 \text{ }\mu\text{m}$  si  $\xi_{T0} = 0$ . Cette valeur est loin d'être négligeable bien qu'inférieure aux longueurs de cohérence spatiale généralement obtenues dans un montage de diffraction cohérente (de l'ordre de  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ).

## 1.2 Un montage expérimental typique : la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL

### 1.2.1 CRISTAL : une ligne de lumière dédiée à la diffraction X au sein de SOLEIL

Le synchrotron de troisième génération SOLEIL, construit sur le Plateau de Saclay dans l'Essonne, se situe au coeur d'un grand pôle scientifique regroupant l'Université Paris-Sud XI avec tous ses laboratoires, de nombreux laboratoires du CEA, ainsi que de nombreuses écoles d'ingénieurs d'excellence comme Polytechnique, Supélec, Supoptique etc. Nouvellement opérationnel, SOLEIL est un grand instrument qui profite à une large communauté de scientifiques, puisque les domaines de recherche concernés sont la physique, la chimie, la biologie, la géologie, etc. C'est un outil de choix pour des études utilisant des techniques nécessitant un rayonnement, celui-ci pouvant être choisi de l'infrarouge aux rayons X durs, en passant par le visible et l'ultra-violet. L'anneau de stockage a un diamètre de 354 m, et les électrons possèdent une énergie de 2,75 GeV. L'énergie critique de l'anneau est de 8,6 keV.

Parmi les techniques utilisées dans le domaine des rayons X durs, la ligne CRISTAL (voir figures 1.8 et 1.9) est spécialisée dans la diffraction. La source est un onduleur U20 sous vide, placé dans une section courte de l'anneau. Les électrons oscillent dans le plan horizontal entre les mâchoires de l'onduleur, et produisent un rayonnement synchrotron que l'on récupère sur la ligne (voir figure 1.9) [3].



copyright : epsim/SOLEIL

FIGURE 1.7 – Représentation schématique du synchrotron SOLEIL dans son ensemble.

La taille de la source est de  $388 \mu\text{m}$  rms horizontalement et  $8,1 \mu\text{m}$  rms verticalement. En termes de largeur à mi-hauteur, cela correspond à une source de  $911 \mu\text{m}$  horizontalement par  $19 \mu\text{m}$  verticalement, de telle sorte que tout le faisceau synchrotron émis par la source passe à travers de diaphragme de tête de ligne qui mesure  $0,6 \text{ cm}$  verticalement par  $1,5 \text{ cm}$  horizontalement. Le faisceau est émis par la source avec une divergence de  $14,5 \mu\text{rad}$  rms horizontalement et  $4,6 \mu\text{rad}$  rms verticalement. Ces valeurs fixent la taille qu'a le faisceau en chaque point de la ligne. En particulier, les optiques insérées ont une dimension adaptée à cette taille. Un monochromateur composé d'une paire de cristaux de Silicium (111) est placé comme première optique recevant le faisceau blanc et permet de travailler avec des faisceaux allant de  $4$  à  $30 \text{ keV}$ . A noter qu'un double Silicium (311) peut aussi être utilisé pour avoir une largeur spectrale plus petite en sortie du monochromateur. Le monochromateur recevant une puissance importante, il est nécessaire de le refroidir en permanence par une circulation continue d'azote liquide. Le deuxième cristal du monochromateur est monté sur un courbeur permettant de focaliser le faisceau sagittalement. Le faisceau de longueur d'onde fixée peut ensuite être focalisé par un jeu de miroirs, dont l'un est un miroir à actuateurs piézoélectriques permettant une focalisation verticale (tangentielle). Il est ensuite possible de réduire la taille du faisceau à l'aide de fentes situées à différentes positions sur la ligne. Notamment, des fentes de précision micrométrique sont montées sur un support adapté pour venir le plus près possible de l'échantillon pour les expériences de diffraction cohérente des rayons X. Par ailleurs, dans ces expériences, les échantillons sont montés sur un diffractomètre six cercles en géométrie "Kappa". Des couplages entre mouvements peuvent être réalisés grâce à des pseudo-moteurs dont les positions angulaires sont calculées à partir des moteurs physiques. Outre le diffractomètre 6 cercles, on trouve sur la ligne CRISTAL un diffractomètre 4 cercles permettant de réaliser des structures haute résolution de monocristaux, et d'obtenir des densités électroniques. Par ailleurs, un diffractomètre 2 cercles permet de réaliser des études haute résolution sur des poudres, grâce à des mouvements très précis et un analyseur à 21 cristaux.



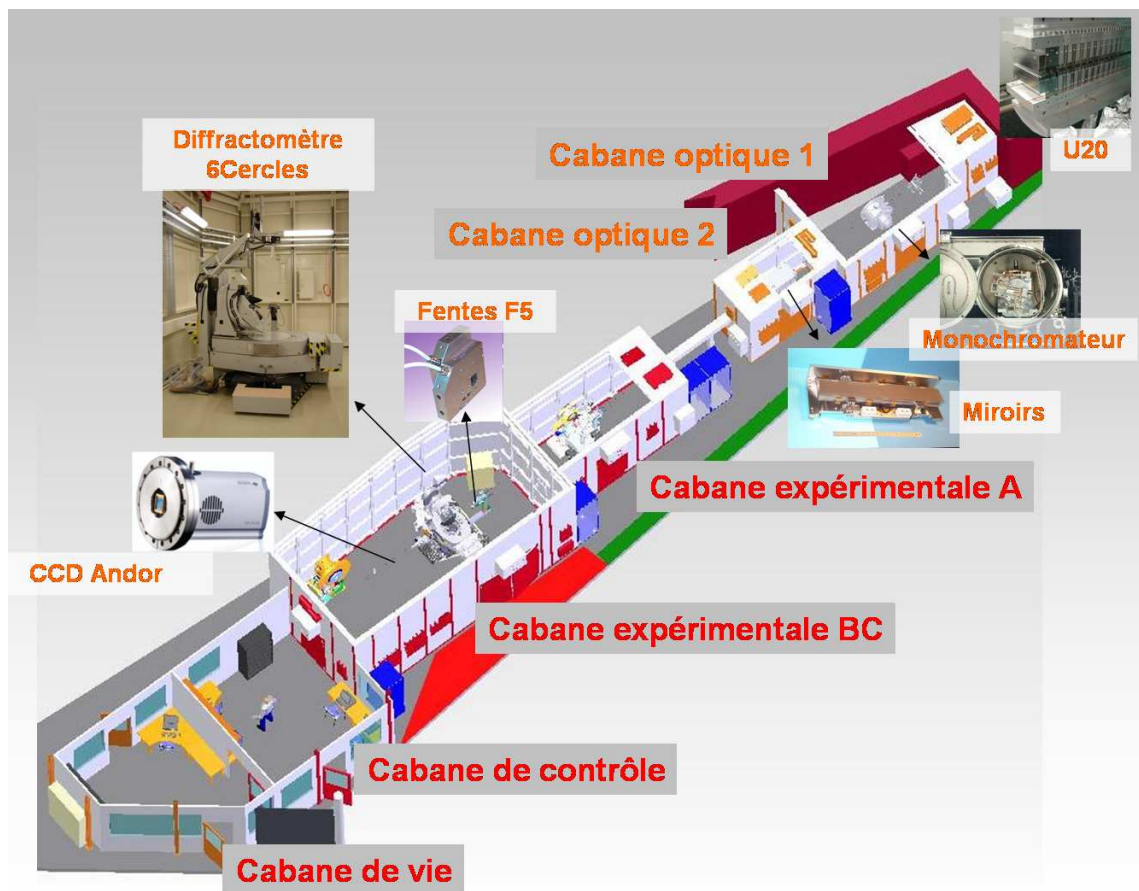


FIGURE 1.8 – Plan global de la ligne CRISTAL.

### 1.2.2 La cohérence sur la ligne CRISTAL

#### Description du montage de cohérence

La cohérence longitudinale est fixée par la largeur spectrale du rayonnement utilisé. Pour toutes les expériences de cohérence menées sur CRISTAL, nous avons utilisé le double cristal de Silicium(111) comme monochromateur. Ainsi, le rapport  $\Delta\lambda/\lambda$  était fixé à environ  $2,5 \times 10^{-4}$  à 8 keV, donnant une longueur de cohérence longitudinale de l'ordre du micron pour les énergies utilisées (entre 6 et 8 keV).

En ce qui concerne la longueur de cohérence transverse, c'est le diamètre angulaire de la source vue par l'échantillon qui doit être considéré. Si aucun élément optique n'était inséré sur la ligne, l'échantillon verrait la source réelle du rayonnement (l'onduleur) d'une distance de 36 m, c'est-à-dire une demi-largeur à mi-hauteur de  $911 \mu\text{m}$  horizontalement et  $19 \mu\text{m}$  verticalement. Ces données à elles seules permettent de calculer une valeur pour



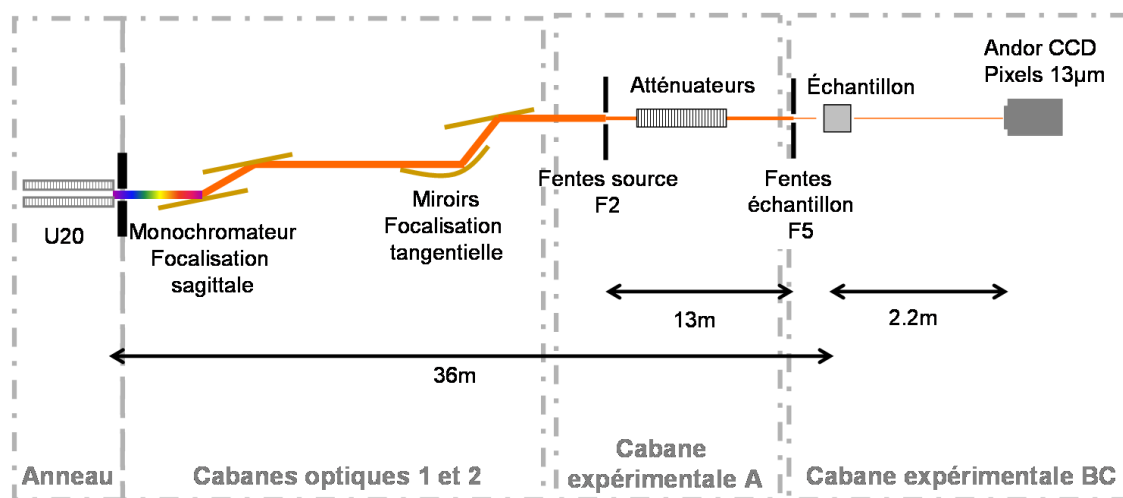


FIGURE 1.9 – Schéma global de la ligne CRISTAL.

la cohérence transverse de la ligne. Les diamètres angulaires horizontal  $\alpha_h$  et vertical  $\alpha_v$  sont alors :

$$\alpha_h = \frac{911 \cdot 10^{-6}}{36} \approx 2,53 \cdot 10^{-5} \text{ rad} = 25,3 \mu\text{rad} \quad (1.13)$$

$$\alpha_v = \frac{19 \cdot 10^{-6}}{36} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ rad} = 0,527 \mu\text{rad} \quad (1.14)$$

Pour les expériences qui nous intéressent, la longueur d'onde du rayonnement utilisé est comprise entre 1,5 et 2 Å. D'après l'équation 1.4, et en prenant  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ , on trouve des longueurs de cohérence transverse horizontale et verticale :

$$\xi_{T_h} = \frac{\lambda}{\alpha_h} = 4 \mu\text{m} \quad (1.15)$$

$$\xi_{T_v} = \frac{\lambda}{\alpha_v} = 190 \mu\text{m} \quad (1.16)$$

Ces valeurs sont celles obtenues si on considère qu'aucun élément optique n'est inséré sur la ligne. Si toutes les optiques étaient parfaites, et qu'on ne focalisait pas le faisceau, les longueurs de cohérence seraient effectivement données par les équation 1.15 et 1.16. Le faisceau arrivant sur l'échantillon aurait la même taille que si les optiques n'étaient pas là, c'est-à-dire, compte-tenu de la divergence de la source et de la distance source-échantillon, un faisceau de 1,2 mm horizontalement par 400  $\mu\text{m}$  verticalement. Dans ce cas, on pourrait considérer que l'échantillon voit une source virtuelle de la même taille que la source réelle (figure 1.10).

Cependant, les optiques sont en plus focalisantes, autant le monochromateur qui focalise sagittalement que les miroirs qui focalisent tangentiellement. Le faisceau arrivant sur l'échantillon a alors une taille d'environ 500  $\mu\text{m}$  horizontalement par 100  $\mu\text{m}$  verticalement.

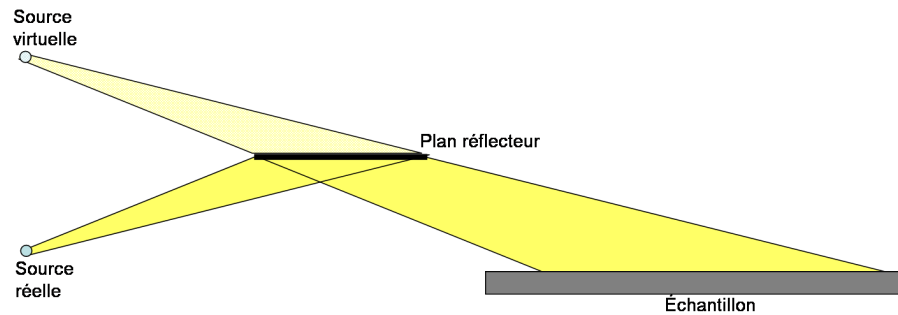


FIGURE 1.10 – Lorsqu'un plan réflecteur parfait est inséré sur le trajet du faisceau (comme un miroir parfait ou un cristal parfait en condition de Bragg), l'échantillon voit une source virtuelle qui a la même taille que la source réelle.

Dans ce cas, l'échantillon va voir une source virtuelle plus étendue que la source réelle (figure 1.11), à cause de la convergence du faisceau sur l'échantillon, ce qui a pour effet de diminuer la longueur de cohérence au niveau de l'échantillon.

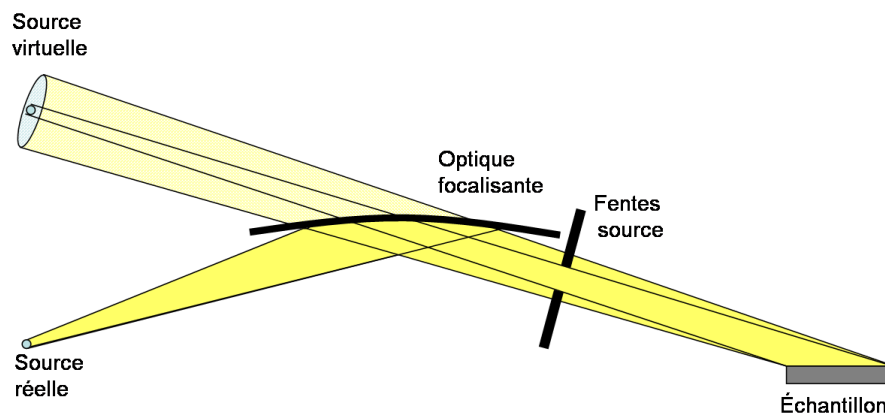


FIGURE 1.11 – Si une optique focalisante est insérée dans le faisceau, l'échantillon voit une source virtuelle plus grande que la source réelle.

Par ailleurs, les miroirs ont des erreurs de pente de l'ordre du microradian, ce qui étend la taille de source virtuelle vue par l'échantillon et diminue par conséquent la longueur de cohérence transverse. Il est à noter que toute cette discussion est valable pour des échantillons dont la taille est plus grande que la taille du faisceau. Dans le cas où les échantillons sont plus petits que la taille du faisceau, l'échantillon sert aussi de "fente", et sa taille doit être prise en compte pour calculer le degré de cohérence.

Pour nettoyer le faisceau des imperfections amenées par les optiques imparfaites, et pour réduire la taille de source vue par l'échantillon, on insère une source plus petite en sortie des optiques. Pour cela, on utilise des fentes, que l'on appelle les fentes source, et dont l'ouverture est choisie de telle sorte que la taille des fentes vues par l'échantillon permet d'avoir une bonne valeur de cohérence transverse. Typiquement, ces fentes sont ouvertes à

des valeurs comprises entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ . On choisit en outre de placer ces fentes juste après les optiques car elles permettent surtout de sélectionner une partie homogène du faisceau et donc de gommer les imperfections des optiques. Par exemple, les erreurs de pente des miroirs produisent des stries sur le faisceau [5]. On ne sélectionne alors qu'une partie non striée du faisceau avec les fentes source.

Il est évident d'après la description du montage que lors des expériences de cohérence, il faut faire un choix judicieux sur les ouvertures des fentes de manière à trouver un bon équilibre entre le flux, qui doit être suffisant pour réaliser l'expérience que l'on souhaite malgré la faible ouverture des fentes, et le bon degré de cohérence nécessaire pour résoudre les structures issues des interférences.

### Les difficultés rencontrées dues au montage cohérent

Les conditions expérimentales qu'impose le montage de cohérence font surgir des difficultés de manière très systématique. Ces difficultés sont rencontrées sur toutes les lignes de lumière qui utilisent la cohérence. Dans ce paragraphe, nous allons faire un tour rapide des principales difficultés que l'on peut rencontrer.

La première difficulté est de se placer dans les bonnes conditions sur l'ouverture des fentes source, de manière à avoir une longueur de cohérence transverse suffisamment grande, et des fentes échantillon. L'ouverture de ces dernières doit être choisie de telle sorte que l'échantillon puisse être placé en régime de Fresnel, et le détecteur en régime de Fraunhofer. Il faut en réalité placer l'échantillon aussi près des fentes échantillon que possible, pour que le faisceau soit le plus petit et parallèle possible. Les fentes échantillon sont donc généralement placées entre 5 et 15 cm de l'échantillon. Cela est possible grâce à un montage spécial, mais limite de manière drastique la liberté de mouvement en rotation de l'échantillon lors de l'expérience. Les collisions sont donc possibles, et chaque rotation doit être surveillée attentivement pour les éviter. De plus, l'ouverture maximale des fentes est limitée puisque si elles sont trop ouvertes la résolution du détecteur sera insuffisante à la position où il est fixé. Une ouverture trop faible en revanche limite le flux, diminue la distance de séparation entre les régimes de Fresnel et de Fraunhofer, et dilate trop la figure de diffraction sur le détecteur. On comprend alors pourquoi les ouvertures des fentes doivent être choisies de manière judicieuse pour avoir un bon dosage entre intensité, résolution et degré de cohérence.

Par ailleurs, les fentes échantillon sont très fermées, à une taille comprise entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ , de l'ordre de grandeur de la valeur de cohérence transverse du faisceau généré. Ceci implique beaucoup de difficultés : tout d'abord, le flux est très amoindri. Cela peut être un sérieux problème lorsque les taches de diffraction que l'on souhaite étudier sont intrinsèquement faibles elles aussi. C'est le cas du pic de diffraction associé à l'onde de densité de spin du chrome (voir chapitre 4). Par ailleurs, la moindre instabilité du faisceau le fait sortir de l'ouverture définie par les fentes puisque celles-ci ont une ouverture de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Par exemple des instabilités au niveau du monochromateur, situé à 25 m des fentes, peuvent être dramatiques. Un changement d'angle du faisceau de seulement 0,4  $\mu\text{rad}$  fait sortir le faisceau de fentes ouvertes à 10  $\mu\text{m}$ . Les vibrations de pompes sur la ligne pourraient aussi induire de telles instabilités. C'est pourquoi le choix sur CRISTAL a été d'installer des pompes ioniques sur toute la ligne, qui suppriment les éventuelles instabilités de pompage,

et obligent à avoir un vide toujours meilleur que  $10^{-7}$  mbar jusqu'à l'échantillon. Autre élément très important : toutes les optiques doivent être aussi parfaites que possible. Les éventuels défauts des miroirs ou des monochromateurs pourraient produire plusieurs faisceaux, ce qui dégraderait la cohérence. Par ailleurs, l'état de polissage des fentes échantillon doit être parfait sinon la figure de diffraction par les fentes est détruite [6]. Ce critère est primordial et la qualité des fentes, ainsi que la bonne cohérence du faisceau généré sont vérifiées à chaque expérience en faisant diffracter les fentes échantillon. Si les fentes sont abimées ou sales, la figure d'interférence n'apparaît pas, ou est très déformée. Enfin, nous avons vu que les longueurs de cohérence transverse et longitudinale sont d'autant plus grande que l'énergie est petite. Pour des faisceaux d'énergie 6-8 keV, l'absorption de l'air est loin d'être négligeable. Il faut donc placer des tubes sous vide sur tout le parcours du faisceau, de la source à l'échantillon, et de l'échantillon au détecteur, celui-ci étant positionné à environ 2 m de l'échantillon. Ceci alourdit le montage, et limite encore les degrés de liberté possibles pour l'échantillon. Une fuite d'air dans les tubes à vide peut par ailleurs faire perdre un facteur 10 à 1000 sur l'intensité du faisceau incident, suivant l'énergie utilisée dans la gamme 6-8 keV.

### Caractérisation du degré de cohérence en utilisant la diffraction par des fentes

La diffraction par des fentes est une très bonne mesure du degré de cohérence du faisceau que l'on utilise, et permet aussi de vérifier la bonne qualité des fentes diffractantes qui seront utilisées comme fentes échantillon.

Le faisceau généré par les fentes source après les optiques se propage sur 13 m avant d'arriver aux fentes échantillon. À cet endroit, nous considérons qu'il est plan sur la taille de la fente échantillon. Dans la suite, nous appellerons les fentes source F2 et les fentes échantillon F5. Lorsqu'un tel faisceau arrive sur les fentes F5, il va subir une coupure par ces fentes d'ouverture  $a$ . L'amplitude attendue en régime de Fraunhofer revient à calculer la Transformée de Fourier de la fonction porte  $T(x, y)$  dans les deux directions de l'espace défini par le plan de la fente,  $x$  et  $y$  :

$$T(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{si } -a/2 < x < a/2 \text{ et } -a/2 < y < a/2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.17)$$

$$A(\vec{q}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} T(x, y) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^2r \quad (1.18)$$

$$A(q_x, q_y) \propto \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-a/2}^{a/2} e^{i(q_x x + q_y y)} dx dy \quad (1.19)$$

$$\propto \int_{-a/2}^{a/2} e^{iq_x x} dx \int_{-a/2}^{a/2} e^{iq_y y} dy \quad (1.20)$$

$$\propto \text{sinc}(q_x a/2) \text{sinc}(q_y a/2) \quad (1.21)$$

L'intensité vaut donc :

$$I(\vec{q}) = |A(q)A^*(q)| \propto \text{sinc}^2(q_x a/2) \text{sinc}^2(q_y a/2) \quad (1.22)$$

En plaçant un détecteur en régime de Fraunhofer après de telles fentes, on obtient alors un profil tel que celui de la figure 1.12, qui représente la fonction sinus carré cardinal obtenu à l'équation 1.22.

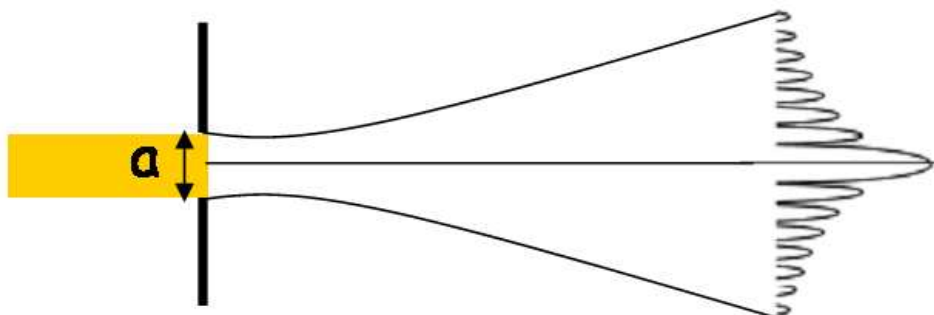


FIGURE 1.12 – Les fentes suffisamment propres diffractent pour produire en régime de Fraunhofer une modulation de l'intensité suivant une fonction sinus carré cardinal.

La diffraction par deux jeux de fentes F5 a été mesurée sur CRISTAL dans différentes conditions d'ouverture des fentes F2 et F5. Le premier sera appelé "fentes ESRF" et le deuxième "Fentes Soleil", et ils diffèrent par leur état de polissage (le premier ayant plus d'imperfections que le deuxième).

Les figures 1.13, 1.14 et 1.15 sont des mesures de diffraction par des fentes en régime de Fraunhofer obtenues pour différentes valeurs d'ouverture des fentes source F2 et de fentes échantillon F5. Elles ont été obtenues en utilisant un faisceau de 7,03 keV ( $\lambda = 1,763 \text{ \AA}$ ), et le détecteur CCD Andor Technology ayant des pixels de  $13 \mu\text{m}$  était placé à 1,5 m des fentes F5. Le faisceau était focalisé tangentiellement avec les miroirs, et la focalisation sagittale a été utilisée pour certaines images.

Sur ces images, les différents profils de diffraction sont classés dans l'ordre croissant en ouverture des fentes F2, partant d'une valeur de  $26 \mu\text{m}$ , jusqu'à  $600 \mu\text{m}$ . Le profil d'intensité dans la direction horizontale de chaque image a été tracé sur la figure 1.16.

Pour une ouverture de F2 de  $26 \mu\text{m}$  et F5 de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , la figure de diffraction est bien une modulation d'intensité en sinus carré cardinal dans les deux directions perpendiculaires aux lèvres des fentes. On peut voir que le contraste est très bon et que l'on peut distinguer des franges sur toute la longueur de la caméra. Cependant, on remarque que les franges d'interférences n'ont pas exactement la même périodicité dans les directions horizontale et verticale. Cela est très certainement dû au calibrage des fentes F5 que l'on doit réaliser à chaque expérience. En effet, ces fentes n'ont pas de codeur, et il faut donc définir leur zéro en fermant les fentes sur le faisceau. Cette manière de procéder définit un zéro d'ouverture au micron près. Or pour des ouvertures de  $5 \mu\text{m}$ , c'est une erreur qui peut très bien être visible. Par ailleurs, les franges croisées (qui apparaissent suivant la diagonale de la caméra) sont elles aussi très bien visibles, jusqu'à l'ordre 4. Ces conditions d'ouverture de fentes permettent d'obtenir un excellent degré de cohérence total (selon la formule 1.8), mais limitent énormément le flux. Ainsi, cette image est une accumulation de 1000 images de 0,5 s traitées avec un algorithme (DROPLET) qui enlève le bruit de fond, et compte les

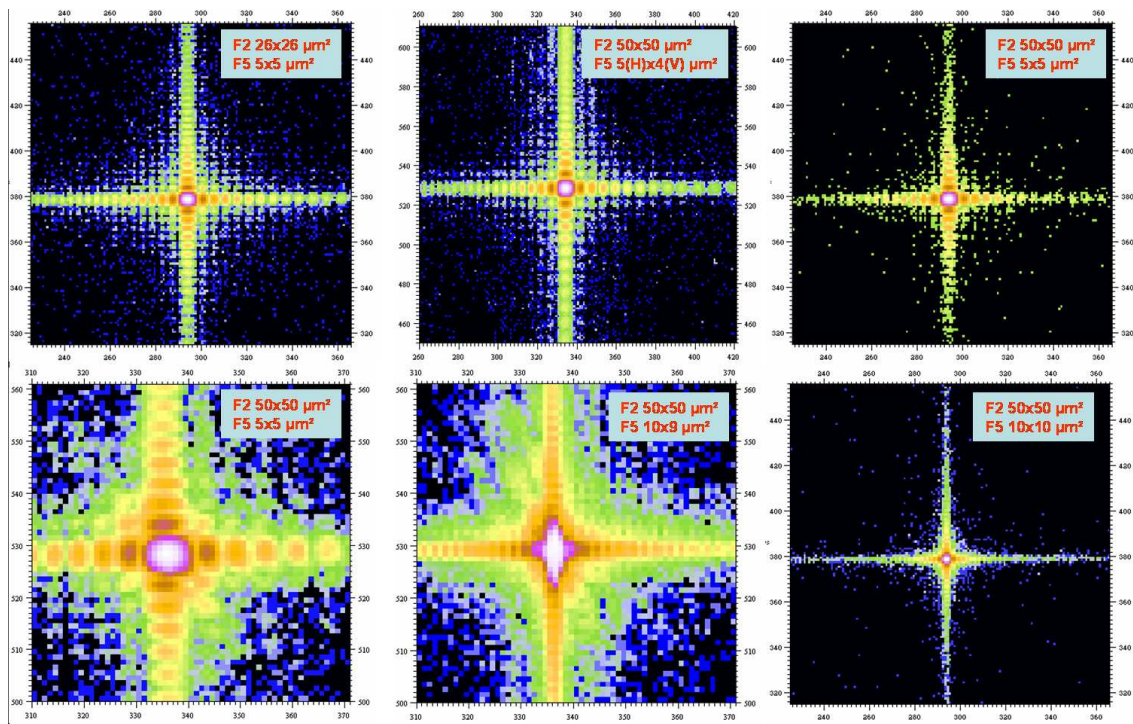


FIGURE 1.13 – Image de diffraction par des fentes pour différentes ouvertures de F2 et F5. Sur les deux premières images du bas, on voit qu'un mauvais état de surface des lèvres de fentes perturbe la figure de diffraction par les fentes.

photons arrivant sur chaque pixel.

Lorsque les F2 sont ouvertes à  $50 \mu\text{m}$ , et les fentes F5 à  $5(H) \times 4(V) \mu\text{m}^2$  (pour palier la dissymétrie que l'on voyait sur la première image), l'image de diffraction ressemble beaucoup à la précédente. Le contraste est toujours excellent, on voit bien les franges correspondant aux termes croisés de la diffraction, jusqu'à l'ordre 4, et le temps de comptage a pu être abaissé du fait que le flux incident est plus élevé. Les deux images suivantes sont obtenues pour des valeurs quasi identiques de fentes F2 et F5.

Pour une ouverture de F2 de  $50 \mu\text{m}$  et de  $10(H) \times 9(V) \mu\text{m}^2$  pour les F5, le profil de diffraction est très intéressant. Cette valeur d'ouverture des fentes F5 correspond en fait à la limite en résolution pour notre détecteur de pixels de  $13 \mu\text{m}$  à cette énergie : les franges d'interférences apparaissent sur un seul pixel. Ceci peut être vérifié par un calcul rapide : les franges sont espacées angulairement de  $\lambda/a$  et un pixel de la caméra de taille  $p$  placé à  $D = 1.5 \text{ m}$  correspond à un angle de  $p/D$ . Pour voir les franges, la limite de résolution correspond à la situation où l'on voit une frange sur un pixel, puis un pixel d'intensité nulle et à nouveau une frange sur le pixel suivant. La séparation entre deux franges doit donc être de 2 pixels. Avec  $\lambda = 12,398/7,03 \text{ \AA}$ ,  $p = 13 \times 10^{-6} \text{ m}$  et  $D = 1.5 \text{ m}$ , calculons l'ouverture des fentes F5  $a$  telle que la résolution atteigne sa limite :



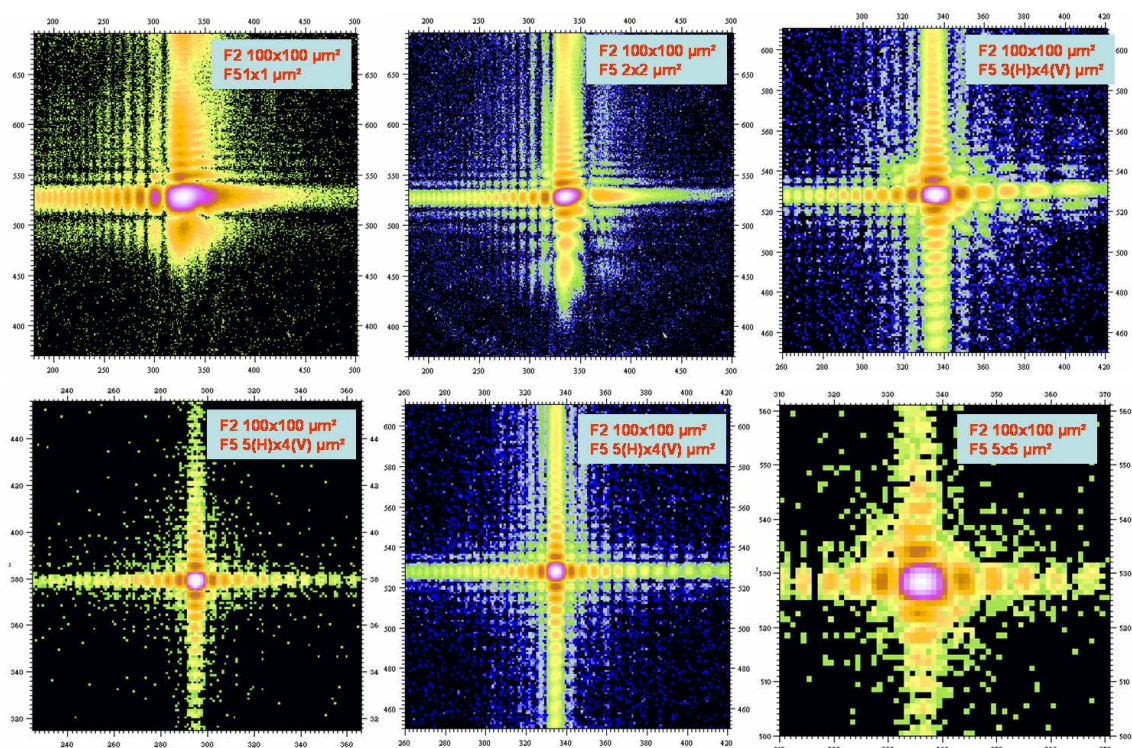


FIGURE 1.14 – Image de diffraction par des fentes pour différentes ouvertures de F2 et F5. On note la forte asymétrie dans la distribution d'intensité lorsque les fentes F5 sont très fermées sur les premières images.

$$\frac{2p}{D} = \frac{\lambda}{a} \implies a = \frac{\lambda D}{2p} = \frac{12,398 \cdot 10^{-10} \times 1.5}{2 \times 7,03 \times 13 \cdot 10^{-6}} = 10,17 \mu m \quad (1.23)$$

On trouve bien les  $10 \mu m$  mesurés sur cette figure. À noter que sur la cinquième image de la figure 1.13, des stries apparaissent suivant la diagonale. Ceci montre que les fentes utilisées pour cette mesure (ESRF), étaient légèrement détériorées, et affectaient le profil de diffraction.

Sur les trois premières images de la figure 1.14, on s'est placé dans la limite opposée : la limite inférieure d'ouverture des fentes F5, pour une ouverture des F2 de  $100 \mu m$ . Cette limite ne correspond pas cette fois-ci à la limite de résolution du détecteur, mais à la limite de précision des fentes F5. Ainsi, la première image correspond à une ouverture des fentes F5 de  $1 \times 1 \mu m^2$ . Tout d'abord, comme précédemment, on note une différence de périodicité entre les modulations horizontale et verticale. Par ailleurs, on note une grande dissymétrie des franges entre les côtés gauche et droit du profil, ainsi qu'entre le haut et le bas. Ceci provient du fait que les lèvres gauche et droite (ainsi que haut et bas) ne sont pas en vis-à-vis. Ainsi pour une ouverture des F5 de  $1 \times 1 \mu m^2$ , on ne voit pas du tout de frange du côté droit de l'image, pour des F5 à  $2 \times 2 \mu m^2$ , on en voit une seule, et pour  $3 \times 3 \mu m^2$ , on

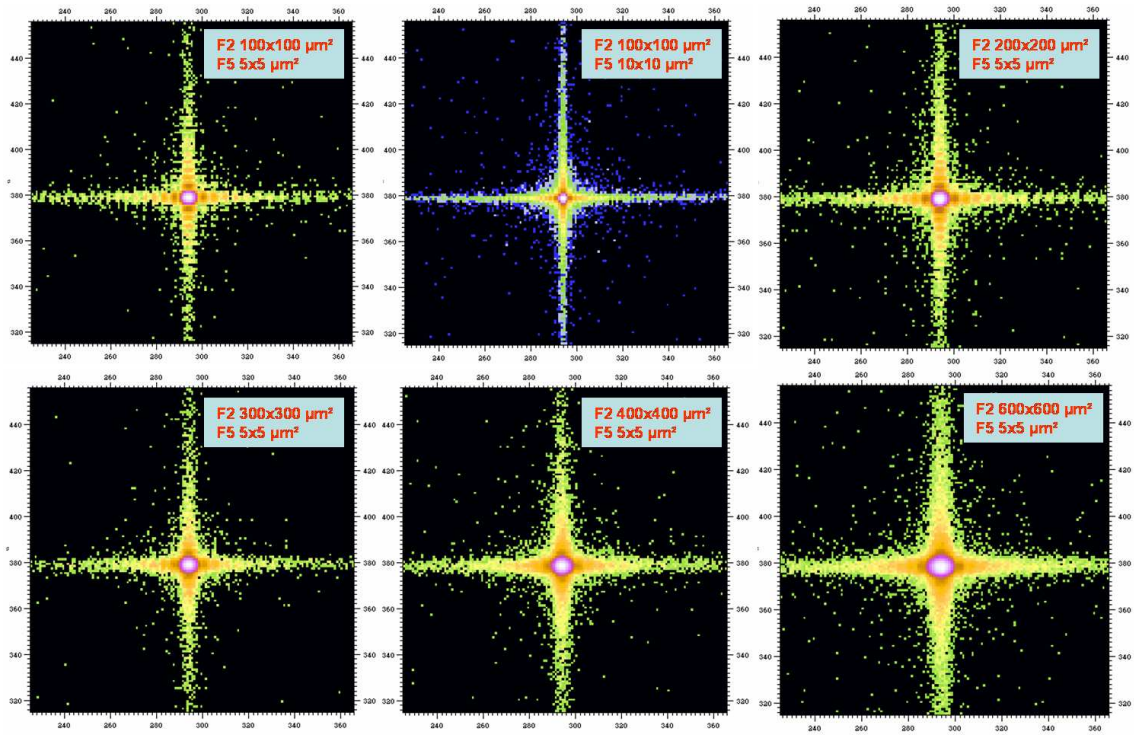


FIGURE 1.15 – Image de diffraction par des fentes pour différentes ouvertures de F2 et F5. Le contraste de frange diminue au fur et à mesure que l’ouverture fentes source augmente.

en voit 5. Lorsqu’on ouvre les F5 autour de  $5 \times 5 \mu m^2$  à nouveau, avec les F2 à  $100 \mu m$ , on retrouve un bon contraste, et des franges s’étendant très loin.

Les quatre dernières images de la figure 1.15 sont obtenues pour une ouverture des F5 de  $5 \times 5 \mu m^2$ , et on ouvre progressivement les fentes source F2 de  $200$  à  $600 \mu m$ . Avec les F2 à  $200 \mu m$ , l’image ressemble fortement aux autres images obtenues avec les F5 à  $5 \times 5 \mu m^2$ , avec un contraste légèrement moins bon. Lorsqu’on ouvre les fentes F2, le contraste devient progressivement moins bon, jusqu’à la perte des franges d’interférences. Calculons l’ouverture des fentes F2 telle que la longueur de cohérence transverse soit de l’ordre de grandeur de l’ouverture des fentes F5 :

$$\xi_T = \frac{\lambda R}{S} = a \implies S = \frac{\lambda R}{a} = \frac{12,398 \cdot 10^{-10} \times 13}{7,03 \times 5 \cdot 10^{-6}} = 460 \mu m \quad (1.24)$$

Cette valeur paraît en bon accord avec les images présentées sur la figure 1.15. Pourtant le contraste semble être inchangé entre  $400$  et  $600 \mu m$ . Ceci se voit mieux sur la figure 1.16.

Bien que le contraste aurait dû disparaître sur la dernière image, on voit toujours des franges en échelle logarithmique. Cela prouve que les interférences se font toujours au-delà de la limite calculée à l’équation 1.24. Mais cet effet est un artefact : nous verrons par la suite qu’en fait le faisceau focalisé a une largeur à mi-hauteur proche de  $350 \mu m$  au niveau des fentes F2, et donc ouvrir les fentes à plus de cette valeur n’a plus d’effet sur le



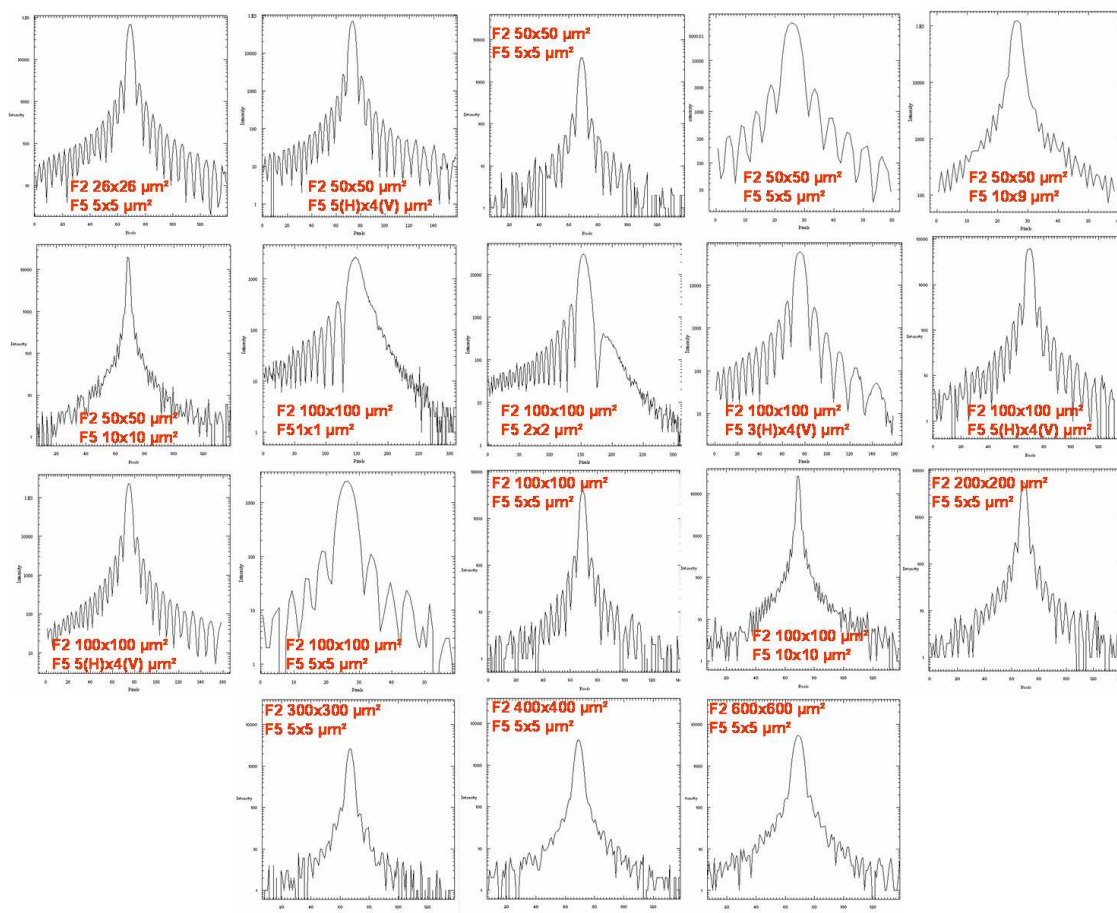


FIGURE 1.16 – Profils horizontaux des images de diffraction par des fentes correspondant aux figures 1.13, 1.14 et 1.15.

contraste. Le tableau 1.1 récapitule l'ensemble des mesures représentées sur les différentes images des figures 1.13, 1.14 et 1.15, en rappelant les ouvertures des fentes F2 et F5, si la focalisation sagittale a été utilisée ou non, le modèle de fente utilisé, puis le contraste mesuré en utilisant la formule 1.10, le degré de cohérence total théorique (formule 1.8), et la limitation éventuelle rencontrée lors de la mesure du contraste de frange.

Le plus intéressant dans ce tableau est la comparaison entre le contraste de frange mesuré et le calcul du degré de cohérence total théorique. On remarque que les valeurs obtenues sont en général en parfait accord : le contraste de frange mesure directement le degré de cohérence total du montage. Parfois, de grands écarts apparaissent entre ces deux valeurs. Plusieurs cas typiques sont concernés :

- ★ Lorsque la taille des fentes F5 est de  $10 \mu m$ , la mesure comporte une très grande imprécision du fait qu'on est en limite de résolution. Ainsi les intensités minimales et maximales sont mesurées avec de grosses barres d'erreurs, et il en résulte que le

	F2 ( $\mu\text{m}^2$ )	F5 ( $\mu\text{m}^2$ )	Focalisation sagittale	Fente	Contraste mesuré (%)	Degré de cohérence théorique (%)	Limitation
1	26×26	5×5	oui	Soleil	94	93	
2	50×50	5(V)×4(V)	non	ESRF	89	92.5	
3	50×50	5×5	oui	Soleil	90	92	
4	50×50	5×5	non	ESRF	88	92	
5	50×50	10(H)×9(V)	non	ESRF	52	74	Résolution
6	50×50	10×10	oui	Soleil	60	74	Résolution
7	100×100	1×1	non	ESRF	96.7	99.5	Intensité
8	100×100	2×2	non	ESRF	98.2	98	
9	100×100	3(H)×4(V)	non	ESRF	96.8	96	
10	100×100	5(H)×4(V)	non	Soleil	86.8	89	
11	100×100	5(H)×4(V)	non	ESRF	90	89	
12	100×100	5×5	non	ESRF	93	89	
13	100×100	5×5	oui	Soleil	87	89	
14	100×100	10×10	oui	Soleil	58	64	Résolution
15	200×200	5×5	oui	Soleil	77	77	
16	300×300	5×5	oui	Soleil	62	61	
17	400×400	5×5	oui	Soleil	51	47	Taille faisceau
18	600×600	5×5	oui	Soleil	51	28	Taille faisceau

TABLE 1.1 – Degrés de cohérence obtenus pour différentes configuration du montage cohérent.

contraste de frange est nettement sous-estimé. En effet, la valeur du maximum local est mesuré à une valeur trop faible, et le minimum local à une valeur trop élevée.

- ★ Lorsque les fentes F5 sont trop fermées (à  $1 \mu\text{m}$ ), c'est le manque d'intensité qui fait que la statistique de comptage est mauvaise.
- ★ Enfin, lorsque les fentes F2 sont ouvertes à une valeur de plus de  $350 \mu\text{m}$ , elles sont plus grande que la largeur à mi-hauteur du faisceau focalisé à leur niveau, et donc le contraste de frange sature.

La figure 1.17 récapitule les valeurs de  $\beta$  et le contraste de frange mesuré pour différentes valeurs d'ouverture des fentes F5, pour une ouverture des F2 de  $100 \mu\text{m}$ .

Il apparaît bien que  $\beta$  et le contraste de frange se suivent de manière parfaite, sauf dans les cas extrêmes d'ouverture extrêmement petite, où la mauvaise statistique due au manque d'intensité donne une valeur sous-estimée du contraste de frange. L'autre effet est la limitation en résolution pour les fentes ouvertes à  $10 \mu\text{m}$ , qui a pour effet encore une

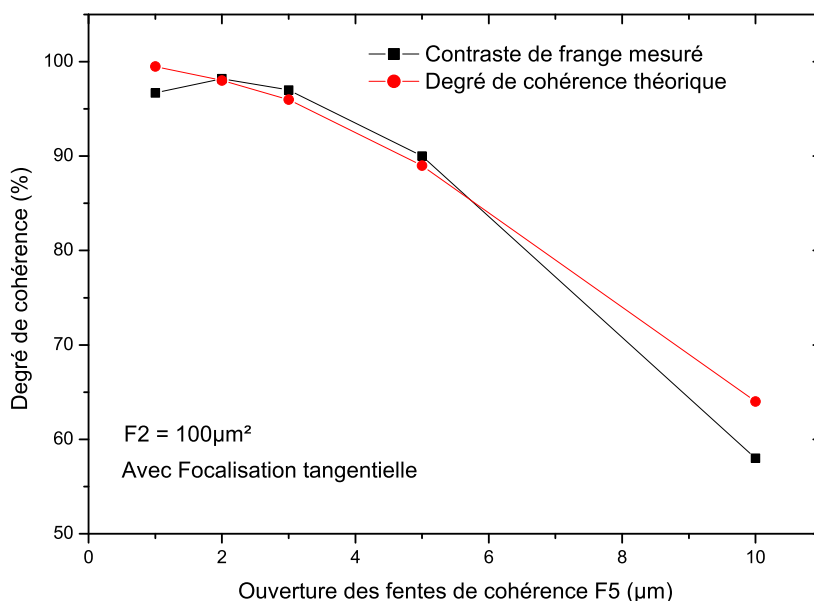


FIGURE 1.17 – Comparaison entre degré de cohérence théorique et contraste de frange mesuré en fonction de l'ouverture des fentes de cohérence F5, pour une ouverture de fente source  $F2 = 100 \mu m$ , avec focalisation tangentielle.

fois de donner une valeur sous-estimée pour le contraste de frange.

La figure 1.18 est une comparaison de  $\beta$  et du contraste de frange en fonction de l'ouverture des fentes source F2, pour des valeurs de F5 fixes ( $5 \mu m$  et  $10 \mu m$ ), avec ou sans focalisation sagittale.

Notons tout d'abord que sur les quelques points de mesure montrés ici, aucune différence nette n'est observée sur la mesure du degré de cohérence avec un faisceau focalisé sagittalement ou non. La comparaison entre le degré de cohérence total théorique et le contraste de frange permet de dire que tant que l'ouverture des F2 est inférieure à la taille du faisceau, les deux valeurs se correspondent parfaitement. Cette figure met bien en lumière le fait qu'au delà d'une certaine valeur, le faisceau est plus petit que les fentes F2.

En conclusion de ces mesures de diffraction par des fentes, on voit que l'on est confronté à des limitations lorsque l'ouverture des fentes échantillon F5 est trop petite, auquel cas la limitation est liée au manque de flux en sortie des ces fentes, bien que le contraste de frange soit maximisé. L'autre limite est celle des fentes F5 trop ouvertes : la limitation est alors la résolution du détecteur. Enfin, les fentes F2 ne doivent pas être ouvertes à une valeur trop importante sinon c'est la taille du faisceau focalisé qui doit être prise en compte au niveau des F2. De bonnes conditions de mesures consistent à se placer à une ouverture des F2 de 100 à 200  $\mu m$ , des fentes F5 ouvertes autour de 5  $\mu m$ , et un détecteur placé assez loin pour avoir une bonne résolution. Ces conditions donnent lieu à un profil de diffraction par des fentes ayant un bon contraste : la figure 1.19 est une mesure réalisée avec ces valeurs.

### 1.3 Une illustration : passage du régime de Fresnel au régime de Fraunhofer<sup>29</sup>

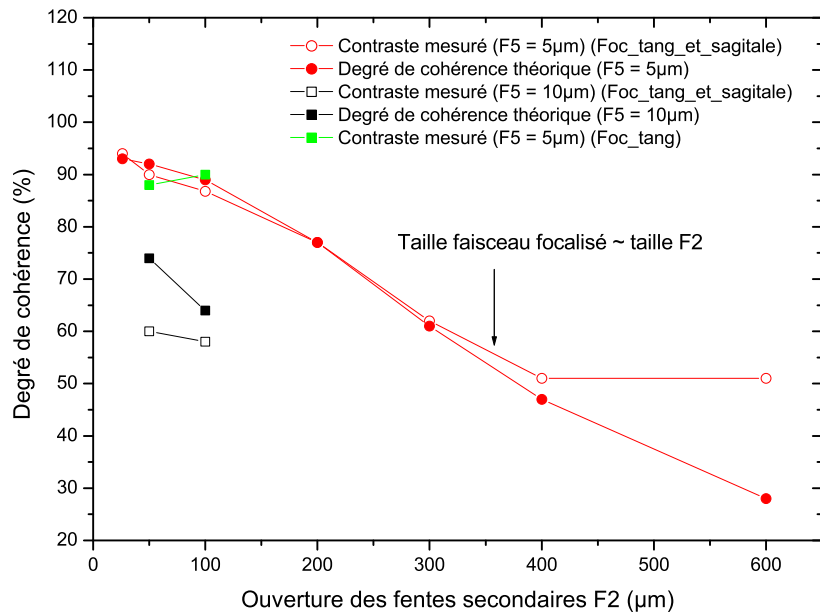


FIGURE 1.18 – Comparaison entre degré de cohérence théorique et contraste de frange mesuré en fonction de l'ouverture des fentes source F2, pour différentes ouvertures des fentes de cohérence F5, avec ou sans focalisation tangentielle.

Sur cette figure, un ajustement a été fait en prenant en compte le fait que les lèvres des fentes ne sont pas en vis-à-vis, ce qui a pour effet de dissymétriser la figure de diffraction. On trouve dans l'ajustement une ouverture de  $4,4 \mu m$ , valeur à comparer à la valeur d'ouverture des fentes réelles qui ont une précision au micron :  $4 \pm 0,5 \mu m$ . On trouve donc bien une bonne correspondance entre mesure et simulation : on vérifie ainsi que la calibration des fentes était correcte.

L'image 1.20 est une représentation en 3D de la figure de diffraction par les fentes F5 ouvertes à  $5 \mu m$ , avec des fentes F2 ouvertes à  $100 \mu m$ .

### 1.3 Une illustration : passage du régime de Fresnel au régime de Fraunhofer

Lorsqu'on réalise une expérience de diffraction cohérente, il est primordial de bien savoir caractériser les domaines de Fresnel et de Fraunhofer. Comme nous l'avons rappelé précédemment, dans un montage de cohérence, l'échantillon doit être positionné dans une région où le faisceau n'est pas divergent, donc en régime de Fresnel, et la détection des interférences doit se faire en champ lointain, donc en régime de Fraunhofer. Il est donc très utile de caractériser la forme que le faisceau prend dans ces deux régimes. Par ailleurs, la distance séparant les deux régimes est une valeur théorique qui donne un ordre de

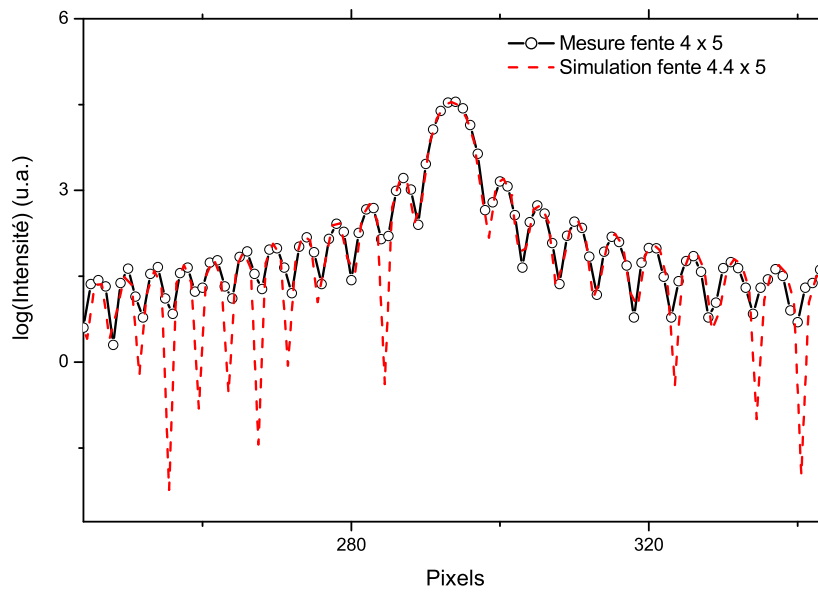


FIGURE 1.19 – Un ajustement théorique a été utilisé (courbe en pointillés rouges) pour retrouver la coupe horizontale de l'image de diffraction par des fentes fermées à  $4(\text{H}) \times 5(\text{V}) \mu\text{m}^2$  (courbe noire). La taille de fente horizontale utilisée pour l'ajustement est  $4,4 \mu\text{m}$ .

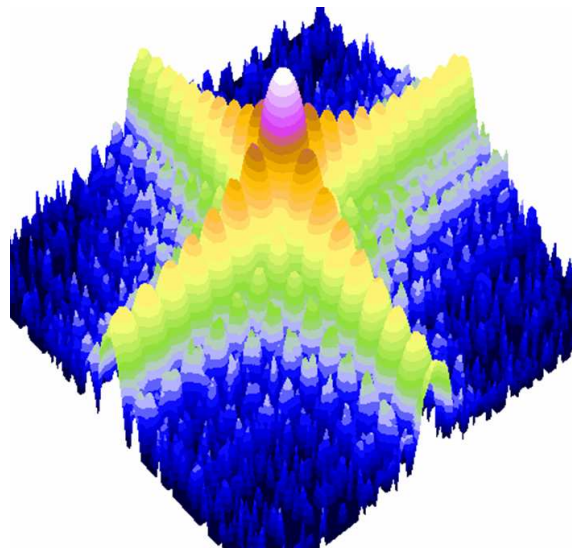


FIGURE 1.20 – Représentation en 3D de la figure de diffraction par des fentes fermées à  $5 \mu\text{m}$  (échelle logarithmique).

taille pour cette longueur. Mais en réalité, l'échantillon se trouve très souvent dans une zone de Fresnel avancé, proche de la distance de séparation. Parfois même, le détecteur est positionné en début de régime de Fraunhofer. Les conditions expérimentales liées à la configuration du montage ne permettent pas forcément de placer l'échantillon en champ très proche, et le détecteur en champ très lointain. La mesure de l'aspect du faisceau lors du passage du régime de Fresnel au régime de Fraunhofer est donc très importante pour comprendre la zone intermédiaire, où des manifestations des deux régimes se superposent.

### 1.3.1 Plusieurs manières de réaliser la mesure

Pourtant la réalisation expérimentale de cette mesure est loin d'être simple. Nous allons voir qu'il existe en théorie plusieurs manières de faire la mesure, mais qu'en réalité une seule permet d'aboutir.

L'équation 1.6 montre que la distance de séparation entre les régimes de Fresnel et de Fraunhofer dans une expérience de diffraction par des fentes, dépend de l'ouverture des fentes et de l'énergie du faisceau utilisé. Rappelons que pour mesurer les franges d'interférences issues de la diffraction par une fente, son ouverture doit être de l'ordre de grandeur ou plus petite que la longueur de cohérence transverse du faisceau utilisé. Partant de ce constat, on peut imaginer au moins trois manières de mesurer le faisceau dans les régimes de Fresnel et de Fraunhofer, en faisant varier les différents paramètres entrant en jeu.

La première manière de réaliser la mesure est simplement de déplacer le détecteur (voir figure 1.21).

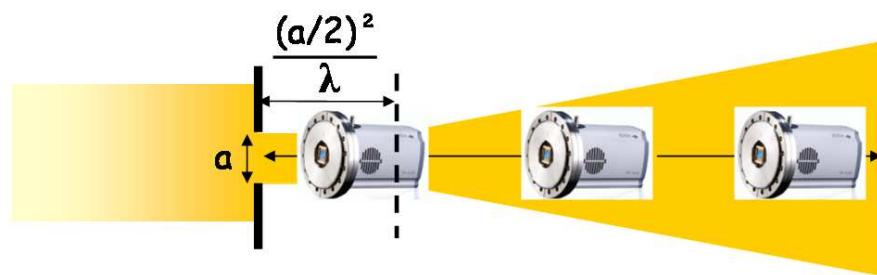


FIGURE 1.21 – Première manière de mesurer le passage du régime de Fresnel au régime de Fraunhofer : déplacer le détecteur.

Étant données la longueur d'onde et l'ouverture de la fente, la distance théorique séparant les régimes de Fresnel et de Fraunhofer est donnée par l'équation 1.6. Si le détecteur est placé à une distance inférieure à cette limite par rapport aux fentes, on fait une mesure en régime de Fresnel, et dans le cas où la distance fentes-détecteur est plus grande que  $d_{FF}$ , la mesure est faite en régime de Fraunhofer. Le problème que l'on rencontre lorsque la mesure est réalisée de cette manière est que les détecteurs que l'on utilise ont une résolution insuffisante pour résoudre les structures du faisceau dans le régime de Fresnel. En effet, dans cette zone, le faisceau ne diverge pas, et donc la totalité des structures se trouve concentrée dans une région qui a la taille de la fente. Pour faire cette mesure à des

longueurs d'onde typiques (6-8 keV), les fentes doivent être ouvertes à environ  $10 \mu m$ . Ceci signifie que les structures à mesurer seront aussi concentrées sur une taille de  $10 \mu m$ . Or les détecteurs utilisés ont des tailles de pixels qui ne sont pas plus petits que cette valeur. Il est donc impossible de réaliser la mesure de cette manière avec les détecteurs 2D habituels. Nous verrons par la suite que le détecteur choisi a des pixels de  $1,5 \mu m$ , mais même avec des pixels si petits, les structures que l'on cherche à mesurer n'auraient pas été visibles en régime de Fresnel.

Une autre possibilité de mesure consiste à faire varier la longueur d'onde du faisceau utilisé (voir figure 1.22). Ainsi, la distance  $d_{FF}$  de séparation entre les régimes de Fresnel et de Fraunhofer serait d'autant plus grande que l'énergie du faisceau est grande, et suivant la valeur de  $d_{FF}$ , le détecteur serait positionné dans la zone de Fresnel ou de Fraunhofer.

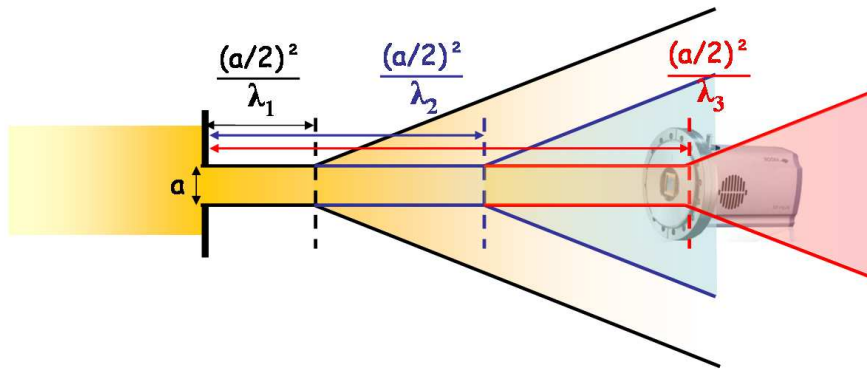


FIGURE 1.22 – Deuxième manière de mesurer le passage du régime de Fresnel au régime de Fraunhofer : changer l'énergie.

Malheureusement, le même problème de résolution de détecteur interviendrait lorsque ce dernier est placé en régime de Fresnel. Par ailleurs, il est toujours délicat de travailler en faisant varier l'énergie sur plusieurs keV sur une ligne telle que CRISTAL. En effet, une telle opération ne garantit pas d'avoir un faisceau qui est toujours à la même hauteur, que les miroirs aient le même angle critique etc. En bref, il serait nécessaire de refaire le réglage de toute la ligne en changeant d'énergie, ce qui n'est pas envisageable dans un cas comme celui-ci. Enfin, le détecteur ne permet pas la mesure de photons de n'importe quelle énergie, et il deviendrait inefficace à trop haute ou trop basse énergie.

La troisième possibilité consiste à faire varier le dernier paramètre qui influe sur la distance de séparation entre les régimes de Fresnel et de Fraunhofer : l'ouverture des fentes (voir figure 1.23).

Dans ce cas, la position du détecteur étant fixée, on va faire se déplacer la distance  $d_{FF}$  à énergie fixée. Lorsque les fentes sont très fermées, le détecteur est placé en régime de Fraunhofer. Lorsque les fentes sont très ouvertes, le détecteur est placé en régime de Fresnel, mais la taille du faisceau est à présent suffisamment grande par rapport à la taille des pixels du détecteur pour résoudre les structures qui apparaissent en champ proche. Par ailleurs, cette manière de procéder permet également une mesure approximative de la longueur de cohérence transverse puisque la limite d'apparition des interférences est :  $a = \xi_T$  : lorsque



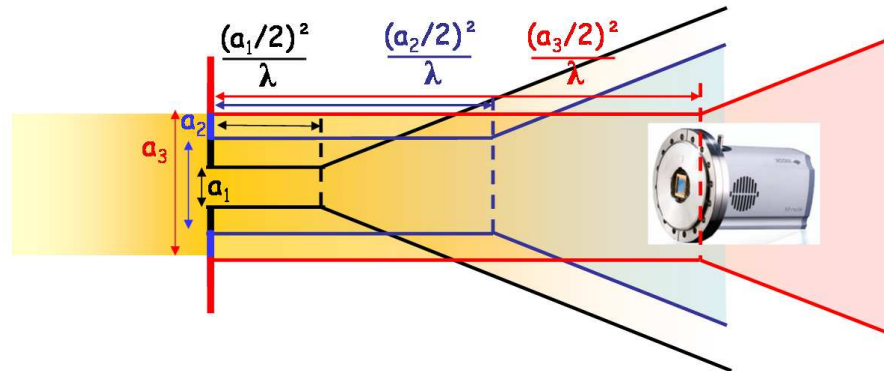


FIGURE 1.23 – Troisième manière de mesurer le passage du régime de Fresnel au régime de Fraunhofer : changer l’ouverture des fentes échantillon.

l’ouverture des fentes est telle que les interférences disparaissent, l’ouverture des fentes correspond à la longueur de cohérence transverse du faisceau utilisé.

C’est cette dernière méthode que nous avons choisie par la suite pour réaliser les mesures sur la ligne CRISTAL de SOLEIL.

### 1.3.2 Résultat des mesures et comparaison avec le calcul théorique

Pour faire cette mesure, il était cependant très important d’avoir une longueur de cohérence transverse assez grande de telle sorte que la limite supérieure d’ouverture des fentes soit suffisante pour arriver à placer le détecteur dans le régime de Fresnel. En pratique, cela a été fait en utilisant comme source la source réelle : l’onduleur. En effet, dans une expérience comme celle-ci, il n’y a pas besoin de focaliser le faisceau car il n’y a pas d’échantillon. Les miroirs ont donc été retirés, et seul le monochromateur a été inséré, sans focalisation. La mesure a été effectuée à une longueur d’onde  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ . Ainsi, les fentes voyaient une source de la taille de la source réelle (voir figure 1.10) c’est-à-dire  $911 \mu\text{m}$  horizontalement par  $19 \mu\text{m}$  verticalement, à une distance de 35 m. Cela correspond à des longueurs de cohérence transverses horizontale  $\xi_{TH} = 4 \mu\text{m}$  et verticale  $\xi_{TV} = 185 \mu\text{m}$ . Par ailleurs cette mesure a été faite en ne faisant varier que l’ouverture verticale des fentes puisque c’est la direction pour laquelle la longueur de cohérence est la meilleure. Les fentes étaient donc ouvertes complètement dans la direction horizontale, et la limite supérieure théorique d’ouverture verticale pour que les fentes diffractent est de  $185 \mu\text{m}$ .

Concernant le détecteur, une très bonne résolution étant nécessaire, un montage spécial (que l’on doit à Mourad IDIR, responsable de la ligne de lumière METROLOGIE du synchrotron SOLEIL) a été réalisé de manière à avoir un rapport de grandissement. Ainsi, un détecteur YAG a été couplé à un objectif de microscope puis un CCD permettait de récupérer l’image. Ce dispositif de détection a ainsi permis d’obtenir des pixels de taille effective  $1,3 \mu\text{m}$  et a été placé à 3 m des fentes diffractantes.

La variation de la distance de séparation entre les régimes de Fresnel et de Fraunhofer est tracée en fonction de l’ouverture des fentes sur la figure 1.24 (courbe bleue). La courbe



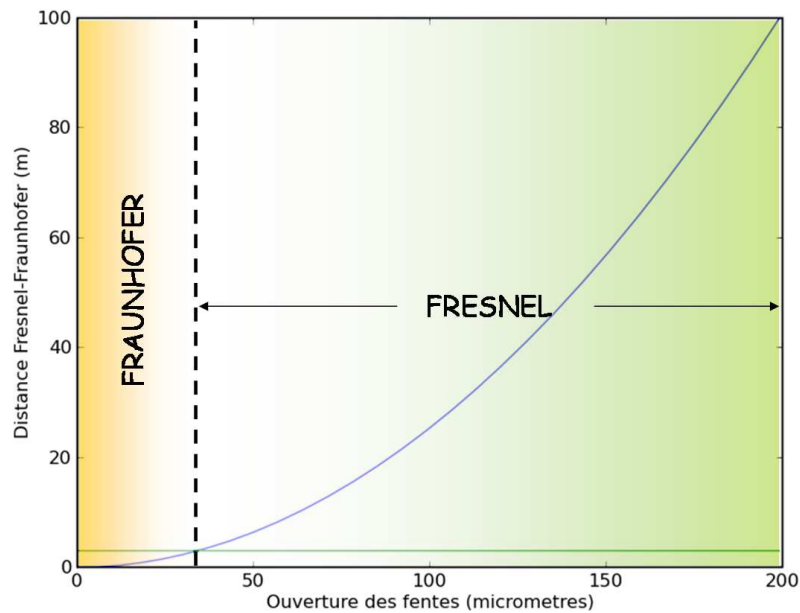


FIGURE 1.24 – Courbe bleue : variation de la distance Fresnel-Fraunhofer en fonction de l'ouverture des fentes. Courbe verte : position du détecteur (3 m).

rouge de cette même figure représente la position fixe du détecteur (3 m) : le détecteur est en régime de Fraunhofer pour  $a < 40 \mu\text{m}$ , et en régime de Fresnel ensuite. Les conditions ont été choisies de manière à mesurer de manière précise le régime le plus difficile à résoudre : le régime de Fresnel.

La mesure a été réalisée en ouvrant les fentes par pas de  $1 \mu\text{m}$ , permettant de passer continument du régime de Fraunhofer au régime de Fresnel. La figure 1.25 (colonne de gauche) représente la mesure des images de diffraction (en échelle logarithmique) obtenues à quatre positions différentes, correspondant à des ouvertures de fentes de  $23 \mu\text{m}$ ,  $59 \mu\text{m}$ ,  $96 \mu\text{m}$ , et  $153 \mu\text{m}$ .

Dans les quatre cas, des franges apparaissent dans la direction verticale de la caméra, ce qui correspond à la diffraction par les fentes verticales. Les fentes horizontales étant complètement ouvertes, la figure de diffraction est invariante suivant la direction horizontale. À noter que les imperfections apparaissant sur les quatre images de mesure sont dues à des défauts de la caméra CCD. La mesure obtenue avec  $a = 23 \mu\text{m}$  est une image de diffraction en régime de Fraunhofer. La modulation des franges correspond à un sinus carré cardinal, comme nous l'attendons en champ lointain. Lorsque l'on ouvre les fentes à une valeur  $a = 59 \mu\text{m}$ , on a passé la barrière théorique séparant les régimes de Fresnel et de Fraunhofer. En effet, l'image de diffraction obtenue ne correspond plus à un sinus carré cardinal, mais à une fonction plus complexe, faisant apparaître des modulations sur le pic principal. Les franges d'interférences apparaissent à présent au centre de l'image, c'est-à-dire à l'intérieur de l'espace défini par l'ouverture des fentes. Sur la figure 1.26 sont tracées en noir les coupes verticales des images mesurées de la figure 1.25 (en échelle logarithmique). Pour  $a = 59 \mu\text{m}$ , on voit que le pic "central" contient une modulation de l'intensité. C'est une

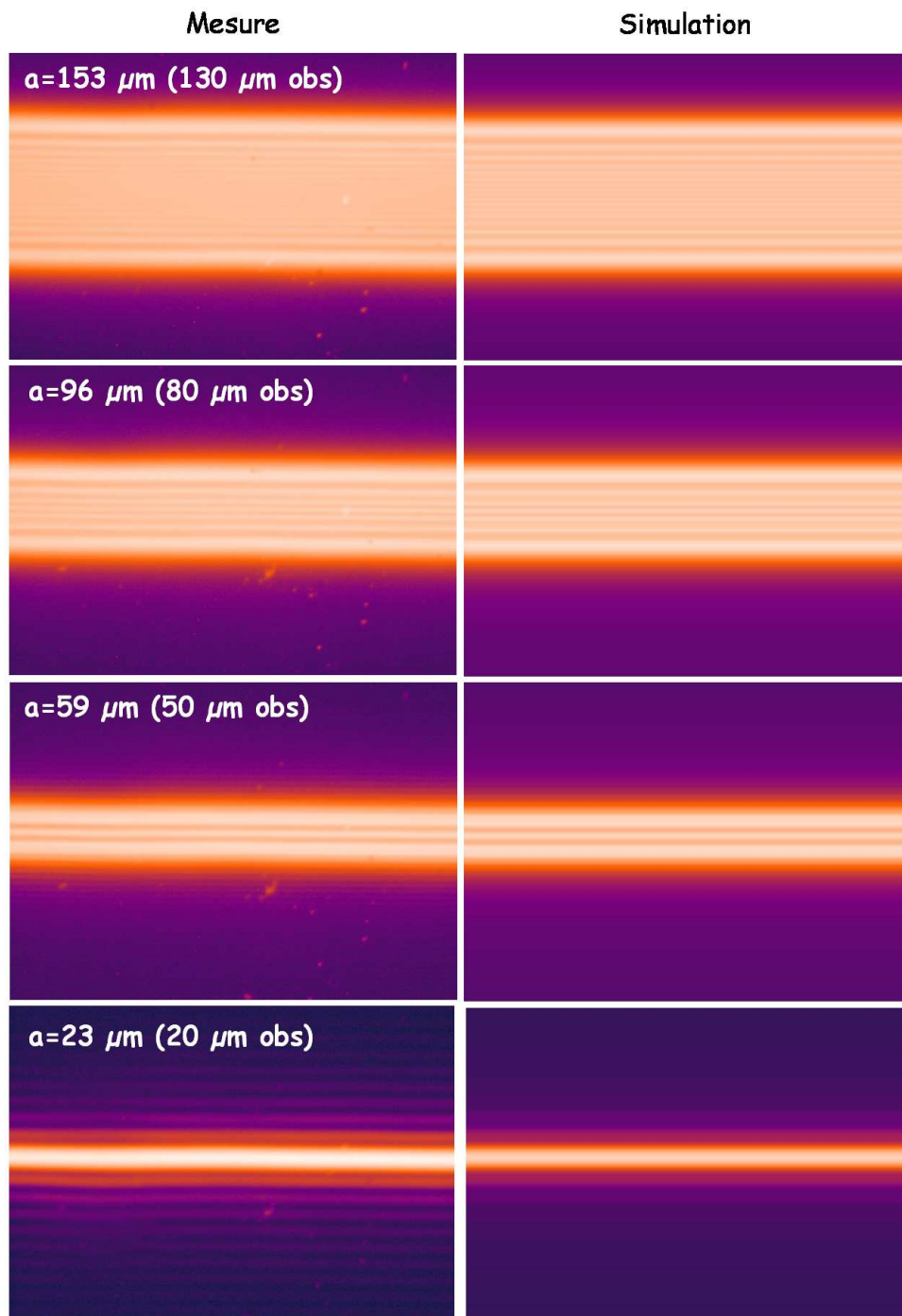


FIGURE 1.25 – Images mesurées (colonne de gauche) et calculées (colonne de droite) de la diffraction de fentes à différentes ouvertures.

caractéristique de la diffraction en régime de Fresnel. Cela étant dit, on remarque que des

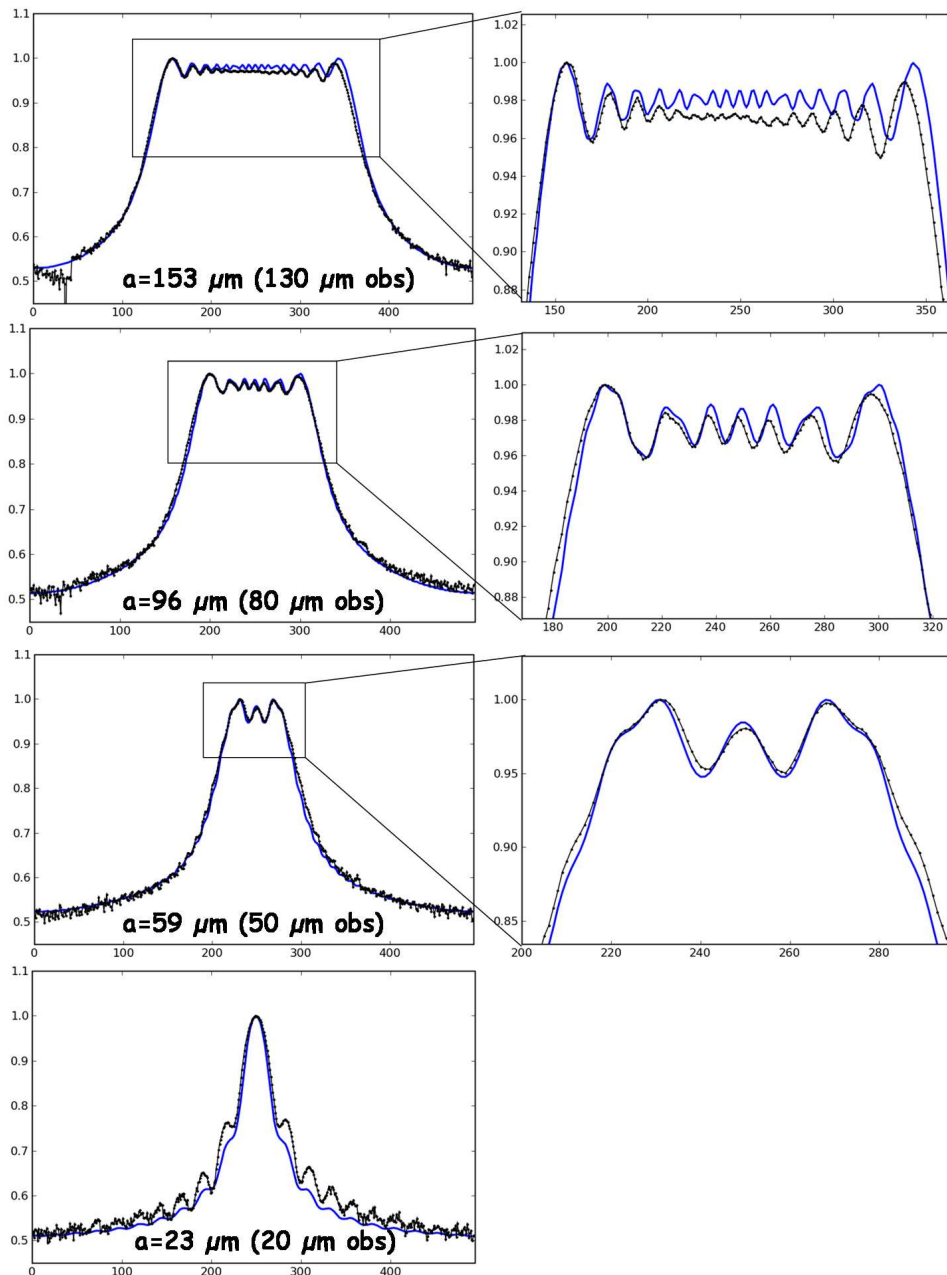


FIGURE 1.26 – Profils verticaux correspondant aux images de la figure 1.25. La colonne de droite est un zoom des interférences visibles en régime de Fresnel sur la colonne de gauche.

franges apparaissent toujours dans les pieds de ce profil, et qui ressemblent beaucoup à des franges de diffraction en régime de Fraunhofer. Les propos concernant la différence entre les régimes de Fresnel et de Fraunhofer sont donc à nuancer, dans la mesure où il existe une zone de coexistence où des effets propres à la diffraction en régime de Fresnel et en

régime de Fraunhofer sont simultanément visibles. Pourtant, le détecteur est placé à 3 m des fentes, ce qui est bien plus avancé que les 9 m théoriques calculés à cette ouverture pour  $d_{FF}$ . Lorsque les fentes sont ouvertes à une valeur encore plus importante ( $a = 96 \mu m$ ), les franges de Fraunhofer ont totalement disparu, et de nombreuses oscillations sont visibles dans le faisceau qui a la taille des fentes. Ce profil montre qu'on se situe à présent complètement en régime de Fresnel. Enfin, pour une valeur d'ouverture de fentes  $a = 153 \mu m$ , les caractéristiques de l'image de diffraction sont les mêmes que pour l'image obtenue à une ouverture de  $96 \mu m$ , avec encore plus de franges d'interférences visibles au centre. La particularité de l'image obtenue à cette valeur est que le contraste de frange commence à être perdu au milieu. Ceci signifie que les fentes sont à une ouverture très proche de la longueur de cohérence transverse de  $185 \mu m$  que l'on a calculée. Cette mesure permet donc d'estimer le degré de cohérence transverse du faisceau généré. La valeur mesurée (autour de  $160 \mu m$ ) est plus petite que la valeur théorique. Ceci peut se justifier dans la mesure où les optiques ne sont pas parfaites, et où les fentes possèdent peut-être des imperfections qui rendent difficiles les interférences dans cette condition limite.

Sur les figures 1.25 et 1.26 sont également représentées des simulations de ces profils. Le calcul sur lequel repose cette simulation est le suivant : on considère que chaque pixel du détecteur, placé à une distance de 3 m des fentes, reçoit une intensité correspondant au carré de la somme des amplitudes d'ondes sphériques provenant de chaque point de la fente (voir figure 1.27) [2].

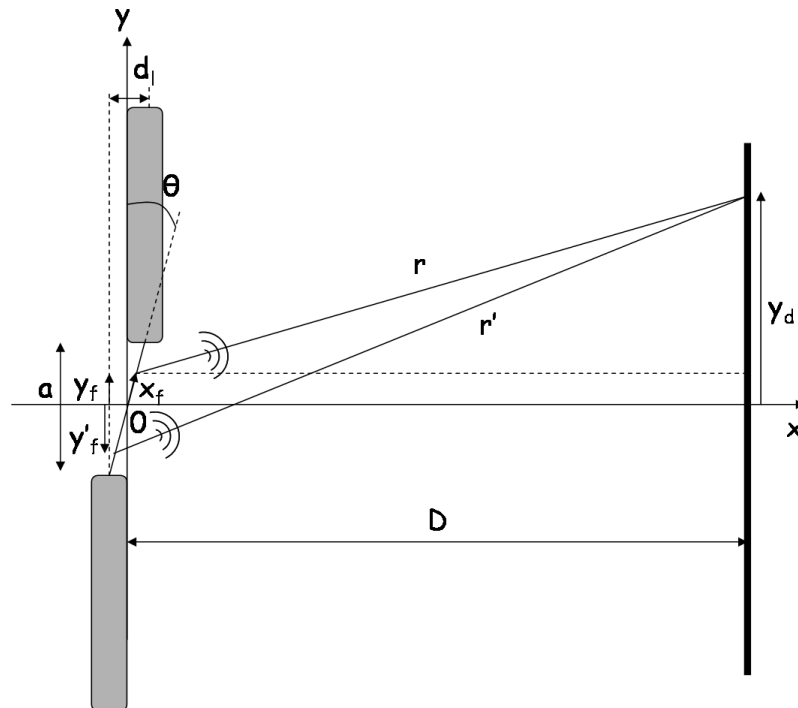


FIGURE 1.27 – Schéma de diffraction par des fentes dont les lèvres ne sont pas en vis-à-vis, tel que considéré pour les simulations.

Nous prenons ici en compte le fait que les lèvres des fentes sont décalées. Cela dit,

l'asymétrie engendrée n'est visible que pour les petites ouvertures (inférieures à  $5 \mu m$  environ). Cette asymétrie entre en jeu à travers l'angle  $t$  défini par :

$$t = \arctan \frac{a}{d_l} \quad (1.25)$$

où  $d_l$  est la distance de séparation des deux lèvres de la fente ( $d_l = 4.5 \text{ mm}$  pour les fentes utilisées dans ce cas) et  $a$  son ouverture. Pour mener le calcul de diffraction, il faut prendre en compte les trajets reliant un point de la fente de coordonnées  $(x_f, y_f)$ , avec  $x_f = y_f \tan t$ , à un point du détecteur de coordonnée  $y_d$ . Avec un détecteur placé à une distance  $D$  des fentes, la distance  $r$  séparant ces deux points vaut :

$$r(y_f, y_d) = \left\{ (y_d - y_f)^2 + (D - x_f)^2 \right\}^{1/2} \quad (1.26)$$

L'amplitude  $A(y_f, y_d)$  émise d'un point de la source de coordonnées  $(x_f, y_f)$  est une onde sphérique, qui va se propager sur une distance  $r$  pour aller jusqu'au point du détecteur de coordonnée  $y_d$  :

$$A(y_f, y_d) = A_0 \frac{\exp \frac{2i\pi}{\lambda} [r + x_f]}{r} \quad (1.27)$$

Pour prendre en compte l'effet des lèvres qui ne sont pas en vis-à-vis, une phase  $\frac{2\pi}{\lambda} x_f$  a été rajoutée dans l'équation 1.27 pour chacun des faisceaux émis par les différents points de la fente. L'amplitude totale reçue au point du détecteur de coordonnée  $y_d$  est alors la somme des amplitudes émises par chaque point de la fente :

$$A(y_d) = A_0 \int_{-a/2}^{a/2} A(y_f, y_d) dy_f \quad (1.28)$$

et l'intensité le module au carré de cette amplitude complexe :

$$I(y_d) = |A(y_d) A^*(y_d)| \quad (1.29)$$

Cette intensité a été convoluée par une Lorentzienne de de largeur  $l_l$ , prise à une puissance  $p_l$  pour ajuster les profils aux mesures :

$$\mathcal{L}(y_d) = \left( \frac{1}{1 + \left( \frac{y_d}{l_l} \right)^2} \right)_l^p \quad (1.30)$$

en prenant  $p_l = 0.6$  et  $l_l = 0.9$ , 300 pas sur la fente, et 500 pas de  $0.1 \mu m$  sur le détecteur.

En effet, certainement à cause de la dynamique non-linéaire du détecteur, les lois obtenues ne correspondent pas exactement avec celles attendues pour les pieds de la distribution d'intensité. L'intensité mesurée vaut alors :

$$\mathcal{I}(y_d) = I(y_d) \otimes \mathcal{L}(y_d) \quad (1.31)$$

Cette manière de calculer donne un excellent accord entre le profil d'intensité mesuré et le calcul. Cela nous a en outre permis de voir que la valeur d'ouverture des fentes observée

lors de la mesure, n'était pas correcte, et qu'il y avait un décalage progressif entre les valeurs d'ouvertures observée et calculée. Ceci provient en fait d'une valeur d'ouverture par pas moteur légèrement fautive pour les fentes. Par ailleurs, on observe une grosse différence entre la mesure et le calcul en régime de Fraunhofer. Ceci peut s'expliquer par le fait que le détecteur devient non-linéaire pour les intensités trop importantes. Dans le cas d'une figure de diffraction en régime de Fraunhofer, l'intensité au centre est extrêmement plus élevée que les intensités des franges, ce qui révèle bien plus la non-linéarité du détecteur qu'en régime de Fresnel pour lequel les variations d'intensité des pics d'interférences est faible.

Nous avons vu dans ce chapitre comment caractériser le degré de cohérence d'un faisceau, et comment mesurer les grandeurs fondamentales de la cohérence dans une expérience. Nous allons montrer dans le chapitre qui suit comment la propriété de cohérence utilisée en diffraction permet de mettre en lumière les défauts topologiques dans la matière.



## Chapitre 2

# Zoologie des défauts en physique de la matière condensée

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Classification des défauts par dimensionalité</b>	<b>42</b>
2.1.1	Défauts 0D	42
2.1.2	Défauts 1D	43
2.1.3	Défauts 2D	47
2.1.4	Défauts 3D	48
<b>2.2</b>	<b>Pourquoi et comment les 'voit'-on avec un faisceau cohérent de rayons X ?</b>	<b>48</b>
<b>2.3</b>	<b>Signature d'un défaut de phase de <math>\pi</math> sous faisceau X cohérent</b>	<b>53</b>
2.3.1	Cas général	53
2.3.2	Cas des dislocations	55
<b>2.4</b>	<b>Un composé parfait ... plein de défauts isolés ! Boucles de dislocations dans le Silicium</b>	<b>61</b>
2.4.1	Silicium et boucles de dislocation : présentation	61
2.4.2	Le silicium et ses boucles à la lumière des rayons X cohérents : premier contact	63
2.4.3	Effet de la présence de boucles de dislocation sur le profil de diffraction cohérente	71
2.4.4	Cartographie d'une ligne de dislocation	75
2.4.5	La cohérence couplée à la topographie	76

---



UN cristal au sens de l'arrangement atomique parfait à l'infini n'existe pas. En réalité, des défauts sont toujours présents dans les échantillons, en plus ou moins grande quantité. Le terme même de *défaut* est péjoratif, évoquant l'écart à la perfection. Mais sans eux, les propriétés physiques des matériaux seraient complètement différentes. À titre d'exemple purement esthétique, c'est grâce aux impuretés qu'elles contiennent que les pierres précieuses arborent des couleurs magnifiques. Voulus ou non, les défauts sont toujours présents, que l'échantillon soit naturel ou issu d'une croissance chimique. La concentration en défauts est un paramètre que l'on sait bien maîtriser lors de la croissance des échantillons, et cela nous permet de les étudier. En effet, ils jouent un rôle essentiel dans les propriétés intrinsèques des matériaux, comme la plasticité. Ainsi, l'étude des défauts s'avère essentielle pour comprendre les propriétés fondamentales des matériaux. Nous allons voir que la diffraction cohérente des rayons X est une technique qui s'applique parfaitement à l'étude des défauts, et plus particulièrement aux défauts de phase.

## 2.1 Classification des défauts par dimensionalité

Avant toute chose, nous allons rappeler dans ce chapitre qu'il existe de nombreux types de défauts, que l'on classe très souvent par dimensionalité. On appelle défaut topologique un défaut qui ne peut pas être supprimé par de simples déplacements atomiques. Nous nous concentrerons sur ce type de défauts dans la suite du chapitre.

### 2.1.1 Défauts 0D

Les défauts 0D sont des défauts à l'échelle atomique. Les trois différentes possibilités sont : un atome manquant (une lacune), un atome supplémentaire (un interstitiel), ou un atome d'espèce chimique différente de celui qui devrait être en place : c'est une substitution. Ces défauts peuvent être neutres ou chargés. Dans le cas de cristaux non ioniques, les lacunes et les interstitiels sont neutres. Dans le cas de cristaux ioniques, les lacunes et interstitiels sont chargés : on enlève ou ajoute un ion de la structure globalement neutre, ce qui crée un excès ou un défaut de charge local. Concernant les substitutions, si l'atome qui vient se loger à la place de celui attendu est de même valence que ce dernier, alors le défaut est non chargé, autrement il l'est.



FIGURE 2.1 – Les trois scénarios possibles pour un défaut de dimension 0 : lacune (un atome manquant), interstitiel (un atome supplémentaire) et substitution (un atome d'espèce chimique différente à la place d'un atome de la structure).

Tous ces défauts donnent lieu à des relaxations sous forme de déplacements des atomes voisins de manière à minimiser l'énergie autour du défaut.

### 2.1.2 Défauts 1D

Parmi les défauts 1D, on trouve les dislocations et les désinclinaisons. Ces deux types de défauts sont en effet caractérisés par une ligne qui traverse l'échantillon. Les dislocations brisent une symétrie de translation tandis que les désinclinaisons brisent une symétrie de rotation. Les désinclinaisons ne seront pas discutées ici, car on ne trouve pas de désinclinaison isolée dans les échantillon solides. Ces défauts se trouvent plutôt dans les échantillons de matière molle, comme les cristaux liquides. Ils apparaissent par exemple lorsque un atome, ou une molécule, n'est entouré que de cinq voisins, alors que tous les autres sont entourés de six voisins (voir figure 2.2).



FIGURE 2.2 – Représentation d'une désinclinaison, dont la présence brise la symétrie de rotation.

Les dislocations par contre, sont les défauts 1D qui vont nous intéresser le plus dans la suite de ce travail. Ce sont des défauts qui brisent la symétrie de translation du cristal.

#### Processus de Volterra

Le processus de Volterra permet de comprendre la structure d'une dislocation par construction géométrique (voir figure 2.3). Un processus de Volterra peut aussi être défini pour les désinclinaisons, mais nous n'aborderons pas leur cas ici.

Considérant un milieu cristallin représenté par un cylindre, on effectue une coupe selon le plan  $\Sigma$ , définissant ainsi une ligne  $L_v$  entre la surface de coupe et la partie restée intacte. On effectue ensuite une translation de la surface  $\Sigma'$  située en vis-à-vis de  $\Sigma$  d'un vecteur de déplacement  $\vec{b}$ . Ce vecteur s'appelle le vecteur de Burgers. La manière dont la translation est effectuée détermine la nature de la dislocation créée : si  $\vec{b} // L_v$ , alors on a affaire à une dislocation vis, si  $\vec{b} \perp L_v$ , la dislocation est dite coin, sinon c'est une dislocation mixte. On qualifie de "vis" les dislocations telles que  $\vec{b} // L_v$  car si on se place sur un plan atomique, et qu'on suit un chemin sur ce plan autour de la ligne de dislocation  $L_v$ , on se déplace de  $\vec{b}$  à chaque tour, décrivant ainsi une spirale identique au filetage d'une vis.

La figure 2.4 représente les deux étapes de construction d'une dislocation coin. La première étape consiste à décaler les deux demi-volumes supérieur et inférieur de la moitié

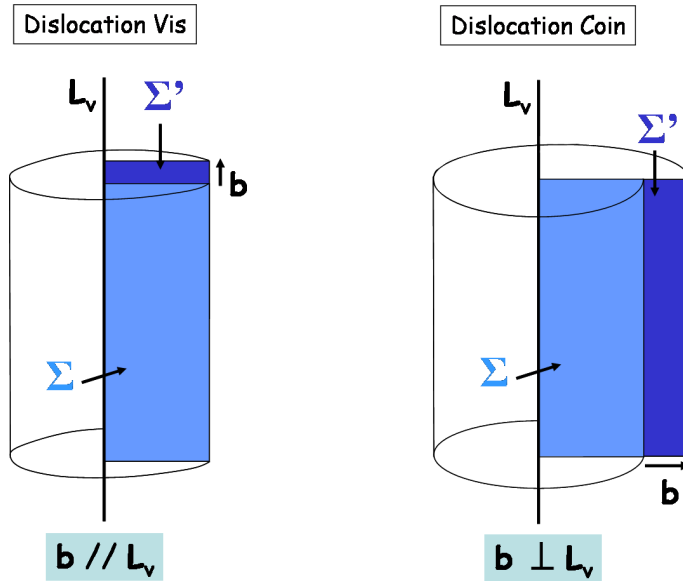


FIGURE 2.3 – Processus de Volterra décrivant la formation des dislocations vis ( $\vec{b} // L_v$ ) et coin ( $\vec{b} \perp L_v$ ).

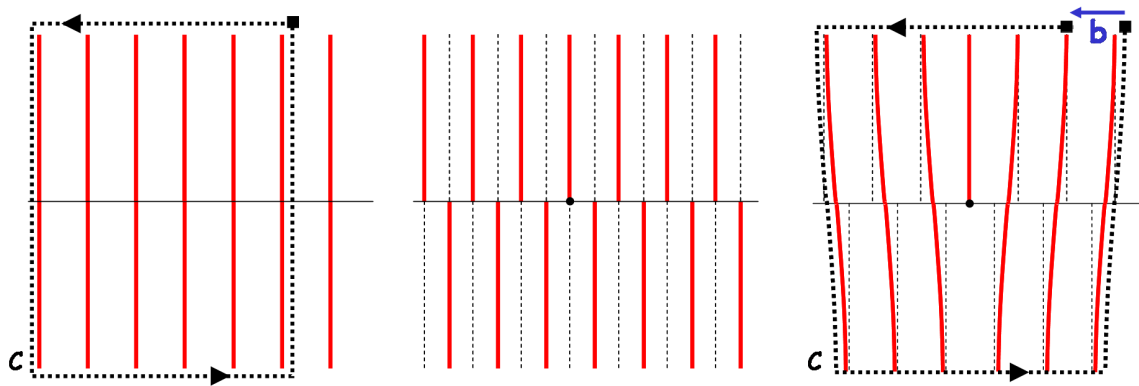


FIGURE 2.4 – Les deux étapes de construction d'une dislocation coin. La première étape consiste à déphaser les deux demi-volumes supérieur et inférieur de  $\pi$ , et la deuxième étape ajoute une phase permettant de relier continûment les deux espaces déphasés. La somme des déplacements effectués sur un contour fermé contenant la ligne de dislocation (représentée par un point noir) permet de déterminer le vecteur de Burgers  $\vec{b}$ .

du paramètre de maille. Cela correspond à un déphasage spatial de  $\pi$ . La seconde étape consiste à relier continûment les deux demi-volumes ainsi déphasés en rajoutant de nouveaux déplacements atomiques, dus à la relaxation du réseau autour du défaut.

Pour définir le vecteur de Burgers, commençons par déterminer un circuit fermé  $\mathcal{C}$  dans le cristal parfait :

$$\oint_{\mathcal{C}} d\vec{l} = 0 \quad (2.1)$$

Ce même contour  $\mathcal{C}$ , une fois la dislocation construite, est maintenant ouvert, si la ligne de la dislocation le traverse. Pour le fermer, il faut translater le point d'arrivée du contour du vecteur  $\vec{b}$ , ce qui définit le vecteur de Burgers (voir figure 2.4).

### Description des dislocations en terme de phase

Un réseau cubique parfait peut être décrit par une somme de cosinus. Par exemple, un réseau cubique de paramètre de maille  $a$  dans un espace défini par un repère orthonormal  $(0, x, y, z)$ , se modélise par une fonction  $R(x, y, z)$  :

$$R(x, y, z) = \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right) \quad (2.2)$$

La présence d'une dislocation va se traduire par des mouvements atomiques. Chaque atome va passer de sa position au noeud  $(i, j, k)$  à une autre position, le déplacement étant défini par un vecteur  $\vec{u}_{i,j,k}$ . L'atome va alors se trouver à une position  $r'_{i,j,k}$  définie par :

$$\vec{r}'_{i,j,k} = \vec{r}_{i,j,k} + \vec{u}_{i,j,k} \quad (2.3)$$

Ainsi, la nouvelle fonction qui décrit le réseau est :

$$R(x, y, z) = \cos\left(\frac{2\pi x'}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y'}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi z'}{a}\right) \quad (2.4)$$

$$= \cos\left(\frac{2\pi(x + u_x)}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi(y + u_y)}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi(z + u_z)}{a}\right) \quad (2.5)$$

Une dislocation coin se décrit complètement dans le plan perpendiculaire à la ligne de dislocation, puisqu'il y a invariance dans la direction de  $L$ . Considérons que la ligne de dislocation est dirigée suivant  $z$ , alors seuls les déplacements dans les directions  $x$  et  $y$  sont à prendre en compte ( $u_z = 0$ ). Par ailleurs, plutôt que de raisonner en termes de déplacement, nous allons décrire la phase spatiale à ajouter pour construire une dislocation. Si on souhaite faire une dislocation dont le vecteur de Burgers  $\vec{b}$  est suivant la direction  $x$ , on va rajouter une phase  $\varphi(x, y)$  dans le cosinus modulant l'espace dans la direction  $x$ , les déplacements dans la direction de  $y$  étant nuls. Par contre, cette phase dépend de la position dans le plan  $(x, y)$  et donc des deux variables  $x$  et  $y$ .

$$R(x, y, z) = \cos\left(\frac{2\pi x}{a} + \varphi(x, y)\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right) \quad (2.6)$$

Dans le cas d'une dislocation coin dont la ligne est suivant  $z$ , et de vecteur de Burgers orienté suivant  $x$ , la phase  $\varphi(x, y)$  s'écrit :

$$\varphi(x, y) = \underbrace{-\frac{\pi}{2} * \text{sgn}(y - y_0)}_{\text{Déphasage de } \pi \text{ entre } y > y_0 \text{ et } y < y_0} + \underbrace{\tan^{-1}\left(\sqrt{\frac{K_y}{K_x}} \frac{x - x_0}{y - y_0}\right)}_{\text{phase reliant les plans déphasés de } \pi} \quad (2.7)$$

où  $(x_0, y_0)$  sont les coordonnées de la ligne de dislocation dans le plan  $(0, x, y)$ , et  $K_x$  et  $K_y$  sont les constantes de raideur du matériau dans les directions  $x$  et  $y$  respectivement. Le premier terme de l'équation 2.7 correspond à la première étape du processus présenté sur la figure 2.4 : c'est le déphasage de  $\pi$  entre les deux demi-volumes  $y > y_0$  et  $y < y_0$ . Le deuxième terme correspond à la phase à rajouter au réseau ainsi déphasé de  $\pi$  pour que les plans soient continûment reliés. Le fait que ce terme contienne une fonction  $\tan^{-1}()$  (passant continûment de  $-\pi/2$  à  $\pi/2$ ) provient du fait qu'à l'équilibre thermodynamique, la phase doit obéir à l'équation [7] :

$$K_x \frac{d^2\varphi}{dx^2} + K_y \frac{d^2\varphi}{dy^2} + K_z \frac{d^2\varphi}{dz^2} = 0 \quad (2.8)$$

Une anisotropie des constantes de raideur du matériau va donc engendrer une courbure des plans atomiques, à travers le terme de dérivée seconde de la phase. La phase définie à l'équation 2.7 satisfait bien à l'équation 2.8, la fonction  $\tan^{-1}()$  permettant en outre de bien modéliser la courbure des fronts d'onde.

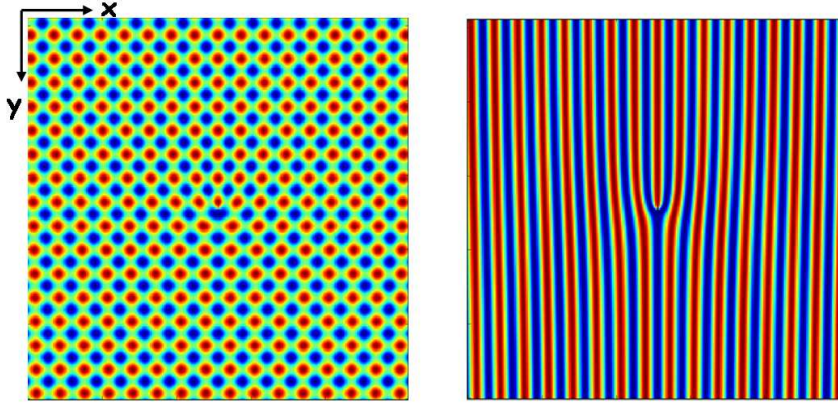


FIGURE 2.5 – Dislocation construite en prenant la phase donnée à l'équation 2.7, avec  $K_x = K_y$ . La première image prend en compte la modulation suivant  $y$  de manière à représenter tous les atomes. La deuxième ne prend que la modulation suivant  $x$ .

La figure 2.5 représente la dislocation coin construite en utilisant la phase donnée à la formule 2.7, en prenant des constantes de raideur isotropes :  $K_x = K_y$ . La première image représente chaque position atomique : les modulations suivant  $x$  et  $y$  sont toutes les deux représentées. On voit qu'avec un tel modèle, on ne peut pas rendre compte des positions atomiques près de la ligne de dislocation de manière exacte. Sur la deuxième image, seule la modulation suivant  $x$  a été tracée, ce qui permet de mieux visualiser la dislocation. Pour des raisons de clarté, nous utiliserons souvent par la suite cette deuxième représentation.

Lorsqu'une dislocation apparaît dans un milieu anisotrope, les relaxations des positions atomiques ne sont plus les mêmes dans les directions  $x$  et  $y$ , ce qui modifie l'aspect de la dislocation. La figure 2.6 présente la configuration d'une dislocation coin dans des cas de forte anisotropie.

La manière de comprendre qualitativement l'effet des constantes de raideur sur la forme que prend la dislocation est de dire que dans la direction la plus rigide, il est plus difficile

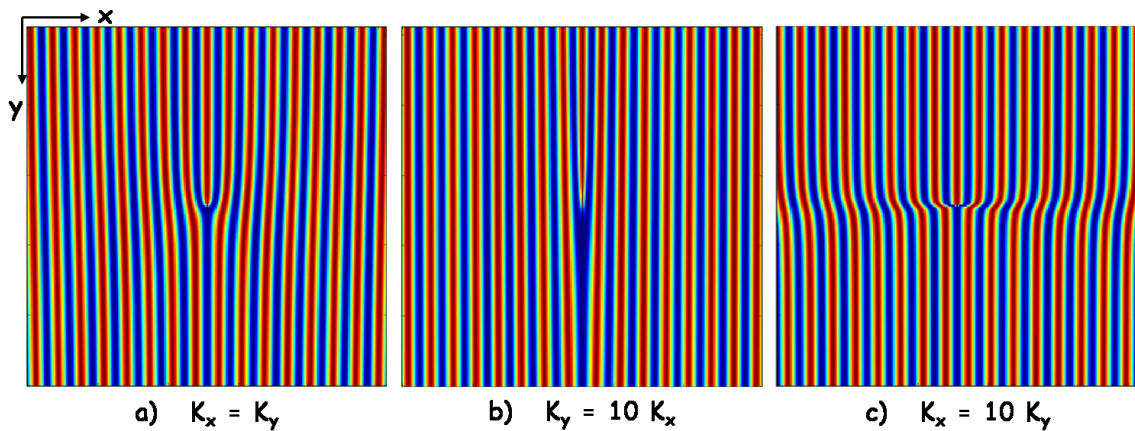


FIGURE 2.6 – Effet de l’anisotropie des constantes de force sur la configuration de la dislocation.

de rapprocher les plans atomiques. Ainsi, sur la figure 2.6 b), où  $K_y = 10K_x$ , on voit que les plans sont peu courbés dans la direction  $y$ , et que les plans sont rapprochés dans la direction  $x$ . De même, sur la figure 2.6 c),  $K_x = 10K_y$ , ce qui a pour effet une tendance à garder le même espacement entre les plans dans la direction  $x$ . La courbure des plans apparaît dans la direction  $y$ .

Nous verrons que l’anisotropie des constantes de force a un effet très important sur les images de diffraction de rayons X cohérents.

Toute cette discussion a été menée en ne considérant que le cas des dislocations coins. En effet, elles sont plus faciles à représenter dans la mesure où il y a invariance de la dislocation dans la direction de sa ligne. Ceci n’est plus vrai pour une dislocation vis. Pourtant, la phase prend exactement la même forme que celle donnée à l’équation 2.7, que l’on doit toujours rajouter à la modulation dans la direction du vecteur de Burgers, c’est-à-dire pour une dislocation vis, la modulation suivant la ligne de dislocation. Toutes les autres considérations concernant l’anisotropie des constantes de forces restent vraies. Les images de diffraction des rayons X cohérents, sensibles à la phase, nous montreront que dislocations coins et vis engendrent des profils de diffraction semblables.

### 2.1.3 Défauts 2D

Par définition, un cristal parfait est un arrangement périodique d’atomes qui s’étend à l’infini dans toutes les directions. Lorsque cette description n’est plus vraie, on a affaire à un cristal imparfait. Les limites de l’échantillon sont donc des défauts, de dimension 2 puisque ce sont des surfaces. Ainsi, le premier type de défaut 2D est tout simplement la surface de l’échantillon, que l’on rencontre évidemment dans tous les échantillons utilisés.

Le deuxième type de défaut 2D est quant à lui un défaut que l’on rencontre dans les empilements du type cubique à faces centrées, ou hexagonal compact. En effet, ils correspondent respectivement à des empilements de plans de types (...ABCABCABC...)



et (...ABABABAB...). Si à un endroit la succession de plans (ABC) ou (AB) n'est plus respectée à cause de l'insertion d'un plan supplémentaire ou de l'absence d'un plan, alors on crée un défaut 2D au niveau du plan en question, que l'on appelle une faute d'empilement (voir figure 2.7).

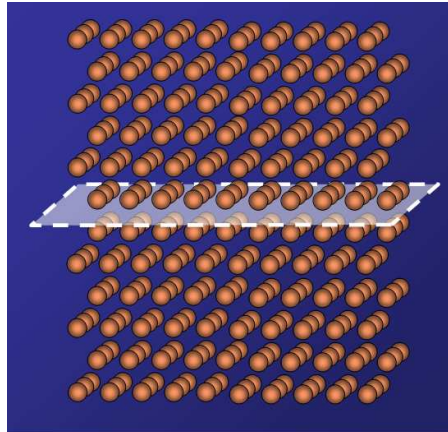


FIGURE 2.7 – Représentation d'une faute d'empilement. Ce défaut 2D est représenté par le plan blanc, séparant les deux demi-espaces supérieur et inférieur décalés.

Nous verrons dans le paragraphe 2.2 que si les défauts 2D, aussi bien les surfaces que les fautes d'empilement, ont des conséquences sur les profils des taches de Bragg en diffraction classique, ils ont également une signature particulière en diffraction cohérente des rayons X.

### 2.1.4 Défauts 3D

Les défauts 3D sont peu nombreux. On trouve notamment les précipités, qui sont des inclusions volumiques d'une espèce chimique différente du reste de l'échantillon. Les travaux présentés ici ne concerneront pas ce type de défaut.

## 2.2 Pourquoi et comment les 'voit'-on avec un faisceau cohérent de rayons X ?

Parmi tous les défauts présentés dans le paragraphe 2.1, on distingue deux grandes catégories : les défauts de phase et les défauts d'amplitude. Les défauts de phase sont ceux qui résultent de déplacements des atomes par rapport à leur position théorique dans le cristal parfait, et qui ont des effets à longue portée et pas seulement à proximité immédiate du défaut. Les défauts d'amplitudes sont quant à eux les défauts qui correspondent à une modification de la densité électronique par rapport à la densité attendue dans le cristal parfait, avec d'éventuels déplacements atomiques à proximité immédiate (premiers voisins) du défaut, sans déformer la structure à grande distance.

Le tableau 2.1 associe à chacun des défauts présentés dans le paragraphe 2.1 sa nature (défaut de phase ou d'amplitude). Tous les défauts 0D (les lacunes, les interstitiels et les

Dimensionnalité	Défaut	Type
0D	Lacune	Amplitude
	Interstitial	Amplitude
	Substitution	Amplitude
1D	Dislocation	Phase
	Désinclinaison	Phase
2D	Surface	Amplitude
	Faute d'empilement	Phase
3D	Précipité	Amplitude

TABLE 2.1 – Classification des défauts en fonction de leur type : défaut de phase ou défaut d'amplitude.

substitutions) sont des défauts d'amplitude, avec des déplacements atomiques locaux, correspondant à la relaxation du réseau autour du défaut. Un autre défaut d'amplitude est la surface, qui est la frontière entre l'échantillon de densité électronique non nulle, et l'extérieur, de densité électronique différente. Enfin, les précipités sont également des défauts d'amplitude : le milieu d'espèce chimique différente inclus dans le cristal se caractérise par une densité électronique différente du reste de l'échantillon. Les défauts d'amplitude peuvent se voir en diffraction des rayons X à tous les angles, aussi bien proche du zéro de l'espace réciproque qu'à grands vecteurs de diffusion. En effet, l'amplitude diffractée se calcule en effectuant la transformée de Fourier de la densité électronique dépendant de la position sur tout le volume éclairé. Lorsque la densité électronique change, le profil de diffraction est modifié quel que soit le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  considéré :

$$A(\vec{q}) = A_0 \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.9)$$

Parmi les défauts de phase, on recense les dislocations, les désinclinaisons, et les fautes d'empilement. Tous se construisent à partir du cristal parfait en effectuant des déplacements atomiques à partir du voisinage du défaut, jusqu'à l'infini. On trouve les éventuelles modifications de densité électronique en proximité immédiate du défaut. Les défauts de phase, contrairement aux défauts d'amplitude, ne sont pas visibles aux petits angles en diffraction. En effet, en prenant toujours comme expression de l'amplitude diffractée la transformée de Fourier de la densité électronique, l'amplitude en présence d'un défaut de phase caractérisé par une phase  $\varphi(\vec{r})$  s'écrit :

$$A(\vec{q}) = A_0 \int \rho(\vec{r}) \exp(i[\vec{q} \cdot \vec{r} + \varphi(\vec{r})]) d^3\vec{r} \quad (2.10)$$

En considérant que  $\varphi(\vec{r}) = \vec{q} \cdot \vec{u}_r$  où  $\vec{u}_r$  sont les déplacements atomiques, on obtient :

$$A(\vec{q}) = A_0 \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot [\vec{r} + \vec{u}_r]) d^3\vec{r} \quad (2.11)$$

$$\stackrel{u_r \ll r}{\approx} A_0 \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) [1 + i\vec{q} \cdot \vec{u}_r] d^3\vec{r} \quad (2.12)$$



Lorsqu'on cherche l'amplitude aux petits angles, on a en plus  $\|\vec{q}\|$  très petit, et le terme  $\vec{q} \cdot \vec{u}_r$  devient du deuxième ordre. Alors on peut considérer que la contribution qu'ajoute ce terme est nulle, et on retrouve l'amplitude du cristal parfait.

Les rayons X classiques ne sont pas insensibles aux défauts. Les effets des défauts résultent dans ce cas d'une moyenne statistique sur un ensemble de défauts, dans des conditions où l'hypothèse ergodique, vérifiée dans le cas de grandes concentrations en défauts, s'applique. L'intensité diffractée s'écrit alors [8] :

$$I(\vec{q}) = \sum_{\vec{\rho}_t} I(\vec{\rho}_t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{\rho}_t) \quad (2.13)$$

avec :

$$I(\vec{\rho}_t) = \sum_s \overline{f_s f_{s'}^* \exp\left[i\vec{q} \cdot \left(\delta\vec{R}_s - \delta\vec{R}_{s'}\right)\right]} \quad (2.14)$$

où  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion,  $\vec{\rho}_t$  le vecteur de translation faisant passer d'une maille  $s$  à une maille  $s'$ ,  $f_s$  le facteur de diffusion atomique associé à la maille  $s$  et  $\delta\vec{R}_s$  le déplacement du premier atome de la maille  $s$  par rapport à sa position sans défaut. La moyenne dans la formule 2.14 est effectuée sur l'ensemble statistique constitué de tous les défauts présents dans le volume éclairé.

Il en résulte typiquement soit une modification de l'intensité des pics de Bragg, éventuellement un déplacement des raies (changement de  $\vec{q}$ ), ou un élargissement des profils de taches de Bragg. On peut alors classer les défauts en deux catégories en fonction de leur impact sur les profils de diffraction des rayons X [8]. Les défauts de 1<sup>ère</sup> sont ceux qui n'affectent que l'intensité des pics de Bragg sans modifier leur largeur : ce sont les défauts qui n'engendrent de déplacements atomiques qu'à leur immédiate proximité. Les défauts qui créent un champ de déplacement à grande distance affectent quant à eux les largeurs des raies de diffraction et sont classés parmi les défauts de 2<sup>e</sup> classe. En réalité cette classification en défauts de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>e</sup> classe est très similaire à celle distinguant les défauts de phase des défauts d'amplitude.

L'effet de la présence de défauts dans le volume sondé se répercute sur les mesures de diffraction sous des formes diverses : diffusion diffuse et diffusion de Huang pour les défauts ponctuels, lois de puissance sur les pieds des pics de Bragg pour les dislocations et désinclinaisons, tiges de troncature pour la surface, tiges pour les fautes d'empilement, élargissement des pics de Bragg. Par exemple, la diffusion des rayons X par un échantillon contenant un ensemble de dislocations rectilignes réparties au hasard se répercute sur les pieds des pics de Bragg en les écartant de la distribution gaussienne suivant une loi décroissant en  $1/q^3$  [8]. Ce cas est intéressant car nous verrons que dans le cas de la diffraction par un faisceau cohérent, la distribution d'intensité est très différente.

Lorsque la mesure de diffraction est réalisée en utilisant un faisceau cohérent sur toute la taille du faisceau (donc du volume sondé), l'information des déphasages atomiques va avoir des conséquences plus importantes sur le profil de diffraction. Cela provient du fait qu'en faisant la mesure de cette manière, ce sont les amplitudes de diffusion provenant des régions déphasées qui vont s'ajouter, et non les intensités diffusées comme l'exprime la formule 2.13 :

$$I(\vec{q}) = \left| \sum_i A_i(q) \right|^2 \quad (2.15)$$

où l'indice  $i$  dans cette équation fait référence à une région ordonnée. Chacune de ces régions donne lieu à une amplitude de diffusion  $A_i(q)$ , et la somme de ces amplitudes fait apparaître des termes croisés donnant lieu à des interférences. Dans le cas d'une grande concentration en défauts, les interférences vont être nombreuses et compliquées, et le profil de diffraction ne sera plus un pic lissé par la moyenne statistique, mais une forêt de pics fins issus des interférences, que l'on appelle *speckles*. La première image de speckle en diffraction cohérente des rayons X a été obtenue en 1991 lors d'une étude des domaines en antiphase dans  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [9]. La figure 2.8 est un exemple de pic de Bragg contenant des speckles à cause de la présence de régions désordonnées dans le volume éclairé (images tirées de [10]), obtenu dans le régime prétransitionnel de  $\text{SrTiO}_3$  où des régions ordonnées nucléent en plusieurs domaines de l'échantillon.

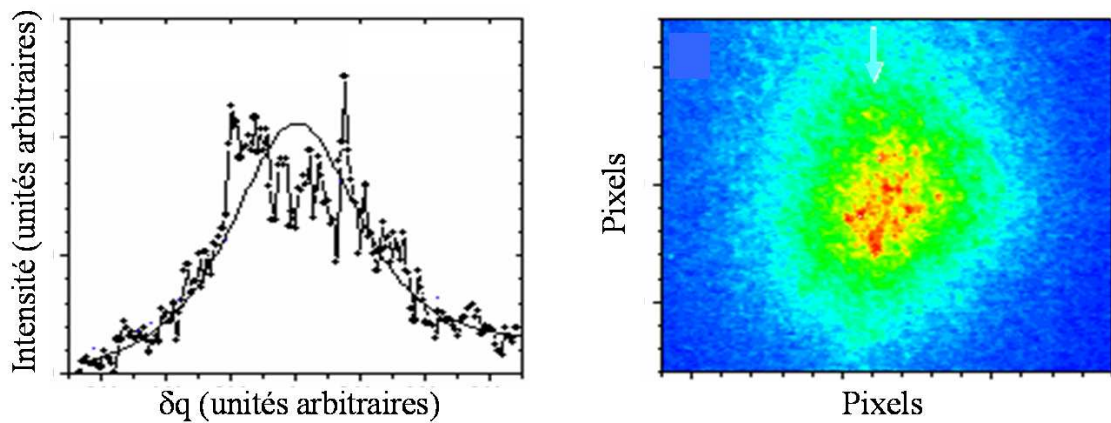


FIGURE 2.8 – Tache de diffraction contenant des speckles. Sur le profil de gauche, la courbe lisse est un profil tel qu'on le mesurerait en diffraction classique. La courbe à points noirs est la même mesure en diffraction cohérente. Les speckles se présentent sous forme d'une forêt de pics dont la distribution suit l'enveloppe du pic de diffraction classique. A droite, une image de speckle (échelle logarithmique) mesurée avec un détecteur bidimensionnel est représentée (images issues de [10]).

De manière générale, lorsque de nombreux défauts sont présents dans le volume sondé, l'image de speckle obtenue est complexe. Pourtant, on peut extraire un certain nombre d'informations de la distribution d'intensité mesurée (voir figure 2.9). Les speckles sont regroupés dans une région de l'espace réciproque dont la largeur à mi-hauteur  $\Delta Q$  est inversement proportionnelle à la taille moyenne des régions déphasées dans l'espace réel  $l_d$  :  $\Delta Q = 2\pi/l_d$  [11]. Par ailleurs, les speckles ont une largeur dans la direction perpendiculaire à  $\vec{Q}$  égale à l'inverse de la taille du faisceau  $\sigma$  :  $2\pi/\sigma$ . Dans la direction de  $\vec{Q}$ , leur largeur est donnée par l'inverse de la longueur de pénétration  $M = \mu^{-1} \sin\theta$  :  $2\pi/M$ .

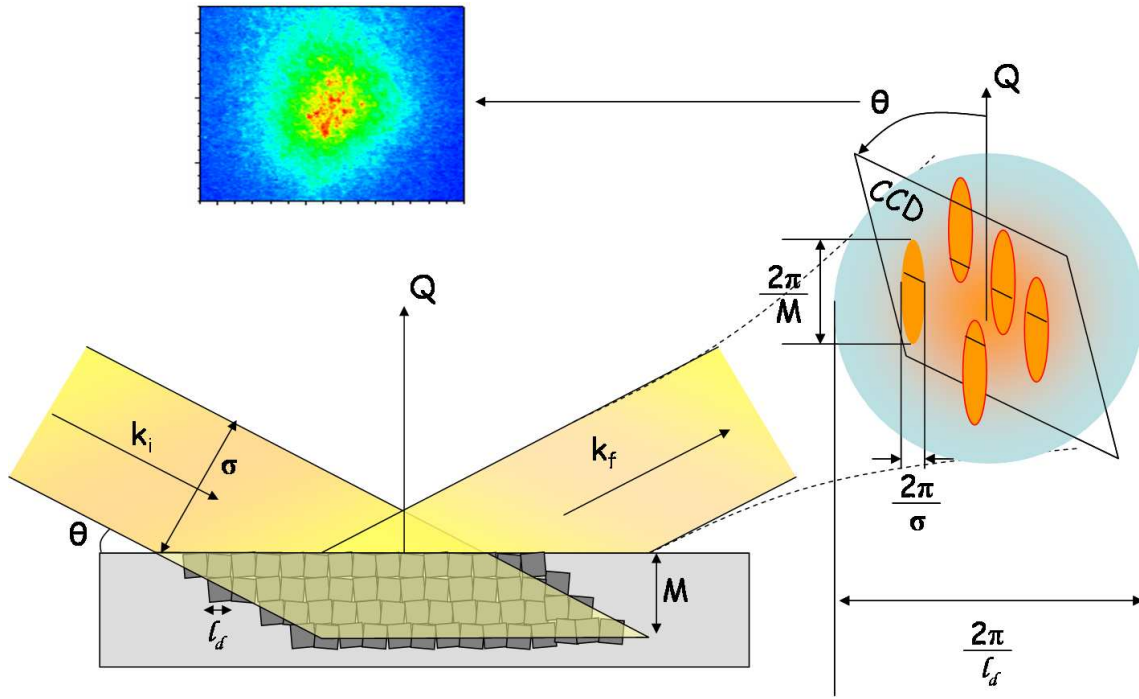


FIGURE 2.9 – Le faisceau cohérent arrive sur l'échantillon avec un angle d'incidence  $\theta$ , et pénètre d'une valeur  $M = \mu^{-1} \sin \theta$ . Il voit des régions déphasées d'extension moyenne  $l_d$ . Le profil de diffraction correspondant est une image constituée de speckles, chacun ayant une largeur  $2\pi/M \times 2\pi/\sigma$ , où  $\sigma$  est la taille du faisceau, et concentrés dans une région d'extension  $2\pi/l_d$  dans l'espace réciproque.

Il est important de souligner ici que pour qu'une image de speckle soit mesurée, il faut que le système étudié soit stable sur au moins la durée de l'acquisition. Si le système présente des fluctuations temporelles plus rapides que la durée de l'acquisition, les speckles seront moyennés, et un pic lissé par cette moyenne sera observé. La technique XPCS (X-ray Photon Correlation Spectroscopy) est une technique utilisant la diffraction par un faisceau cohérent de rayons X sur un système de manière à obtenir une image de speckle, et d'en étudier l'évolution temporelle [12]. Cela permet d'étudier la dynamique de certains phénomènes physiques lents, tels que des processus de diffusion.

Toute cette description concernait le cas de défauts nombreux donnant lieu à des images de speckles compliquées. Nous allons voir dans le paragraphe 2.3 que si l'étude de volumes contenant beaucoup de défauts est délicate, les images obtenues dans des volumes contenant un défaut isolé sont tout à fait interprétables et donnent de précieux renseignements sur la configuration du défaut dans l'espace réel.

Dans le cas de défauts ponctuels, les faisceaux cohérents restent insensibles à leur présence, car ils ont une extension très limitée. Ainsi, la diffraction cohérente des rayons X

n'apporte pas d'information sur les défauts 0D isolés. En ce qui concerne les dislocations, les rayons X cohérents se révèlent très utiles, notamment pour les étudier en volume, ce que les autres techniques peinent à faire, car ils produisent une réelle signature sur le profil de diffraction. Nous étudierons leur cas en détail dans le paragraphe 2.3.2. Pour les défauts 2D, la surface produit, comme en diffraction classique, une tige de troncature. Il est toutefois possible, en rayons X cohérents, d'aller un petit peu plus loin. Par exemple, lorsque la surface est légèrement inclinée par rapport à une famille de plans réticulaires, des marches peuvent apparaître avec une périodicité bien déterminée, et la tige de troncature est alors structurée par des franges correspondant à la périodicité des marches. En ce qui concerne les fautes d'empilement, nous verrons également qu'en plus de la tige diffuse visible en diffraction classique, un saut de phase est présent, donnant lieu à un dédoublement de la tache de diffraction en cohérence. Enfin, en ce qui concerne les défauts 3D, des mesures en diffraction cohérente des rayons X ont permis de faire une reconstruction d'un précipité dans un alliage d'aluminium [13].

Une autre technique utilisant les rayons X cohérent est l'imagerie par reconstruction. Le but est alors de faire une mesure dans l'espace réciproque, et de calculer la transformée de Fourier inverse de la distribution mesurée, en imposant certaines contraintes, puis de vérifier en refaisant une transformée de Fourier du résultat obtenu si la distribution d'intensité recalculée correspond bien à la mesure. La reconstruction est en principe capable de remonter à la phase de l'objet diffractant par un processus itératif utilisant des Transformée de Fourier et des Transformées de Fourier inverse entre l'espace réel et l'espace réciproque. À chaque étape du processus, un certain nombre de contraintes raisonnables sont imposées. Ainsi, une image de l'espace réel est accessible : c'est une méthode d'imagerie indirecte, qui a fait ses preuves dans le domaine des Ultra-Violets et des rayons X mous [14], et qui s'étend aux rayons X durs [15, 16, 17, 18], en utilisant cette fois la diffraction aux petits et aux grands angles, permettant d'avoir des informations sur le volume de l'échantillon.

## 2.3 Signature d'un défaut de phase de $\pi$ sous faisceau X cohérent

Quand les défauts sont trop nombreux, l'image de speckle est complexe et difficile à interpréter en termes de configuration dans l'espace réel sans reconstruction. En revanche, l'étude de défauts isolés tels que les dislocations est tout à fait possible, et donne des renseignements très subtils sur la configuration du défaut dans l'espace réel. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser au cas particulier des défauts de phase de  $\pi$ , tels que les dislocations, isolés en volume.

### 2.3.1 Cas général

Les défauts de phase de  $\pi$  sont très courants, car ils concernent un grand nombre de dislocations. Ces défauts vont être au centre de notre discussion dans ce travail, et nous détaillerons donc leur cas au paragraphe suivant. Nous allons à présent montrer l'effet qu'a la présence d'un défaut de phase de  $\pi$  sur le profil de diffraction.

Considérons tout d'abord un arrangement atomique parfait de paramètre de maille  $a$ , dans un cristal 1D fini de dimension  $L$ . Alors, la distribution d'intensité d'un pic de Bragg

associé à la périodicité  $a$  s'écrit :

$$I(q) = |A(q) A^*(q)| \quad (2.16)$$

$$= \left| \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \exp(iqx) dx \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \exp(-iqx) dx \right| \quad (2.17)$$

$$= \frac{L^2}{4} \left[ \frac{\sin^2\left[\left(\frac{2\pi}{a} + q\right) \frac{L}{2}\right]}{\left(\frac{2\pi}{a} + q\right)^2 \frac{L^2}{4}} + \frac{\sin^2\left[\left(\frac{2\pi}{a} - q\right) \frac{L}{2}\right]}{\left(\frac{2\pi}{a} - q\right)^2 \frac{L^2}{4}} \right] \quad (2.18)$$

On trouve donc comme attendu un pic de Bragg aux positions  $q = \pm \frac{2\pi}{a}$  (voir figure 2.10). On a négligé ici le terme croisé, car lorsque  $L$  est suffisamment grand, la contribution de ce terme est négligeable.

Considérons à présent le même arrangement périodique, mais avec un défaut de phase de  $\pi$  placé au centre de la chaîne, en  $x = 0$  (voir figure 2.10). On peut voir ce système comme un arrangement périodique identique à celui dans le cas sans défaut entre  $x = -L/2$  et  $x = 0$ , et le même arrangement périodique déphasé de la quantité  $qa/2$  entre  $x = 0$  et  $x = L/2$ . Ainsi, l'amplitude totale diffusée par le système est la somme des amplitudes diffusées par chacune des deux moitiés. En appelant  $A_1(q)$  l'amplitude diffusée par la moitié  $x < 0$  du système, l'amplitude totale  $A(q)$  s'écrit :

$$A(q) = A_1(q) + A_1(q) \exp\left(i\frac{qa}{2}\right) \quad (2.19)$$

Si on calcule l'amplitude diffusée en  $q = \frac{2\pi}{a}$ , c'est-à-dire à la position théorique du pic de Bragg dans un système sans défaut, on trouve à présent, avec  $\frac{qa}{2} = \pi$  :  $A(q) = A_1(q) - A_1(q) = 0$ . Ce résultat est une conséquence très forte de la présence d'un défaut de phase de  $\pi$  dans un système : lorsqu'un défaut de phase de  $\pi$  est placé au centre du volume sondé, les deux demi-volumes déphasés de  $\pi$  contribuent à des amplitudes de diffusion qui interfèrent de manière destructrice en  $q = \frac{2\pi}{a}$ . L'intensité attendue en ce point est exactement nulle. La figure 2.10 illustre le profil de  $I(q)$  autour de  $q = \frac{2\pi}{a}$  pour deux arrangements, l'un parfait, et l'autre contenant un saut de phase de  $\pi$  au milieu du volume. On voit bien que l'intensité est nulle en ce point dans le cas où un saut de phase de  $\pi$  est inséré au milieu du volume. Par ailleurs, cette distribution d'intensité a d'autres caractéristiques très importantes : le pic est dédoublé, et chacun des deux pics apparaissant autour de  $q = \frac{2\pi}{a}$  a la même largeur que le pic correspondant au système sans défaut. En outre, l'intensité maximale est réduite d'un facteur deux en passant du système parfait au système avec défaut. Ces trois caractéristiques :

1. intensité nulle en  $q = 2\pi/a$
2. largeurs des deux pics égale à celle du pic unique
3. intensité au maximum divisée par deux

constituent une véritable signature du défaut de phase de  $\pi$  présent au milieu du volume sondé. Il faut bien noter ici qu'un tel profil ne peut pas être obtenu si on considère un défaut

autre qu'un défaut de phase. En effet, si deux domaines d'orientation ou de paramètre de maille différents étaient présents, on aurait aussi affaire à deux pics, mais leur largeur serait deux fois plus grande.

Toute cette discussion est valable également dans un système réel à trois dimensions. Nous allons étudier ce cas dans le paragraphe suivant puisqu'il correspond à la présence d'une dislocation.

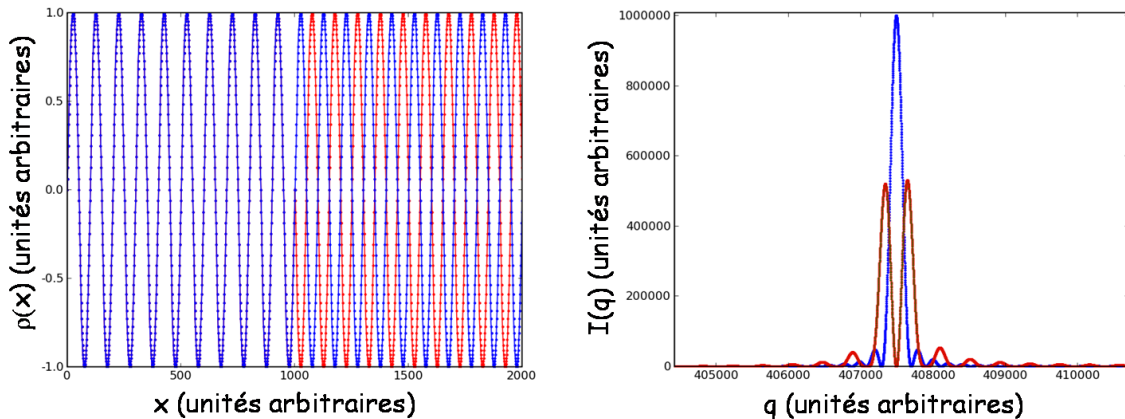


FIGURE 2.10 – Profils de diffraction (à droite) obtenus autour de  $q = \frac{2\pi}{a}$  lorsqu'un défaut de phase de  $\pi$  est placé au centre d'une chaîne 1D de paramètre  $a$  (courbe rouge), et comparaison avec le cas sans défaut (courbe bleue).

### 2.3.2 Cas des dislocations

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1.2, les dislocations peuvent être représentées par la phase correspondant au champ de déplacement des atomes (équation 2.7 pour une dislocation coin). Cette formule de la phase fait apparaître un déphasage continu de  $\pi$  entre les demi-volumes  $x > x_0$  et  $x < x_0$ , ainsi qu'entre les demi-volumes  $y > y_0$  et  $y < y_0$ . La continuité de la phase est assurée par la fonction  $\tan^{-1}()$ . Ainsi, le cas des dislocations est une extension d'un défaut de phase de  $\pi$ , dans un espace à trois dimensions. Pour le cas des dislocations coins, la phase est invariante dans la direction de la ligne de dislocation, ce qui limite le problème aux deux dimensions où la phase varie. Dans cette formule apparaissent différents paramètres : le rapport des constantes de raideur suivant  $x$  et  $y$  :  $\frac{K_x}{K_y}$ , et la position de la ligne de dislocation  $(x_0, y_0)$ . Nous allons étudier l'effet de ces paramètres sur les profils obtenus en diffraction cohérente.

#### Effet des constantes de raideur

La formulation en terme de phase de la dislocation fait apparaître les constantes de raideur du milieu dans lequel la dislocation est créée. Ces constantes de raideur déterminent la manière dont les atomes relaxent autour du défaut. Elles influencent donc directement la structure atomique, et la répercussion sur le profil de diffraction va donc en dépendre



fortement. La figure 2.11 représente la phase  $\varphi(x, y)$  décrivant une dislocation coin, pour plusieurs rapports de constantes de raideur.

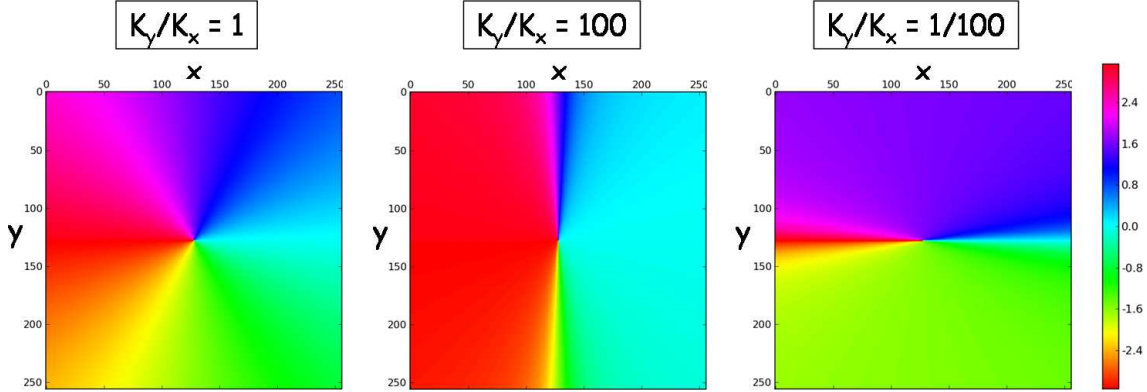


FIGURE 2.11 – Profils de  $\varphi(x, y)$  en 2D d'après l'équation 2.7 pour plusieurs valeurs de contraintes.

Sur cette figure, l'échelle de couleurs représente la phase. On voit qu'il y a continuité de la phase dans la région  $x < x_0$  autour de  $y = 0$ . La seule région où la phase n'est pas continue se trouve en fait au niveau de la ligne de dislocation. Lorsqu'on se trouve en  $(x_0, y_0)$ , on subit un véritable saut de phase aussi bien en passant de la région  $y < y_0$  à la région  $y > y_0$  que de la région  $x < x_0$  à la région  $x > x_0$ . La ligne de dislocation constitue donc une ligne de singularité pour la phase, et c'est pourquoi l'arrangement des atomes à proximité immédiate des lignes de dislocation est toujours mal modélisé. Il apparaît sur les profils de phase que la présence d'une dislocation induit un saut de phase de  $\pi$  à chaque fois que l'on traverse la ligne de dislocation, et ce quelle que soit l'anisotropie des constantes de raideur du matériau.

Des calculs ont été menés pour caractériser l'effet des constantes de force sur le profil de diffraction mesuré en rayons X cohérents. La figure 2.12 explique la méthode de simulation. Dans l'espace réel, un volume de taille  $L \times L$  contient le réseau. Ce volume est inséré dans une boîte vide de taille plus grande ( $8L$  ici), et permet de voir les franges liées à la taille finie du volume avec une bonne résolution, puisque dans un calcul FFT les tailles des tableaux dans l'espace réel et l'espace réciproque sont les mêmes. Le réseau est choisi dans des directions différentes des directions des côtés du volume pour séparer les contributions de la taille finie du volume de ceux de la dislocation dans la discussion qui suit. La figure de diffraction est un pic de Bragg apparaissant à un vecteur de diffusion inversement proportionnel à la périodicité du réseau, et les franges liées à la taille finie du volume contenant le réseau apparaissent perpendiculairement aux limites du volume carré.

La présence d'une dislocation se développant dans un milieu isotrope se traduit sur le profil de diffraction par un pic de Bragg présentant un minimum d'intensité en  $q = 2\pi/a$  (voir figure 2.13a)). La distribution d'intensité autour de ce minimum se présente donc sous la forme d'un tore dont l'axe se trouve en  $q = 2\pi/a$  et dirigé suivant la ligne de la dislocation. L'isotropie de la phase dans l'espace réel se traduit donc par l'isotropie de la

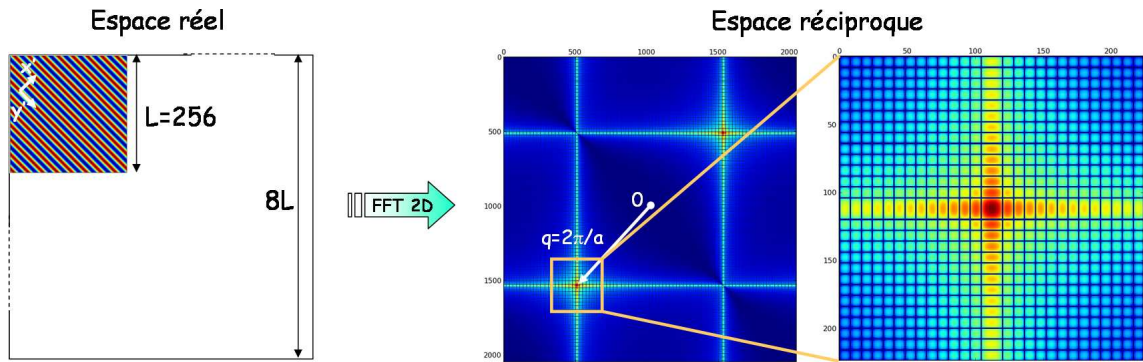


FIGURE 2.12 – Procédé de calcul de l'image de diffraction. Un réseau de taille  $L \times L$  est défini dans l'espace réel. La taille finie de ce volume est prise en compte, en insérant le réseau dans une boîte vide de taille totale  $8L$ . La figure de diffraction est un pic de Bragg associé à la périodicité du réseau réel, ainsi que des franges verticales et horizontales correspondant à la taille finie du volume (échelle logarithmique). Ici,  $L = 256$ .

distribution d'intensité dans l'espace réciproque.

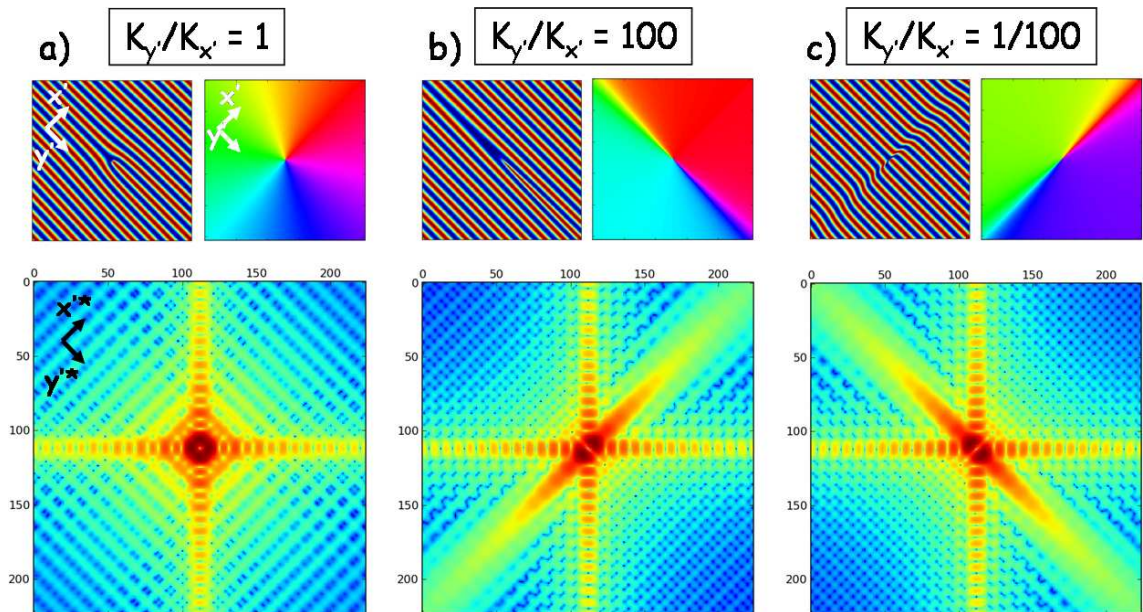


FIGURE 2.13 – Représentation en échelle logarithmique de dislocations coins et de la phase  $\varphi(x', y')$  correspondante ainsi que de la transformée de Fourier du volume contenant un tel défaut de phase. Comparaison pour différentes valeurs de contraintes.

Lorsque les constantes de raideur sont différentes suivant les directions  $x$  et  $y$ , les



déphasages de  $\pi$  sont toujours présents entre les volumes (figure 2.13b) et c)). Cependant, le déphasage dans la direction la plus "molle", en termes de raideur du réseau, s'étend sur des régions bien plus vastes que dans la direction rigide. Dans la direction rigide, le cône de déphasage est très étroit, et par conséquent les atomes sont déphasés sur une région très serrée autour du défaut. C'est pourquoi, sur le profil de diffraction, la distribution d'intensité n'est plus isotrope sous la forme d'un tore, mais apparaît principalement suivant une direction privilégiée. Un dédoublement très similaire au cas du défaut de phase de  $\pi$  à 1D tel que celui décrit au paragraphe 2.3.1 est alors mesuré, dans la direction où les volumes déphasés sont de plus grande taille, c'est-à-dire selon la direction la plus "molle" du réseau. Cela résulte en réalité du fait que lorsque le milieu n'est plus isotrope, on se rapproche du cas du défaut discontinu, présentant un saut de phase de  $\pi$ . Cela se traduit également sur le profil de diffraction par l'apparition d'une ligne diffuse dans la direction molle, qui est la transformée de Fourier d'un défaut plan perpendiculaire à cette ligne diffuse. En effet, un plan entier de très faible épaisseur, constitué par la direction de la ligne de dislocation et par la direction la plus rigide, constitue un saut de phase de  $\pi$  entre les deux demi-volumes que l'on trouve dans la direction molle. Ainsi, lorsque le milieu est très anisotrope, la présence d'une dislocation dans le volume doit faire apparaître une telle tige diffuse.

Il est important de souligner ici que le fait de trouver des constantes de raideur anisotropes brise la symétrie de rotation de la distribution d'intensité autour de  $q = 2\pi/a$ , mais conserve la centro-symétrie de la distribution, de la même manière que dans l'espace réel.

### Effet de la position de la ligne dans le volume

Outre les constantes de raideur du matériau, la position de la ligne de dislocation dans le volume éclairé joue un rôle très important. Le couple  $(x_0, y_0)$  est en effet le deuxième paramètre qui peut faire varier la valeur de la phase  $\varphi(x, y)$  (voir formule 2.7). Nous allons étudier dans ce paragraphe l'effet qu'a le paramètre position de la ligne sur le profil obtenu en diffraction cohérente.

La figure 2.14 concerne une dislocation coin se développant dans un matériau isotrope. Les trois images correspondent à trois positions différentes dans le volume éclairé.

Analysons la première image (figure 2.14a)), pour laquelle  $(x_0, y_0) = (L/4, L/4)$  où  $L$  est la taille du volume éclairé dans les directions  $x$  et  $y$ . Si on compare le profil de diffraction obtenu avec celui de la figure 2.13, il apparaît immédiatement que la distribution d'intensité n'est plus isotrope autour de  $q = \frac{2\pi}{a}$ . L'intensité est concentrée selon une direction privilégiée, correspondant à la direction perpendiculaire à celle suivie pour translater la position de la ligne de dislocation depuis le centre du volume. Cela peut se comprendre en analysant le profil de phase de la figure 2.14a). Le fait de translater la ligne de dislocation a laissé une place plus importante pour la phase située dans les régions  $x > x_0$  et  $y > y_0$ . Ainsi, suivant  $y'$ , le rapport des volumes en antiphase n'est pas le même, et donc le dédoublement n'apparaît plus aussi intense dans la direction  $y'^*$  que dans la direction  $x'^*$ . La figure 2.14b) montre également un comportement similaire quand la ligne de dislocation est translaturée suivant la direction  $x'$ . Enfin, la figure 2.14c) correspond à une situation où la ligne de dislocation est très excentrée dans le volume sondé. Dans ce cas, le profil de phase montre que les régions déphasées sont en volume minoritaire. Le réseau est très peu

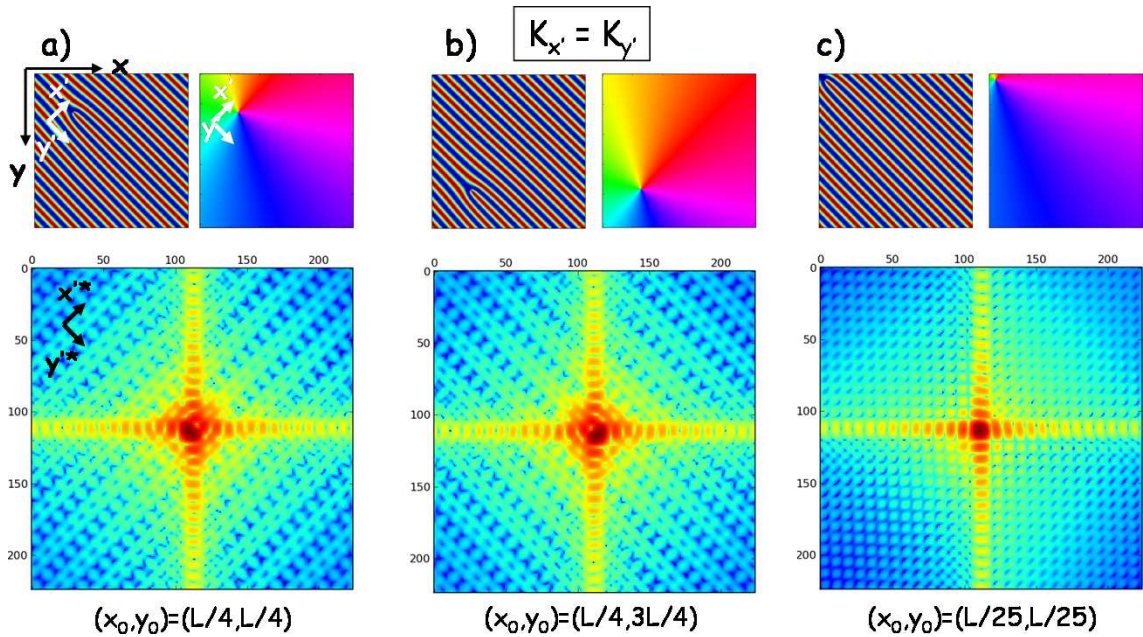


FIGURE 2.14 – Représentation en échelle logarithmique de la distribution d'intensité autour du pic de Bragg lorsqu'une dislocation coin se trouve à différentes positions dans le volume, dans le cas d'un matériau isotrope.  $L$  est la taille du volume dans les directions  $x$  et  $y$ .

distordu, et on s'approche du réseau parfait dans une grande partie du volume éclairé. Les déphasages ne sont plus suffisants pour faire apparaître un dédoublement du pic de Bragg. Seule une légère distorsion des franges est visible.

Le cas d'une dislocation coin se développant dans un milieu anisotrope du point de vue des constantes de raideur a des effets subtilement différents. La figure 2.15 illustre la présence d'une dislocation coin placée en diverses positions dans un milieu tel que  $K_{x'} = 100K_{y'}$ .

L'image 2.15a) rappelle la situation lorsque  $x_0$  et  $y_0$  sont au milieu du volume éclairé. Lorsqu'on déplace la ligne de dislocation dans la direction rigide (c'est-à-dire  $x'$  pour ce cas-ci), le profil de diffraction est légèrement modifié, mais conserve les caractéristiques principales : le dédoublement est toujours présent, dans la même direction, seul le rapport d'intensité des deux pics a changé (figure 2.15b)). Ceci se comprend bien en analysant le profil de phase correspondant à cette situation : en effet, on trouve toujours un saut de phase de  $\pi$  en passant de  $y' < 0$  à  $y' > 0$ , du fait de la courbure des plans atomiques dans cette direction molle. Ainsi, si le déphasage est toujours bien présent, le dédoublement apparaît. Par ailleurs, la tige diffuse apparaît toujours suivant  $y'^*$ , et est peu modifiée par rapport au cas centré. La situation est très différente si on translate la ligne de dislocation suivant la direction molle (figure 2.15c)) : le profil de phase montre que les taille des deux régions déphasées de  $\pi$  sont très différentes. Cela a pour conséquence une disparition du dédoublement sur le profil de diffraction, et une contribution moins importante de la ligne diffuse liée au plan de saut de phase. Par ailleurs, on note également une différence de

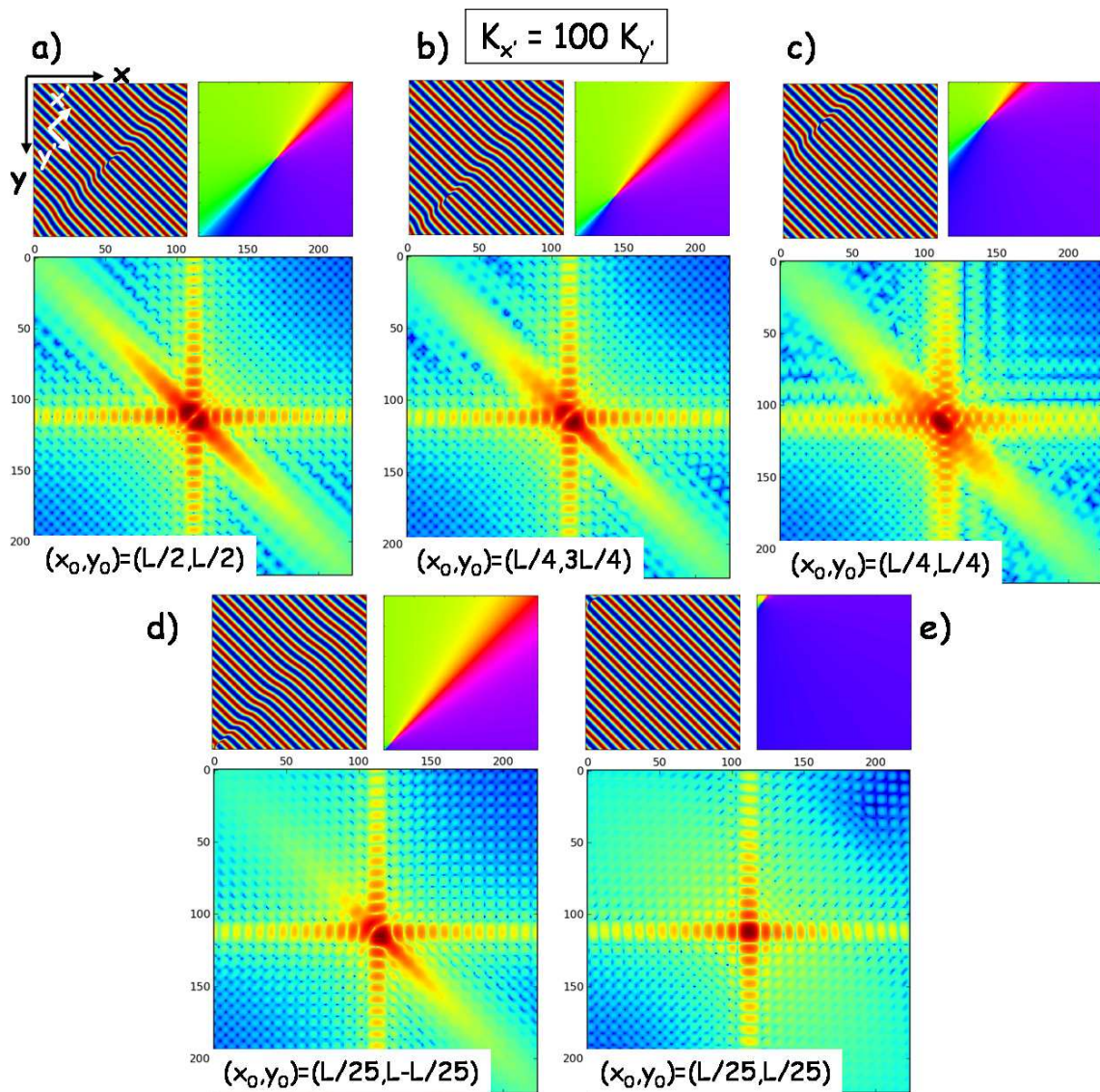


FIGURE 2.15 – Représentation en échelle logarithmique de la distribution d'intensité autour du pic de Bragg lorsqu'une dislocation coin se trouve à différentes positions dans le volume, dans le cas d'un matériau ayant des constantes de force anisotropes.  $L$  est la taille du volume dans les directions  $x$  et  $y$ .

comportement lorsque la ligne de dislocation est très décentrée, suivant que la translation s'effectue dans la direction rigide ou dans la direction molle. Si la ligne de dislocation est déplacée suivant la direction rigide (figure 2.15d), le dédoublement est toujours présent (la ligne peut même se trouver à l'extérieur du volume), alors que le dédoublement disparaît si la translation est effectuée dans la direction molle (figure 2.15e). Cela s'interprète de la même manière que précédemment à l'aide des profils de phase.



Dans tous les cas, il apparaît clairement que l'effet de la position de la ligne de dislocation dans le volume éclairé est très différent de celui des constantes de force. Si l'anisotropie de ces dernières conservent la centro-symétrie de la distribution d'intensité, le fait de décentrer la ligne de dislocation dans le volume éclairé a pour effet de briser la centro-symétrie de la distribution d'intensité autour de  $q = \frac{2\pi}{a}$ .

Les dislocations sont donc des défauts qui ont une véritable signature en diffraction cohérente des rayons X. Les dislocations vis ou mixtes peuvent être générées par une phase de même type, avec une fonction  $\tan^{-1}()$ , seule la dépendance spatiale de cette fonction change. On peut alors transposer tous les résultats obtenus avec les dislocations coins aux dislocations vis et mixtes, mais en les appliquant à des directions différentes.

Dans le paragraphe suivant, un exemple d'étude par diffraction cohérente des rayons X d'un composé contenant des dislocations bien connues est présenté.

## 2.4 Un composé parfait ... plein de défauts isolés ! Boucles de dislocations dans le Silicium

### 2.4.1 Silicium et boucles de dislocation : présentation

Pour illustrer les profils de diffraction cohérente que nous avons discutés au paragraphe précédent, l'étude par diffraction cohérente des rayons X d'un composé contenant des dislocations bien déterminées est présentée dans ce paragraphe. Il s'agit d'un composé dont la structure est parfaitement connue, et dont le réseau est un des plus 'parfaits' que l'on connaisse : le silicium pur monocristallin. Celui-ci est en effet connu pour sa très grande qualité cristalline. Des monocristaux de grande taille peuvent être fabriqués avec une pureté de plus de 99,99999%. Les atomes sont arrangés suivant une structure diamant, qui est une structure cubique à faces centrées avec 4 sites tétraédriques occupés. On peut aussi le décrire comme un enchevêtrement de deux structures cubiques à faces centrées décalées de  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ . Son paramètre de maille vaut 5,43071 Å, à température et pression ambiantes. Ses propriétés semi-conductrices en font un élément très largement utilisé en électronique.

Cependant, l'échantillon que nous avons étudié a été fabriqué délibérément de manière à ce qu'il contienne des défauts. Le cristal utilisé a été obtenu par la méthode de croissance de Czochralski, et contient des impuretés d'oxygène à une concentration de  $10^{18}$  atomes/cm<sup>3</sup>. L'échantillon a ensuite été recuit pendant 35 heures à 1100 °C, ce qui crée des précipités de SiO<sub>x</sub> et engendre des défauts tels que des fautes d'empilement dans la direction de l'empilement ...ABCABC..., c'est-à-dire la direction  $\langle 111 \rangle$ , et bordées par des boucles de dislocation de Franck qui sont des boucles partielles de dislocation de vecteur de Burgers  $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ . Ces boucles sont dites partielles car le vecteur de Burgers n'est pas un multiple du paramètre de réseau. Les fautes d'empilements peuvent être intrinsèques (un plan manquant) ou extrinsèques (un plan supplémentaire). Par ailleurs, outre ces boucles de dislocation partielles, on trouve des boucles parfaites de dislocation, dites prismatiques, de forme hexagonale, dont le vecteur de Burgers est orienté suivant une direction  $\langle 110 \rangle$ . Si le plan de la boucle se trouve dans un plan (111), la dislocation est mixte puisque le vecteur de Burgers n'est dirigé ni parallèlement ni perpendiculairement à la ligne de dislocation (voir figure 2.16).

Une technique très efficace pour visualiser les boucles de dislocation dans un échantillon

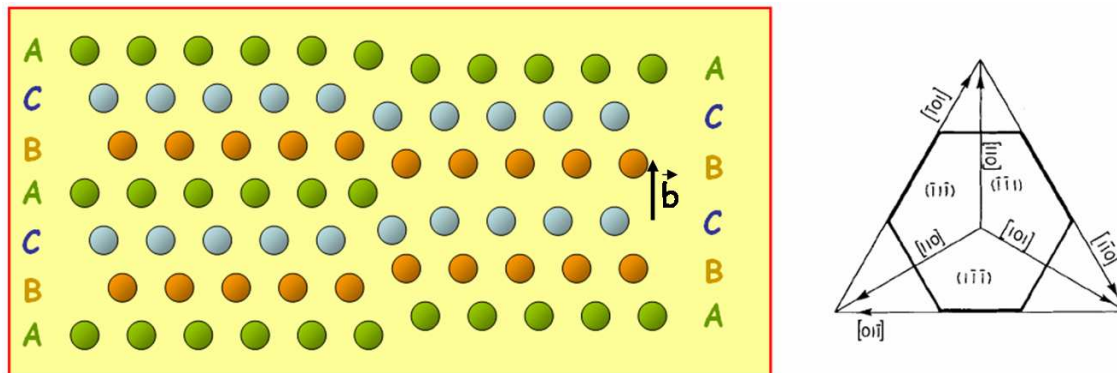


FIGURE 2.16 – À gauche : représentation d'une dislocation partielle intrinsèque, associée à une faute d'empilement. Le vecteur de Burgers représenté vaut  $\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ . À droite : représentation d'une boucle prismatique dans la direction  $\langle 111 \rangle$  [19]. Le vecteur de Burgers est orienté suivant un axe  $\langle 110 \rangle$ .

est la topographie X. Cette technique consiste à utiliser un faisceau le plus parallèle possible, et à analyser une tache de Bragg. Le plus souvent, cela se fait en transmission mais un montage en réflexion est tout à fait possible. La tache de Bragg est alors une image du volume sondé, où les boucles de dislocation apparaissent avec un contraste différent des zones parfaitement ordonnées. Dans un montage en transmission, les régions ordonnées sont tellement parfaites que la diffraction se fait de manière dynamique. Dans ce cas, la longueur de pénétration dans le matériau est plus petite que celle obtenue dans le cas de la diffraction en régime cinématique. Elle vaut en effet environ  $5 \mu\text{m}$  en régime dynamique contre  $50 \mu\text{m}$  en régime cinématique. Les régions parfaitement ordonnées apparaissent donc sur l'image de topographie avec une faible intensité. Lorsqu'on se trouve à proximité d'une ligne de dislocation, les plans atomiques sont déformés, et on ne se situe plus en régime dynamique mais en régime cinématique. La longueur de pénétration devient plus grande, et cette région fait apparaître une zone de surintensité sur le pic de Bragg. Les boucles partielles apparaissent avec un contraste de surintensité (noir sur un film photographique) alors que les boucles parfaites ont un contraste identique à celui des régions parfaitement ordonnées, c'est-à-dire un contraste de moindre intensité (blanc sur un film photographique). Dans ce dernier cas, seules les zones situées à proximité immédiate de la ligne de dislocation apparaissent en noir. Par ailleurs, les boucles de dislocations apparaissent en topographie à condition que le vecteur de Burgers  $\vec{b}$  ne soit pas perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{q}$  de la tache de Bragg analysée. La figure 2.17 est une image de topographie X sur un échantillon similaire à celui étudié ici, sur la tache de Bragg  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  [19]. Les boucles partielles apparaissent en noir alors que les boucles prismatiques apparaissent en blanc, seule la ligne est noire.

La figure 2.18 est une image en topographie X en transmission de l'échantillon étudié. Comme sur la figure 2.17, on reconnaît les boucles de dislocation partielles et les boucles prismatiques. Certaines boucles sont débouchantes en surface, on les repère facilement à

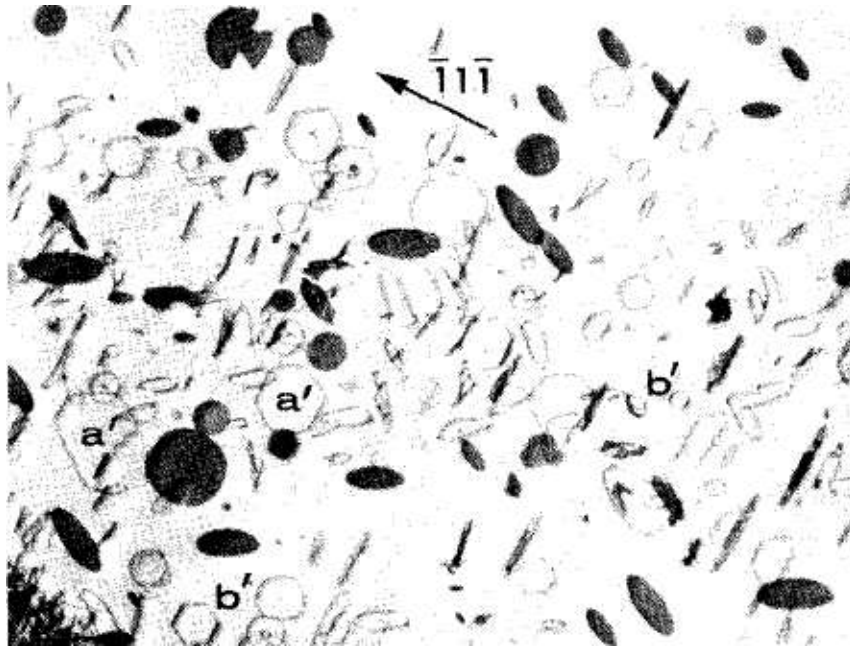


FIGURE 2.17 – Image de topographie X sur un échantillon similaire à celui étudié [19]. Les boucles partielles apparaissent avec un contraste noir, alors que les boucles prismatiques apparaissent avec un contraste blanc, comme les régions parfaitement ordonnées.

leur forme en demi-disque. On voit également que la concentration en défauts n'est pas complètement homogène mais que des lignes de plus grande concentration apparaissent. Par ailleurs, on voit des franges horizontales supplémentaires, dues au fait que l'échantillon n'a pas ses deux faces d'entrée et de sortie du faisceau bien parallèles, ce qui introduit des interférences de type coin d'air.

#### 2.4.2 Le silicium et ses boucles à la lumière des rayons X cohérents : premier contact

##### Le cristal parfait

L'expérience a été réalisée sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL, en utilisant un faisceau de rayons X de 7,1 keV. Le montage était focalisant autant horizontalement que verticalement, les fentes source F2 fermées à  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et les fentes de cohérence F5 à  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ , placées à 8 cm de l'échantillon (voir paragraphe 1.2.2 de description de la ligne CRISTAL). Dans cette configuration, le degré total de cohérence est estimé à  $\beta = 84\%$ , la longueur de cohérence longitudinale à  $\xi_L = 1,75 \mu\text{m}$  et la longueur de cohérence transverse à  $\xi_T = 13 \mu\text{m}$ .

La diffraction a été effectuée en réflexion dans le plan vertical du laboratoire, en utilisant le diffractomètre 6C. La surface de l'échantillon est orientée suivant la direction [110], et la tache de Bragg (220) a été détectée dans ce montage symétrique à un angle de diffraction  $2\theta = 54^\circ$ .

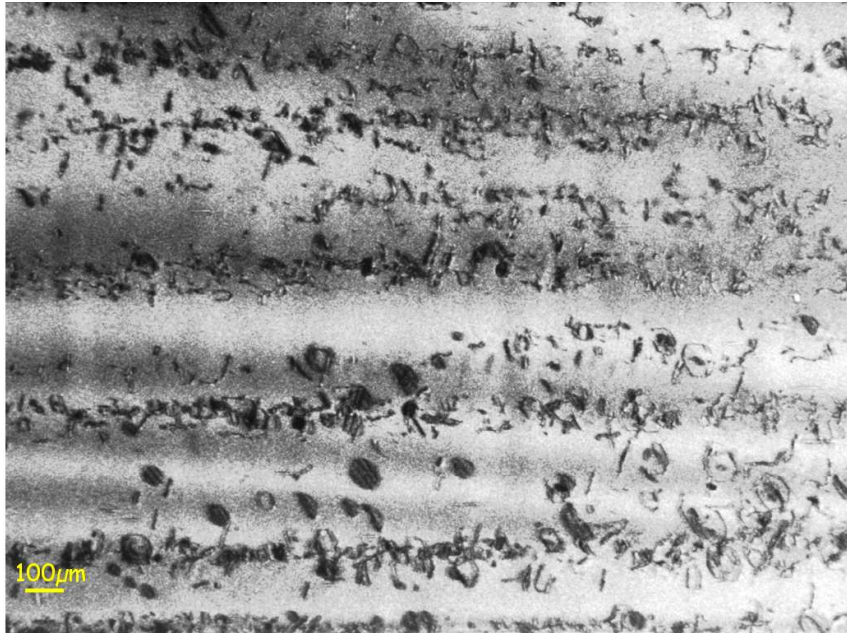


FIGURE 2.18 – Image de topographie X de l'échantillon de Silicium, mesurée sur la Bragg (220).

En diffraction cohérente, la distribution d'intensité autour de la tache de Bragg est assez compliquée car elle fait intervenir de nombreuses contributions. La figure 2.19 illustre la géométrie de l'expérience et schématise, à l'aide de la représentation de la sphère d'Ewald, les différentes contributions à la distribution d'intensité, et ce que l'on voit sur la caméra CCD, c'est-à-dire l'intersection de la distribution avec la sphère d'Ewald.

En diffraction classique, seul un pic de Bragg est mesuré lorsque l'arrangement est parfait : il comporte un seul maximum, et a une certaine largeur liée à la taille du volume sondé, ou à la longueur de corrélation si celle-ci est plus petite. En diffraction cohérente, l'image observée est plus complexe. En effet, les fentes situées juste avant l'échantillon diffractent. Par conséquent, les franges liées à la diffraction de la fente vont apparaître sur le profil de diffraction autour de la position de la tache de Bragg. Elles apparaissent perpendiculairement aux lèvres des fentes, c'est-à-dire suivant les directions verticales et horizontales du laboratoire, dans un plan perpendiculaire à la direction du faisceau incident. Ces franges sont représentées dans la direction verticale sur la figure 2.19 par les franges verticales autour du pic de Bragg. Les franges horizontales sortent du plan de la feuille et ne sont donc pas représentées. Par ailleurs, comme en diffraction classique, la coupure par la surface associée à l'atténuation exponentielle due à la pénétration dans le cristal, fait apparaître une tige de troncature perpendiculaire à la surface, passant par le Bragg. En diffraction cohérente, la tige vient orner également les franges de la fentes. On obtient donc une série de tiges parallèles, représentées sur la figure 2.19 par les tiges rouges. La distribution d'intensité ne se résume donc pas à un pic unique mais à cette distribution d'intensité constituée de tiges dont l'intensité dépend de celle des franges de diffraction des

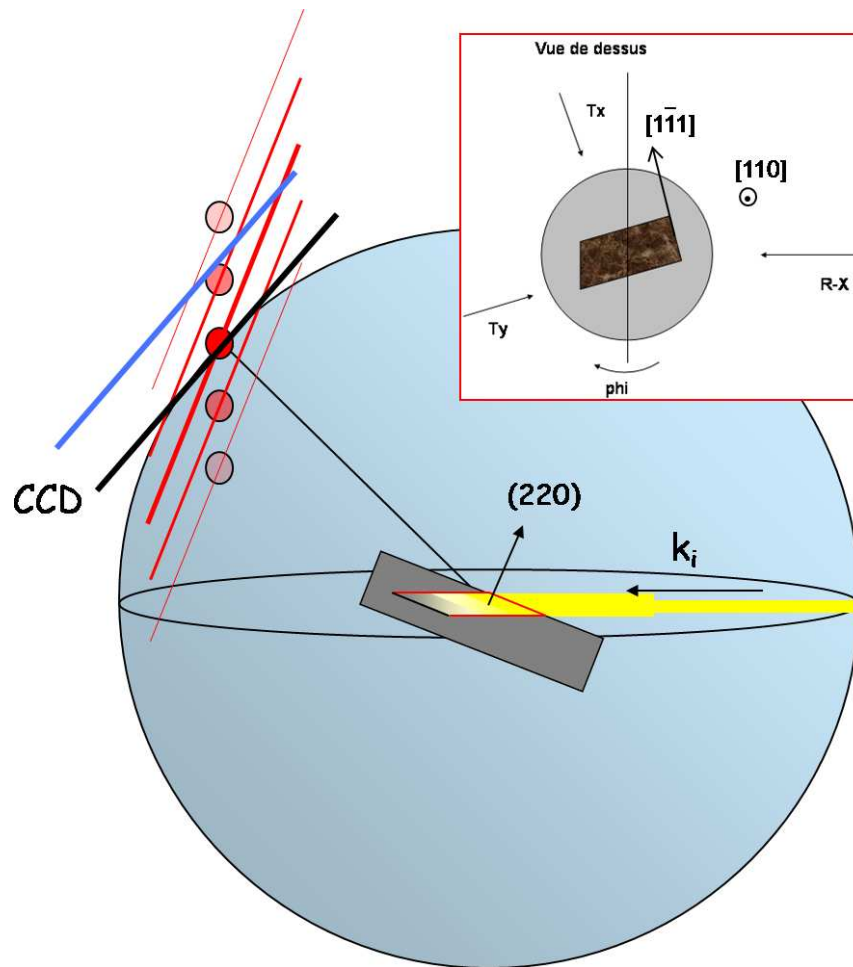


FIGURE 2.19 – Distribution d'intensité du pic de Bragg (220) dans le silicium, lorsqu'un faisceau cohérent de rayons X est utilisé. L'orientation du cristal est représentée, ainsi que les déplacements  $T_x$  et  $T_y$  de la table de translation du diffractomètre 6C de CRISTAL.

fentes. La figure 2.20 est l'image de la réflexion (220) sur la caméra CCD, avec les fentes F5 à  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ .

On voit sur cette figure qu'en plus du pic de Bragg, au centre, les franges de diffraction de la fente F5 apparaissent dans la direction horizontale. L'espacement théorique entre les franges est donné par  $\frac{\lambda D}{a}$  où  $\lambda = 1,7462 \text{ \AA}$ , est la longueur d'onde du faisceau utilisé,  $D = 2,20 \text{ m}$  est la distance entre les fentes et le détecteur et  $a = 4 \mu\text{m}$  est l'ouverture horizontale des fentes. On trouve une valeur d'espacement théorique des franges de  $96 \mu\text{m}$ , ce qui correspond, avec des pixels de  $13 \mu\text{m}$ , à 7,4 pixels de la caméra, ce qui permet de bien les résoudre. La valeur mesurée est bien du même ordre de grandeur que la valeur calculée. En revanche, dans la direction verticale, les franges disparaissent après le premier ordre. Pour comprendre cet effet, il ne faut pas oublier que l'image est obtenue après diffraction par les plans atomiques de l'échantillon. Or l'échantillon étant placé à 8 cm des



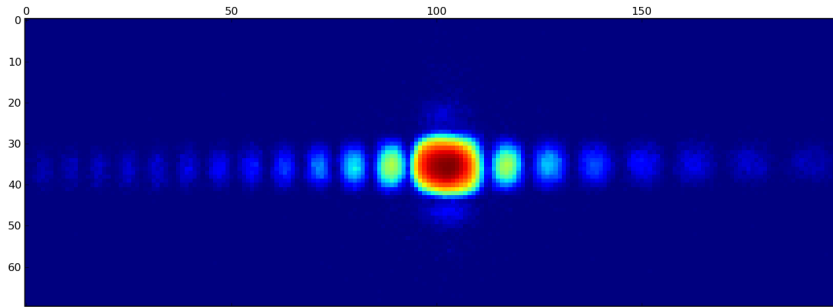


FIGURE 2.20 – Image sur la caméra CCD du pic de Bragg à son maximum. Les franges d’interférences issues de la diffraction par la fente sont visibles dans la direction horizontale jusqu’à un ordre élevé alors que seule la première frange est visible dans la direction verticale.

fentes, avec une ouverture des F5 de  $4 \mu\text{m}$ , la première frange qui arrive sur l’échantillon a une divergence d’environ 2 mdeg verticalement et horizontalement, et la deuxième avec une divergence de 3,5 mdeg, ce qui sort de la largeur de la rocking-curve du silicium. Les franges sont donc coupées dès la deuxième frange dans la direction verticale. La direction horizontale correspond plutôt à une rotation dont l’extension angulaire est plus large, puisque ce déplacement s’effectue presque tangentiellement à la sphère d’Ewald. On voit donc les franges horizontales jusqu’à un ordre élevé.

Sur cette image par ailleurs, la tige de troncature et le pic de Bragg apparaissent à la même position, au niveau du maximum d’intensité. Pour les séparer, il faut décaler l’angle d’incidence  $\theta$  de manière à faire tourner l’espace réciproque autour de l’origine de l’espace réciproque. Ainsi, la sphère d’Ewald va couper la distribution d’intensité différemment, ce qui peut se modéliser de manière approchée par un déplacement de la caméra CCD suivant la direction du faisceau diffracté (voir caméra CCD représentée en bleu sur la figure 2.19). La figure 2.21 montre l’image obtenue sur la caméra CCD lorsque l’angle  $\theta$  incident est décalé de 32 mdeg par rapport à la valeur du  $\theta$  au maximum d’intensité.

Il apparaît sur cette figure une image très différente de celle de la figure 2.20. Chaque frange ou pic est à présent l’intersection de la sphère d’Ewald avec une des tiges de troncature associée au pic de Bragg ou aux franges issues de la diffraction de la fente. Le pic le plus intense dans la partie supérieure de l’image est la tige de troncature associée au pic de Bragg principal. Ensuite, les franges verticales qui en partent viennent de l’intersection avec les tiges associées aux franges issues de la diffraction par la fente, et un maximum est retrouvé sur les franges verticales, au moment où l’on passe par un maximum d’intensité sur les franges de la fente. Cette dernière situation correspond au cas où une des franges issues de la diffraction par la fente, est en condition de diffraction, puisqu’elle arrive avec une incidence légèrement différente de celle du faisceau principal. À tous ces pics et franges sont également associées les franges horizontales provenant de l’intersection des tiges des franges horizontales de la caméra avec la sphère d’Ewald. Il faut noter que sur cette image, les franges sont visibles dans la direction verticale car l’intensité n’est plus dominée par celle du pic de Bragg à son maximum. On peut ainsi voir les intensités des franges verticales

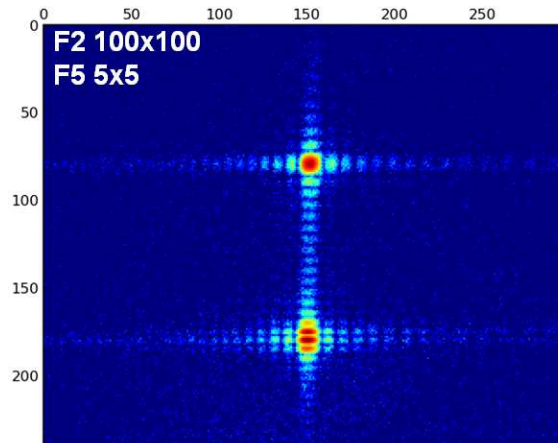


FIGURE 2.21 – Image sur la caméra CCD de la distribution d’intensité pic de Bragg avec un angle  $\theta$  décalé de 32 mdeg (échelle logarithmique).

qui apparaissaient plus faibles auparavant.

Cette distribution, déjà complexe, correspond au cas de la diffraction par une région parfaite du cristal. Nous allons à présent nous intéresser au cas où cette distribution est modifiée, correspondant à la présence d’un défaut dans le volume sondé.

### Premiers signes de la présence de défauts

Dans la plupart des régions sondées, la distribution d’intensité est celle que nous avons décrite au paragraphe précédent, signe de l’excellente qualité cristalline du silicium. Mais dans certaines régions, la distribution est légèrement différente voire complètement différente à certaines positions. Dans ce paragraphe, nous allons passer en revue les différents phénomènes qui apparaissent, modifiant la distribution obtenue dans le cas parfait, présentée dans le paragraphe précédent.

Le premier phénomène apparaît dans certaines régions, lorsqu’on se déplace suivant la direction  $T_x$  (voir figure 2.19), qui est quasiment perpendiculaire à la direction du faisceau incident dans le plan de l’échantillon. Ce phénomène tend à faire s’écarter dans la direction verticale de la caméra, une partie des franges horizontales, ce déplacement se propageant de droite à gauche sur toutes les franges horizontales. Un tel phénomène dissymétrique n’est pas courant lorsqu’on raisonne en terme de diffraction en champ lointain. La figure 2.22 illustre ce phénomène sur plusieurs images prises à des positions en  $T_x$  espacées de  $35 \mu\text{m}$ . Pour cette mesure les fentes F5 étaient ouvertes à  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ , et on s’est placé au maximum de la rocking-curve.

Le faisceau est défini par des fentes ouvertes à  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ , et les translations se font par pas plus grands que la taille du faisceau. Malgré cela, le phénomène reste du même côté du pic de Bragg sur plusieurs images, et est localisé sur quelques franges seulement. Cela incite à penser que le faisceau est en fait plus grand que les  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$  définis par la fente. Et en effet, pour ces valeurs d’ouverture et de distance fentes-échantillon, on se rend compte que l’échantillon est placé légèrement plus loin que la distance de séparation entre

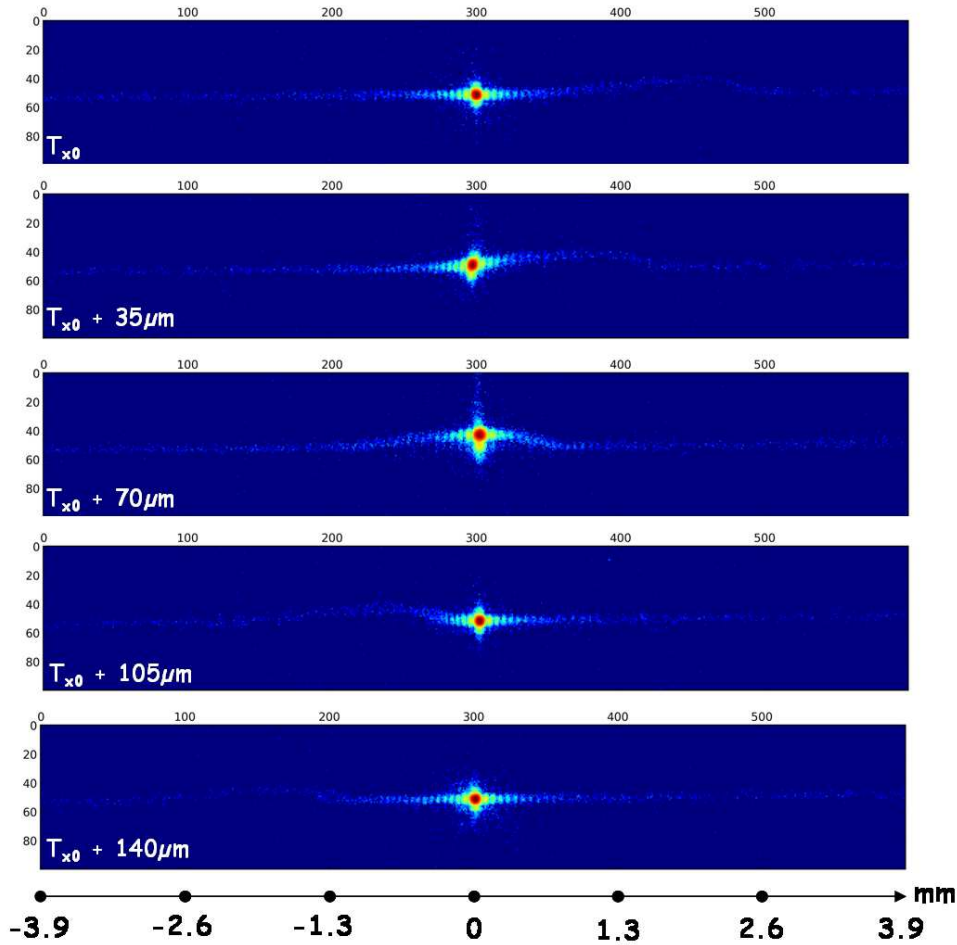


FIGURE 2.22 – Images (échelle logarithmique) montrant l’effet de déplacement des franges, se propageant d’un côté à l’autre lors d’une translation suivant la direction  $T_x$ . Les images sont prises à des positions séparées de  $35 \mu m$  en  $T_x$ , et les fentes F5 étaient ouvertes à  $7 \times 7 \mu m^2$ .

les régimes de Fresnel et de Fraunhofer. En effet, dans ces conditions,  $d_{FF} = a^2/4\lambda \sim 7 \text{ cm}$ , alors que l’échantillon est à  $8 \text{ cm}$  des fentes F5. Au niveau de l’échantillon, le faisceau est alors constitué d’une frange centrale intense ayant à peu près la taille des fentes F5 (2.23a), mais de nombreuses franges d’intensité plus faible s’étendent de part et d’autre de cette frange centrale, et le faisceau s’étend au final sur environ  $200 \mu m$  (figure 2.23b)). Ces franges, présentes au niveau de l’échantillon, du fait que la distance Fresnel-Fraunhofer a été dépassée, ne font plus que se propager jusqu’à la caméra CCD. Ainsi, la délimitation du phénomène sur la caméra CCD permet de remonter à la taille typique de la zone déformée au niveau de l’échantillon. Sur la figure 2.22, la largeur de la zone perturbée est estimée à 100 pixels. Cela correspond à une taille de  $1300 \mu m$  sur la caméra CCD, c’est-à-dire environ 11 franges de part et d’autre du pic de Bragg. La taille de cette zone, au niveau de la caméra et de l’échantillon, est représentée sur la figure 2.23d) par un rectangle rouge.

On trouve que la zone perturbée s'étend, au niveau de l'échantillon, à environ  $50 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à la taille typique des boucles de dislocation présentes dans cet échantillon (figure 2.23c)).

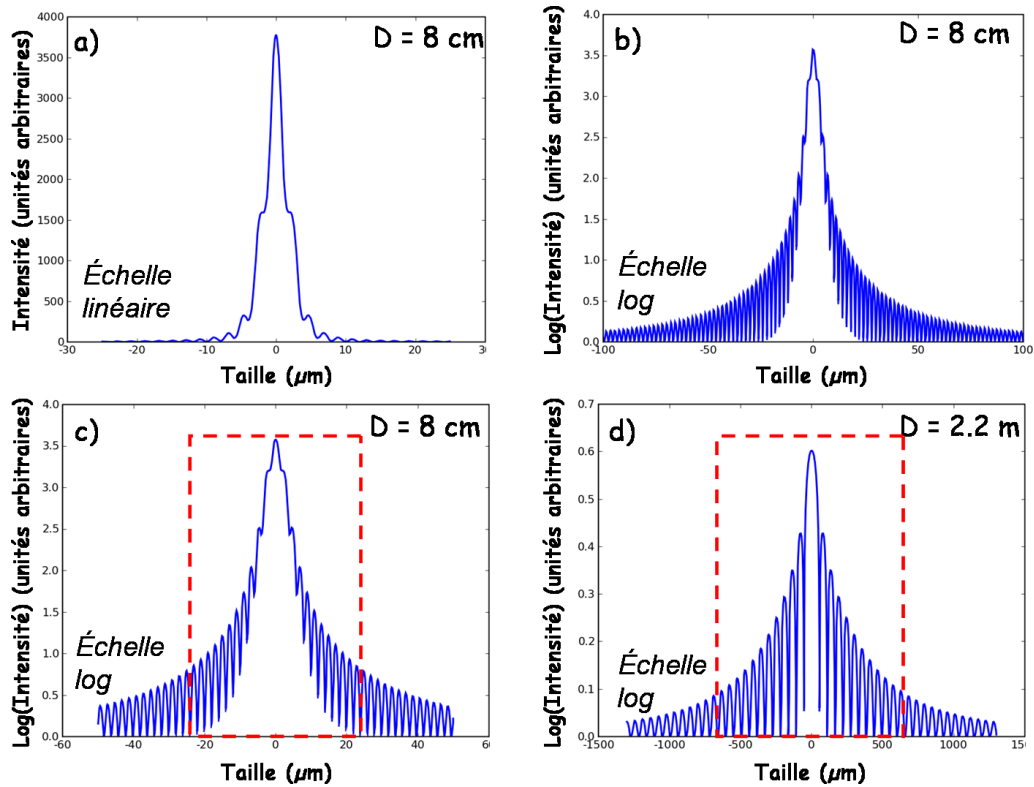


FIGURE 2.23 – Profil du faisceau à une distance  $D$  des fentes F5 ouvertes à  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ .  $D = 8 \text{ cm}$  correspond à la distance où est placé l'échantillon, et  $D = 2,2 \text{ m}$  est la position de la caméra CCD. Ces profils ne tiennent pas compte de la divergence du faisceau avant les fentes F5. La région encadrée en rouge représente la taille du domaine sur lequel se produit l'effet de déplacement des franges lorsqu'il est centré sur le pic de Bragg. La correspondance est faite entre la zone où le phénomène apparaît sur la caméra et la taille correspondante au niveau de l'échantillon, en considérant que les franges présentes à  $D = 8 \text{ cm}$  ne font que se propager jusqu'à la caméra CCD.

Par ailleurs, l'ensemble se déplace au maximum de 10 pixels dans la direction verticale de la caméra CCD qui correspond à la direction  $2\theta$ . Avec des pixels de  $13 \mu\text{m}$  et la caméra CCD étant placée à  $2,12 \text{ m}$  de l'échantillon, cela correspond à un déplacement  $\Delta 2\theta$  :

$$\Delta 2\theta = \frac{10 * 13 \cdot 10^{-6}}{2.2} \frac{180}{\pi} = 3.38 \cdot 10^{-3} \text{ deg} \quad (2.20)$$

La déformation des plans en  $\theta$  est donc estimée à  $\Delta 2\theta/2 = 1.69 \cdot 10^{-3} \text{ deg}$  au maximum. De plus, un léger déplacement horizontal du pic de Bragg intervient sur les deuxième,

troisième et quatrième images de la figure 2.22, de l'ordre de  $\pm 35\mu m$  sur la caméra, ce qui correspond à une variation angulaire de l'orientation des plans atomiques de  $\Delta\chi$  :

$$\Delta\chi = \frac{\pm 35 \cdot 10^{-6}}{2.2} \frac{180}{\pi} = \pm 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ deg} \quad (2.21)$$

Le dernier élément à observer sur les images de la figure 2.22 se situe sur la troisième image, lorsque la zone déformée est centrée sur le pic de Bragg. En plus de cet effet apparaît une zone de surintensité juste en-dessous du maximum du pic de Bragg. Par ailleurs, on note également l'apparition d'intensité supplémentaire sur cette même figure, suivant une ligne verticale passant par le pic de Bragg. Dans tous les cas, ces images ne font pas apparaître de dédoublement de la réflexion de Bragg, signe que la ligne de dislocation ne doit pas se trouver dans le volume sondé.

En d'autres positions de l'échantillon, on observe un dédoublement du pic de Bragg associé à une longue tige oblique passant par le pic de Bragg. La figure 2.24 illustre ces phénomènes, et compare les images obtenues en trois valeurs de  $\theta$  de la rocking-curve pour une même position de l'échantillon.

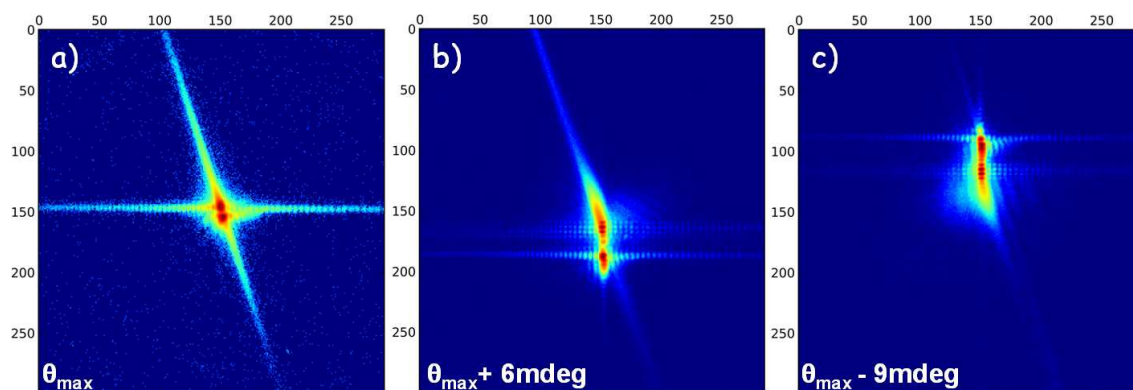


FIGURE 2.24 – Distribution d'intensité en échelle logarithmique autour de la tache de Bragg à différents angles  $\theta$  pour une même position de l'échantillon. Le pic de Bragg est dédoublé lorsqu'on se trouve au sommet de la rocking-curve, à l'angle  $\theta_{max}$ , et une longue tige oblique passe par le Bragg. Pour des angles  $\theta$  légèrement différents de  $\theta_{max}$ , la tige est toujours présente, et passe par les franges du pic de Bragg. Par ailleurs le dédoublement est visible sur la tige de troncature.

On voit sur l'image a) de la figure 2.24 les deux phénomènes : tige oblique et dédoublement. Le dédoublement apparaît dans la direction de la tige oblique. Chacun des deux pics dédoublés a la même largeur que le pic de Bragg associé aux régions parfaitement ordonnées, ce qui laisse présumer que le dédoublement est dû à un saut de phase de  $\pi$  comme décrit dans le paragraphe 2.3.2. Ainsi, ce dédoublement pourrait signifier qu'au centre du volume sondé se trouve la ligne d'une dislocation. Cette tige apparaît toujours lorsqu'on se déplace en  $\theta$  de part et d'autre de  $\theta_{max}$  (figures 2.24b) et c)), et est issue des franges associées au pic de Bragg. En se plaçant vers les angles supérieurs ou inférieurs à  $\theta_{max}$ , la



tige apparaît d'un côté ou de l'autre de l'image. Par ailleurs, le dédoublement est toujours visible, notamment sur la tige de troncature. En effet, si le pic de Bragg est dédoublé, la tige de troncature passe alors par les deux pics dédoublés du Bragg, et lorsqu'on se décale en  $\theta$ , la sphère d'Ewald intercepte les deux tiges issues du Bragg dédoublé, ce qui donne le dédoublement de la tige de troncature visible sur les images b) et c) de la figure 2.24.

À d'autres positions, on voit également un dédoublement de la tige de troncature lorsqu'on est décalé en  $\theta$ , avec l'apparition d'une tige oblique, mais qui passe cette fois par la tige de troncature et non par les franges associées au pic de Bragg (voir figure 2.25).

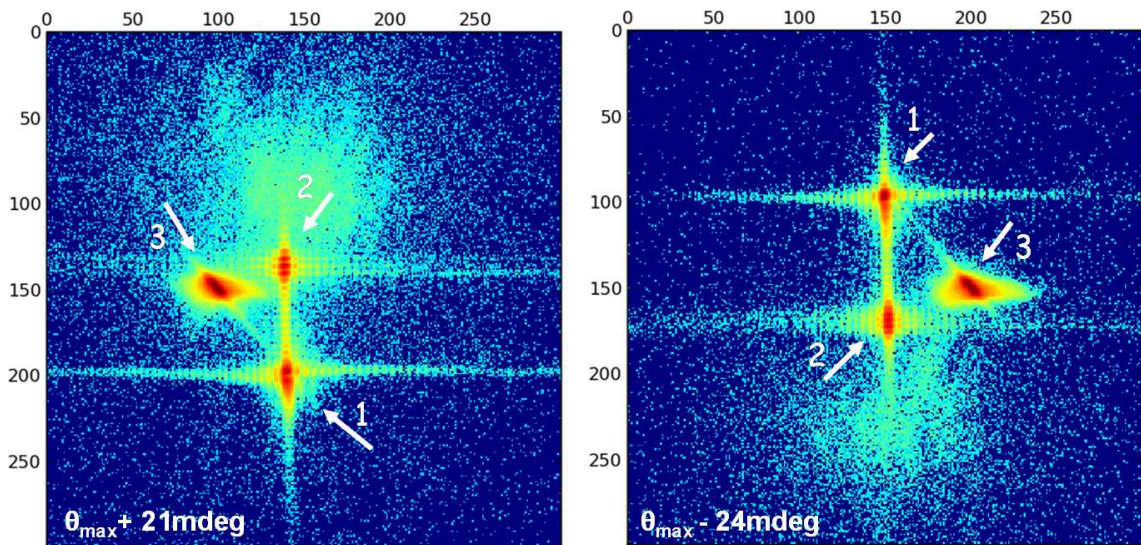


FIGURE 2.25 – Positions décalées en  $\theta$  où la tige de troncature (1) est dédoublée, et une tige oblique (3) apparaît mais cette fois passant par la tige de troncature, et pas par les franges associées au Bragg (2).

On peut affirmer raisonnablement que ces profils sont dus à la présence d'une ligne de dislocation dans le volume sondé. Le dédoublement est une conséquence directe du saut de phase engendré par la présence de la dislocation. L'origine de la tige oblique est moins claire. Pour en comprendre l'origine, nous allons revenir sur les types de boucles que l'on peut rencontrer dans cet échantillon, et étudier les images de cohérence attendues en leur présence.

### 2.4.3 Effet de la présence de boucles de dislocation sur le profil de diffraction cohérente

Comme nous l'avons vu précédemment, deux types de boucles de dislocation sont présents dans notre échantillon : des boucles de dislocation partielles avec faute d'empilement, et des boucles parfaites de dislocation de vecteur de Burgers orienté suivant une direction  $\langle 220 \rangle$ .

### Les boucles de dislocation partielles avec faute d'empilement

Elles se trouvent dans les plans  $\langle 111 \rangle$  qui sont les plans de l'empilement compact dans lesquels il est possible de faire une faute d'empilement. Le vecteur de Burgers de la dislocation vaut  $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ , ce qui signifie que le déphasage introduit par une faute d'empilement est de  $\pm \frac{2\pi}{3}$ . Le plan en plus ou en moins qui constitue la faute d'empilement est à l'origine, en diffraction classique, de l'apparition d'une ligne diffuse perpendiculaire à la direction de la faute. Il en est de même en diffraction cohérente. Par ailleurs, le saut de phase de  $\pm \frac{2\pi}{3}$ , entraîne un dédoublement du pic de Bragg, légèrement différent du saut de phase de  $\pi$  rencontré dans le cas de dislocations parfaites, puisqu'il ne produit pas d'interférence totalement destructrice, mais seulement une interférence partiellement destructrice, introduisant un minimum d'intensité à la position du maximum dans le cas de l'arrangement parfait (voir figure 2.26).

Cette figure présente le résultat d'une simulation d'un empilement de type ...ABCAB-CABC... dans la direction verticale. Pour cela, une somme de deux modulations a été réalisée, une se développant dans la direction verticale, l'autre inclinée de manière à former l'empilement ...ABCABC.... Ce réseau parfait est modélisé par la fonction  $R(x, y)$  de la manière suivante :

$$R(x, y) = -\cos(2\pi x) + \cos\left(2\pi y * \frac{2\sqrt{2}}{3} - 2\pi x * \frac{2}{3}\right) \quad (2.22)$$

La faute d'empilement est insérée au milieu du volume en prenant :

$$R(x, y) = \begin{cases} -\cos(2\pi x) + \cos\left(2\pi y * \frac{2\sqrt{2}}{3} - 2\pi x * \frac{2}{3}\right) & \text{si } x > 0, \\ -\cos(2\pi x) + \cos\left(2\pi\left(y - \frac{2}{3}\right) * \frac{2\sqrt{2}}{3} - 2\pi x * \frac{2}{3}\right) & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

La Transformée de Fourier de ce réseau donne, dans l'espace réciproque, deux pics pour chaque modulation, de part et d'autre de l'origine de l'espace réciproque (au milieu de l'image de diffraction globale calculée et donnée en figure 2.26). Avec la faute d'empilement, on voit que le pic lié à la modulation où la faute a été introduite est dédoublé, mais que ce dédoublement ne donne pas parfaitement 0 au milieu, et que les intensités des deux pics résultants ne sont pas égales. Cela vient du fait que le saut de phase est de  $\frac{2\pi}{3}$  et non de  $\pi$ . Par ailleurs, on voit qu'une tige diffuse apparaît bien perpendiculairement au plan de la faute, comme en diffraction classique.

### Les boucles de dislocation parfaites

Les boucles de dislocation parfaites apparaissent dans des plans de type  $\langle 111 \rangle$ , avec un vecteur de Burgers dirigé suivant  $\langle 110 \rangle$ . Ces boucles sont souvent hexagonales, avec leurs arêtes suivant des directions  $\langle 110 \rangle$ . Elles ont une taille de l'ordre de la centaine de microns. Comparé à la taille du faisceau cohérent utilisé, elles sont donc 10 à 20 fois plus étendues. Cela signifie qu'on ne les sonde jamais dans leur intégralité. Soit on se situe à l'intérieur de la boucle, auquel cas l'arrangement est périodique, soit la ligne de dislocation est dans le volume éclairé, et on retrouve le cas d'une dislocation telle qu'on l'a décrite dans le paragraphe 2.3.2.

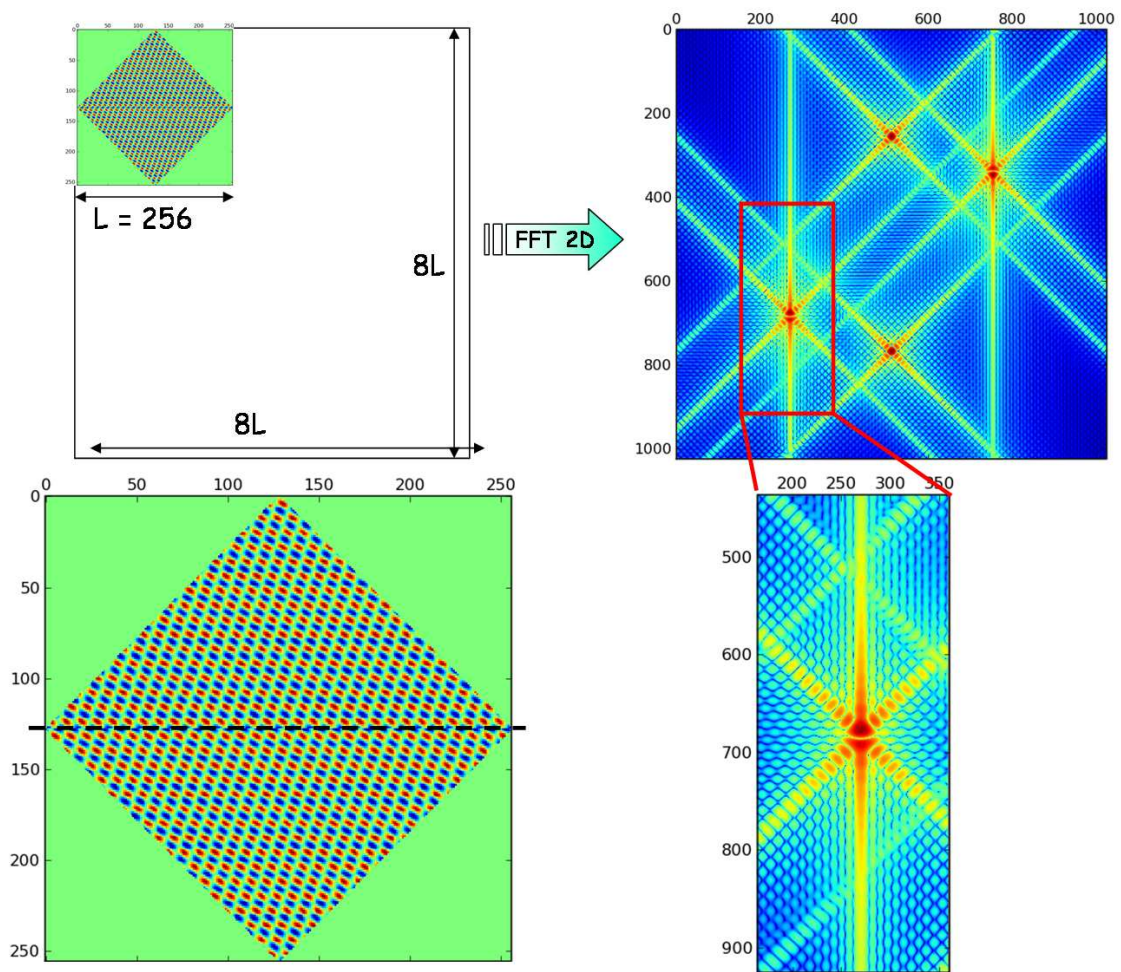


FIGURE 2.26 – Simulation d'un empilement ...ABCABC... avec une faute d'empilement au milieu. Les limites du volume ont été choisies non parallèles à la faute de manière à ne pas masquer les effets de la faute sur le profil de diffraction. La faute introduit un dédoublement du pic de Bragg et l'apparition d'une tige diffuse perpendiculaire au plan de la faute (échelle logarithmique).

Néanmoins, des simulations ont été effectuées dans le cas où le faisceau est plus grand que la boucle de dislocation. Bien que ce ne soit pas notre cas, les résultats sont intéressants. Nous avons considéré le cas de dislocations coin, avec plusieurs rapports de constantes de force. La figure 2.27 résume les résultats obtenus pour trois valeurs de constantes de force.

L'image 2.27a) correspond au cas d'une boucle de dislocation présente dans un milieu isotrope. La boucle est constituée par deux dislocations coins en vis-à-vis. Le cas de la boucle est pourtant très différent du cas de la dislocation coin. En effet, ici, on ne trouve pas un déphasage de  $\pi$  dans les deux directions  $x'$  et  $y'$ . La situation est plus complexe : on trouve un déphasage de  $2\pi$  dans les deux directions perpendiculaires et parallèle à la



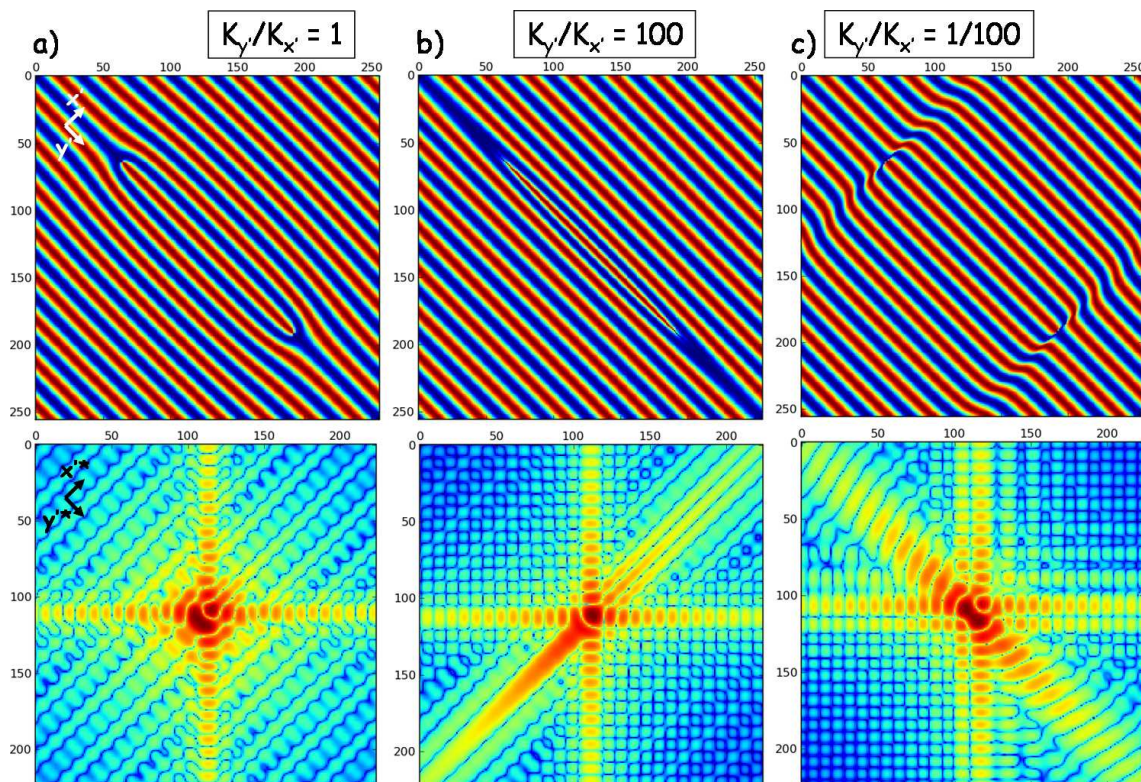


FIGURE 2.27 – Simulations de la diffraction cohérente par un volume contenant une boucle de dislocation entière, pour différentes constantes de forces (échelle logarithmique). La méthode utilisée est la même que celle présentée sur la figure 2.12.

boucle, à chaque fois qu'on la traverse. Deux volumes séparés par la boucle, et suffisamment éloignés, sont donc eux en phase (voir figure 2.28).

Les volumes sur lesquels un déphasage est présent sont donc limités. La boucle de dislocation a des effets à grande distances qui s'annulent, car les deux dislocations coins en vis-à-vis génèrent chacune leurs déplacements, qui s'ajoutent. C'est pour cela que les déphasages de  $\pi$  sont transformés en déphasages de  $2\pi$ . Par conséquent, l'image en diffraction cohérente est bien plus compliquée que dans le cas d'une dislocation isolée. Par ailleurs, le fait d'imposer des constantes de forces anisotropes distord encore le profil de diffraction. Pour  $K_y/K_x = 100$ , une tige perpendiculaire au plan de la boucle apparaît d'un côté de la position du pic de Bragg (image 2.27b)). Lorsque  $K_y/K_x = 1/100$ , on trouve deux plans parallèles de saut de phase, ce qui rajoute des franges dans la direction perpendiculaire à ces plans, espacées d'une distance de  $2\pi/T$  où  $T$  est le diamètre de la boucle (image 2.27c)). Ces profils sont donc intéressants, mais le fait que les constantes de force ne sont pas anisotropes à ce point dans le silicium, et que le faisceau est bien plus petit que la boucle, implique que ce type d'images n'est pas attendu dans le cas de l'expérience présentée ici.

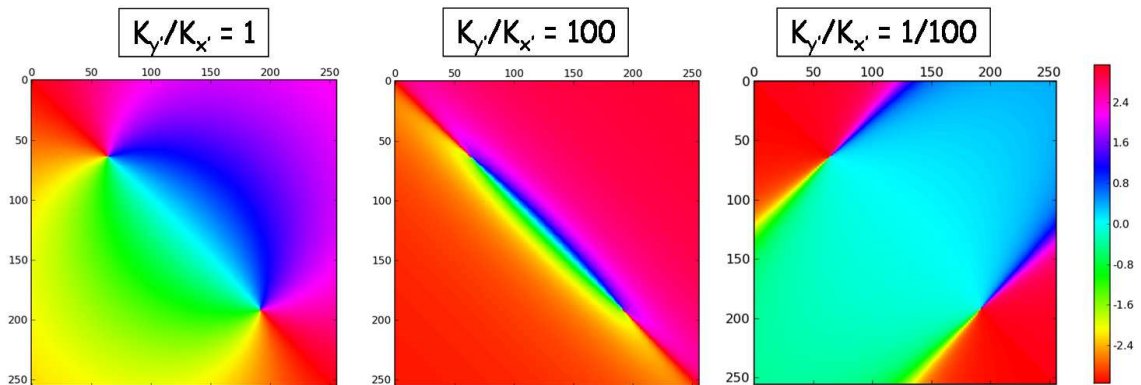


FIGURE 2.28 – Profils de phase correspondant aux boucles de dislocations présentées sur la figure 2.27.

Ce que nous apprenons donc de ces simulations est que dans le cas d'une faute d'empilement, on s'attend à voir apparaître une tige perpendiculaire au plan de la faute, et également un dédoublement du pic de Bragg dû au saut de phase de  $\pm 2\pi/3$  au niveau de la faute. Par ailleurs, dans le cas des boucles parfaites, les images attendues sont celles de dislocations isolées, et une tige ne doit pas apparaître au vu de l'anisotropie des constantes de forces présentes dans le silicium qui atteignent seulement un rapport de 1,5. Une tige n'est attendue que dans le cas d'anisotropies très importantes des constantes de force, ce qui n'est pas le cas ici.

Les images de diffraction présentées aux figures 2.24 et 2.25 contiennent des tiges obliques, ce qui laisse présumer d'après les simulations, que les dislocations sondées sont des dislocations partielles avec faute d'empilement.

#### 2.4.4 Cartographie d'une ligne de dislocation

De manière à étudier les positions où les effets tels que les dédoublements de pic de Bragg et les tiges obliques sont présents, une cartographie a été réalisée en déplaçant le faisceau défini par des fentes d'ouverture  $7 \times 7 \mu m^2$  sur une zone de l'échantillon de taille  $30 \mu m$  suivant  $T_x$  et  $60 \mu m$  suivant  $T_y$ , par pas de  $3 \mu m$  dans les deux directions. A chaque position, une acquisition en diffraction cohérente au maximum de la rocking-curve du pic (220) a été réalisée. La figure 2.29 représente cette cartographie où en chaque position se trouve l'image obtenue en diffraction cohérente à cet endroit. Les lignes rouges délimitent la zone où le pic de Bragg présente un dédoublement.

Sur l'image de droite de la figure 2.29, en chaque position est affiché le maximum de chaque image de diffraction cohérente. L'échelle des couleurs va du bleu pour les faibles intensités au rouges pour les fortes intensités. Lorsque le pic de Bragg est dédoublé, l'intensité est divisée par deux environ. Cette cartographie présente donc des minima aux positions où le pic est dédoublé. Selon notre interprétation, la vallée bleue sur cette image correspond donc à la présence d'une ligne de dislocation qui traverse le volume sondé.

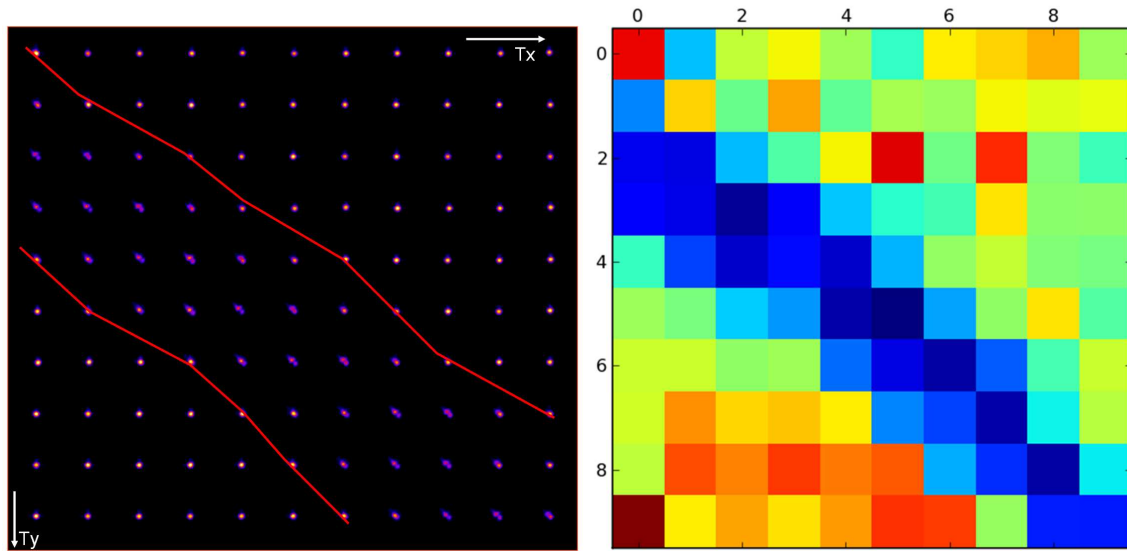


FIGURE 2.29 – À gauche : cartographie d’une zone de  $30 \mu\text{m}$  suivant  $T_x$  et  $60 \mu\text{m}$  suivant  $T_y$  réalisée avec un faisceau défini par des fentes d’ouverture  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ , où en chaque position, une image du pic de Bragg (220) est représentée, obtenue au maximum de la rocking-curve. À droite : cartographie de la même zone, où en chaque position est donnée la valeur du maximum de l’image du pic de Bragg. L’échelle des couleurs va du bleu pour les faibles intensités, au rouge pour les fortes.

#### 2.4.5 La cohérence couplée à la topographie

Une deuxième expérience a été réalisée dans des conditions différentes de manière à coupler les mesures de diffraction cohérente avec de la topographie en réflexion. Cette expérience a également été réalisée sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL, avec le plan de diffraction dans le plan vertical du laboratoire. L’échantillon a été orienté de la même manière par rapport au faisceau, mais cette fois les translations  $T_x$  et  $T_y$  étaient orientées différemment.  $T_x$  a été choisie dans la direction du faisceau incident, à contresens de la propagation des rayons X, et  $T_y$  perpendiculaire, pointant vers l’anneau de stockage. La topographie nécessitant un faisceau le plus parallèle possible, aucun élément focalisant n’a été inséré. Pour faire un montage en topographie, toutes les fentes de la ligne sont complètement ouvertes, ou bien avec seulement les fentes F2 pour définir une zone plus petite. Pour réaliser le montage de cohérence, les fentes F2 ont été ouvertes à  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et les fentes F5 à  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  et placées à une distance de 12 cm de l’échantillon. La caméra CCD a été placée à 2,2 m des fentes F5. Dans ces conditions, le degré total de cohérence est estimé à  $\beta = 79\%$ , la longueur de cohérence longitudinale à  $\xi_L = 1,75 \mu\text{m}$  et la longueur de cohérence transverse à  $\xi_T = 11,3 \mu\text{m}$ . Ainsi, dans cette configuration de la ligne, le fait de fermer les fentes F5 à  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  ou de les ouvrir complètement permet de passer d’un montage de cohérence à un montage de topographie de manière très simple. Le fait que les miroirs ne soient pas insérés pose tout de même le problème de la réjection des har-

moniques. On palie partiellement à ce problème en dérégulant légèrement l'angle du second cristal du monochromateur. De cette manière, on n'est plus au maximum de la rocking-curve du silicium mais à 40% de l'intensité. Or les rocking-curve sur les harmoniques sont plus étroites. Ainsi, on sort de cette largeur seulement pour les harmoniques, en gardant 40% de la fondamentale, ce qui permet de rejeter en grande partie les harmoniques. Par ailleurs, le système de stabilisation automatique du faisceau en sortie du monochromateur (MOSTAB) a fonctionné à la perfection, permettant d'atteindre une très bonne stabilité du faisceau pendant toute cette campagne de mesures. La figure 2.30 illustre la manière dont on passe du montage de topographie au montage de diffraction cohérente.

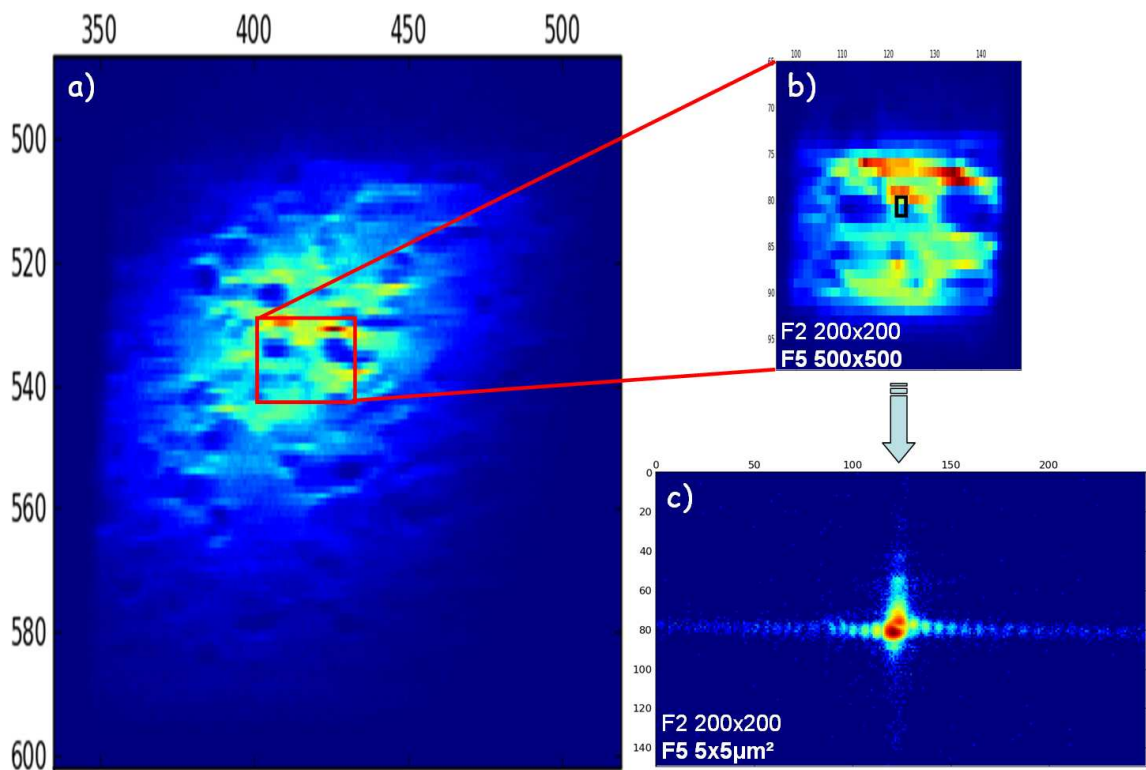


FIGURE 2.30 – a) image de topographie, prise toutes fentes ouvertes. b) même image, avec les fentes source à  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et les fente F5 à  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ . c) image en conditions de cohérence : F2 ouvertes à  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et F5 à  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

Lorsque les fentes F2 et F5 sont ouvertes à une taille supérieure à celle du faisceau, on obtient une image sur le pic de Bragg (220) telle que celle présentée sur l'image de gauche : à l'intérieur même de la tache de Bragg, les boucles de dislocation sont visibles par contraste d'intensité. On voit que de nombreuses boucles sont présentes dans le volume éclairé. En tenant compte de la divergence de la source (l'onduleur ici), et de sa taille, la surface éclairée est environ de 2 mm par  $800 \mu\text{m}$  à la surface de l'échantillon, avec une pénétration de  $5 \mu\text{m}$  en régime dynamique (lorsqu'il n'y a pas de dislocation), et de  $50 \mu\text{m}$  en régime cinématique (lorsque les plans sont déformés, c'est-à-dire lorsqu'une dislocation



est présente). Lorsqu'on ferme les fentes F2 à  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et les fentes F5 à  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ , on est toujours en montage de topographie, mais on peut se concentrer sur une plus petite zone de l'échantillon. Par contre, en fermant encore les fentes F5 jusqu'à une valeur de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , on passe cette fois en régime de champ lointain, et on est en condition de diffraction cohérente. Ce régime donne les images telles qu'on les a déjà analysées précédemment. À la position présentée sur la figure 2.30c), le pic est partiellement dédoublé, signe que le volume contient certainement un défaut de phase.

Une première zone contenant une dislocation a été repérée en topographie avec des fentes fermées à  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , ce qui correspond à une zone illuminée de  $200 \times 400 \mu\text{m}^2$ , puis une cartographie en diffraction cohérente a été faite sur une zone de taille  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  (deux fois plus grande que l'image de topographie suivant la direction  $T_y$ ). La figure 2.31 montre les 3600 images obtenues lors de cette cartographie, réalisée par pas de la taille du faisceau projeté à la surface de l'échantillon :  $5 \mu\text{m}$  suivant  $T_y$  et  $10 \mu\text{m}$  suivant  $T_x$ . L'image de topographie est représentée dans le coin inférieur gauche de la cartographie.

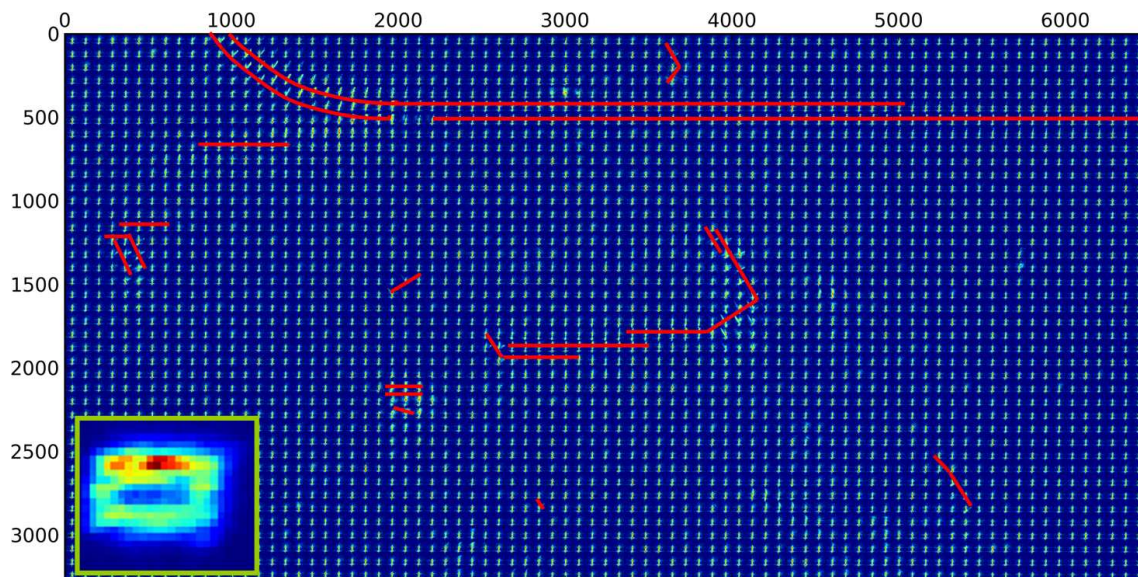


FIGURE 2.31 – Cartographie réalisée en diffraction cohérente. L'image de topographie correspondant à cette zone est représentée dans le coin inférieur gauche de l'image. Les tracés rouges ont été réalisés perpendiculairement aux tiges obliques qui apparaissent en diffraction cohérente.

On note sur les images de diffraction cohérente qu'en certaines positions, le pic de Bragg est traversé par des tiges obliques, identiques à celles apparaissant sur la figure 2.24. Des tracés ont été réalisés perpendiculairement à la direction des tiges obliques quand celles-ci apparaissent. On reconnaît, en effectuant ce tracé, le contour de la boucle présent sur l'image de topographie. Un zoom dans une région de la cartographie où apparaissent les tiges montrent qu'un dédoublement de la réflexion de Bragg est également présent sur les images contenant les tiges (voir figure 2.32).

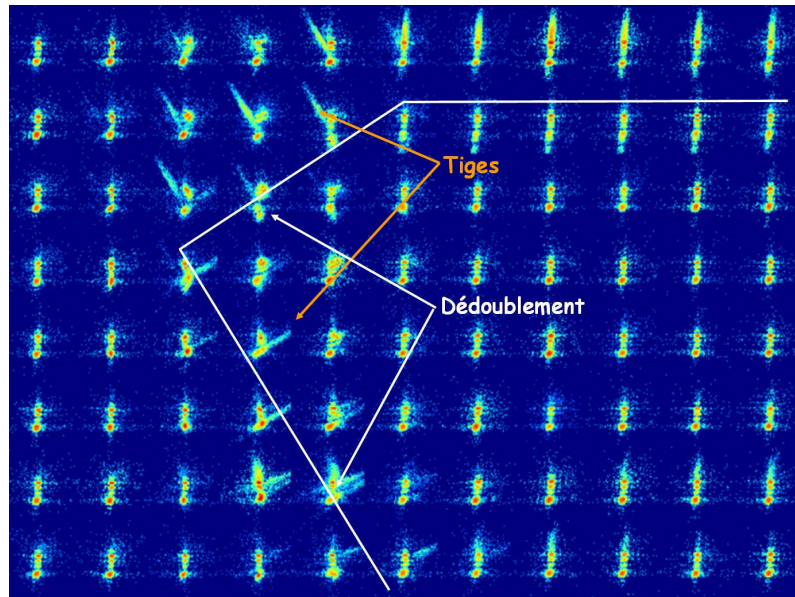


FIGURE 2.32 – Zoom sur une partie des images de diffraction cohérente de la figure 2.31.

Cela suggère que ces profils n'apparaissent que lorsque la ligne de dislocation est présente dans le volume éclairé. Les tiges semblent apparaître perpendiculairement à la ligne de dislocation. Il est frappant de voir que sur certaines images, deux tiges apparaissent, dans une région où la ligne de dislocation change de direction de propagation. Les tiges elles-mêmes semblent donc elles aussi complètement liées à la présence de la ligne de dislocation.

Nous allons présenter dans la suite l'étude d'une autre dislocation isolée. La résolution de la caméra CCD étant insuffisante pour bien résoudre les dislocations en topographie, nous avons également réalisé une image de topographie sur film photographique. Le gain en résolution est impressionnant. La figure 2.33 montre les images de topographie obtenues sur la même zone de l'échantillon avec la caméra CCD et avec un film photographique. Bien que l'image sur caméra CCD donne une bonne idée de la localisation des boucles de dislocation, l'image sur film permet d'avoir tous les détails, la forme précise des dislocations, de voir les dislocations débouchantes etc.

Dans la suite, nous présentons les résultats obtenus sur la boucle de dislocation située au centre de ces images de topographie.

La figure 2.34a) montre une image de topographie obtenue sur la caméra CCD en fermant les fentes F2 et F5 à  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , ainsi que l'image à la même échelle de cette dislocation sur le film photographique (figures 2.34b)). L'image 2.34c) montre la cartographie en diffraction cohérente dans la même zone de l'échantillon. Dans ce cas, les fentes de cohérence étaient fermées à  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , et la zone a été quadrillée en faisant des pas de la taille du faisceau projeté à la surface de l'échantillon :  $5 \times 10 \mu\text{m}^2$  pour l'angle de Bragg à cette énergie :  $27^\circ$ . Cela représente 1600 images de diffraction cohérente. Comme il est difficile d'extraire toutes les informations présentes sur chaque image, on procède à un traitement en cartographiant seulement des grandeurs caractéristiques des différents

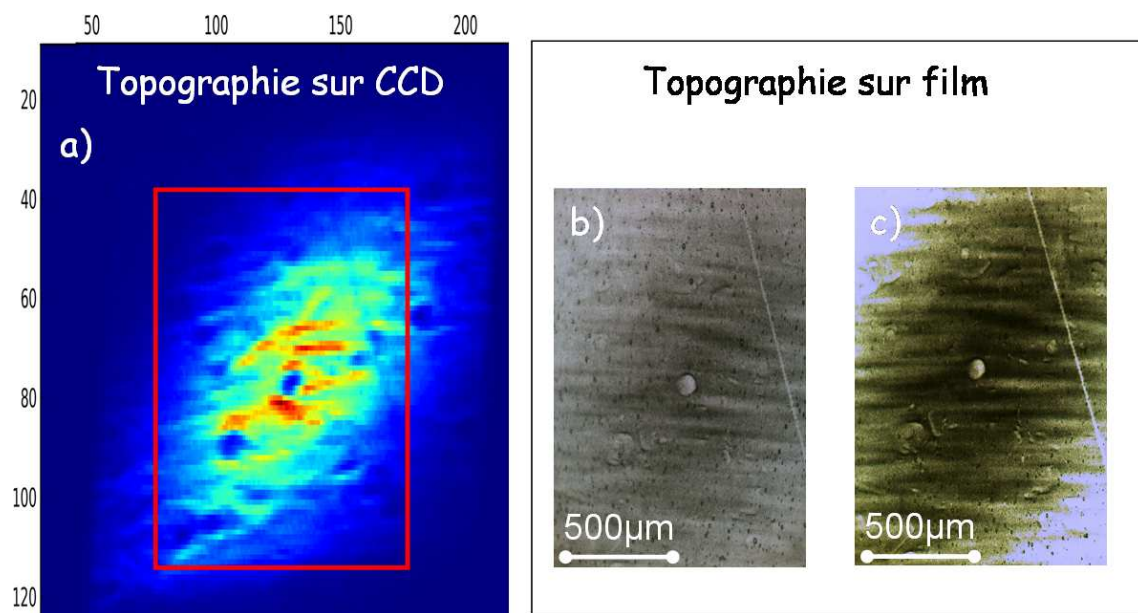


FIGURE 2.33 – a) image de topographie prise avec la caméra CCD. b)c) même image de topographie prise sur film photographique montrée avec deux valeurs de contraste. Les images prises avec la caméra CCD et le film ont été mises à la même échelle.

phénomènes qui peuvent se présenter. Les cartographies de l'intensité au niveau du pic de Bragg non perturbé permettent de repérer les zones où ce pic est dédoublé, puisque dans ce cas l'intensité sera plus faible que dans le cas parfait, ou s'est déplacé. Par ailleurs, on peut réaliser une cartographie de l'intensité supplémentaire qui apparaît sur une image, ce qui détermine à quelles positions des tiges apparaissent. Enfin une cartographie des positions en  $T_x$  et  $T_y$  du maximum d'intensité permet de voir si ce maximum se déplace et qui y contribue (Bragg ou tige). La figure 2.35 montre ces différents types de cartographie.

Il apparaît tout d'abord sur ces différentes cartographies que les effets se produisent bien dans la zone de la dislocation, ce qui justifie leur réalisation. Par ailleurs, on voit bien sur la cartographie des intensités des pics de Bragg que des minima sont mesurés tout le long de la ligne de dislocation, ce qui correspond soit à des zones dédoublées, soit à des zones déformées, où le pic s'est déplacé. Par ailleurs, l'effet n'est pas présent sur tout le contour de la boucle. Sur l'image de topographie, on voit effectivement que le contraste est atténué dans la partie de gauche. C'est dans la même région que l'intensité du pic de Bragg n'est pas modifiée. Il est probable que cette boucle, certainement située dans un plan de type  $\langle 111 \rangle$  plonge à une profondeur plus grande ou comparable à la longueur de pénétration de notre faisceau, ce qui la rend peu visible à cet endroit avec les deux techniques. L'image c) de la figure 2.35 est une cartographie de l'intensité qui apparaît en plus du profil typique de la tache dans une région parfaitement ordonnée. Elle renseigne en particulier sur les positions où des tiges apparaissent. On voit que dans une grande partie de la boucle on mesure des intensités supplémentaires, ce qui signifie que de l'intensité apparaît à des endroits où il



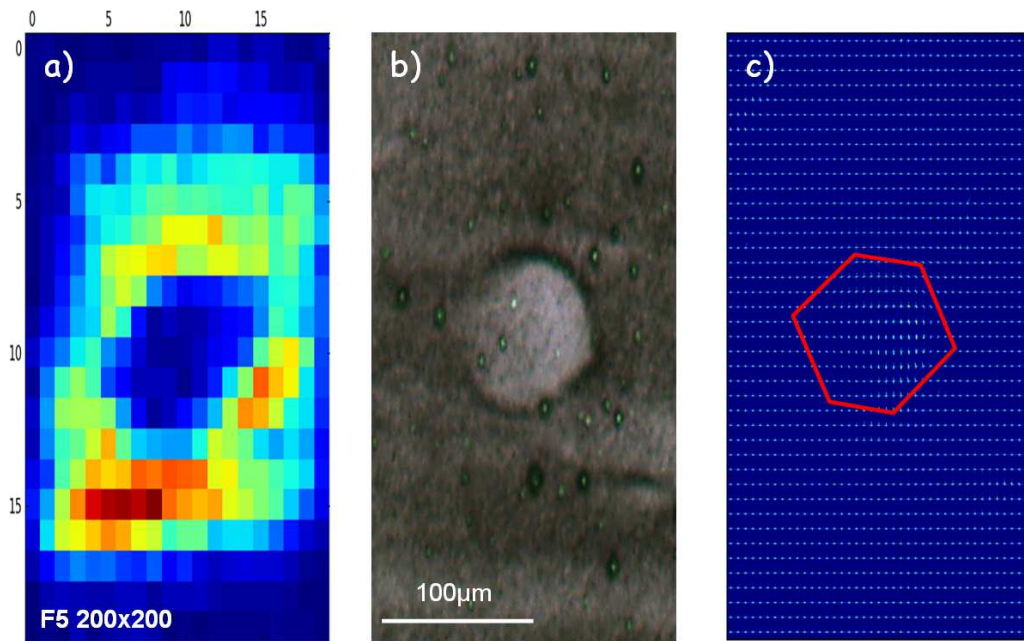


FIGURE 2.34 – a) topographie réalisée avec les caméra CCD, les fentes F5 ouvertes à  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , centrées sur la dislocation apparaissant au centre des images de topographies de la figure 2.33 ; b) zoom sur la même dislocation de l'image obtenue par topographie sur film photographique, à la même échelle ; c) cartographie de la même surface, avec une image de diffraction cohérente prise à chaque position.

n'y en a pas quand il n'y a pas de défaut. Par ailleurs, le déplacement de franges sur une zone limitée comme nous l'avons décrit précédemment, peut contribuer à faire apparaître de l'intensité sur cette cartographie. Mais l'intensité supplémentaire apparaît de manière plus nette dans la partie supérieure droite de la boucle. C'est à cet endroit qu'apparaissent les tiges obliques. C'est aussi la zone où la ligne de dislocation a le plus fort contraste sur l'image en topographie. C'est donc probablement une région qui se trouve plus proche de la surface. Il existe donc certainement un lien entre ces tiges et la distance séparant la ligne de dislocation de la surface de l'échantillon. Enfin, les cartographies des positions en  $T_x$  et  $T_y$  des intensités maximales permettent de montrer que certains profils de diffraction sont tellement distordus que le maximum d'intensité n'est plus obtenu à la position du pic de Bragg mais à des positions qui en sont très éloignées. Notamment, il arrive que les tiges aient une intensité plus importante que les pics de Bragg. Dans ces zones, l'effet donnant naissance à la tige prédomine sur l'arrangement périodique. Ce sont donc des zones où les plans atomiques doivent être très déformés.

Sur ces images, les contribution du pic de Bragg et de la tige de troncature sont superposées. On se décale donc en angle  $\theta$  de manière à séparer la tige de troncature des franges associées au pic de Bragg, et on recommence la cartographie. La figure 2.36a) montre toutes les images de diffraction cohérente obtenues lors de cette cartographie, et les images



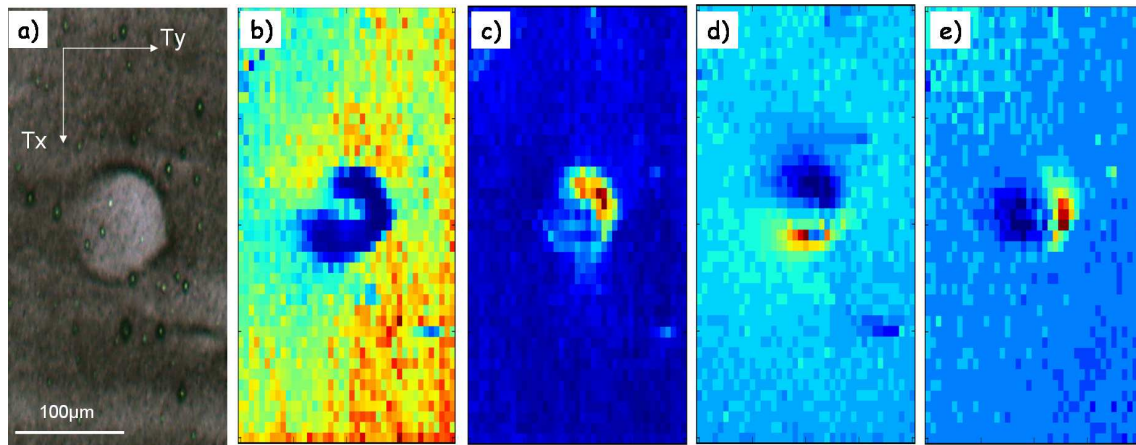


FIGURE 2.35 – a) Image de topographie sur film de la boucle ; b) cartographie de l'intensité dans une zone serrée autour de la position du pic de Bragg dans une région non perturbée ; c) cartographie de l'intensité apparaissant en dehors de l'intensité attendue dans le cas du Bragg parfait ; d) e) Position du maximum d'intensité en  $T_x$  et  $T_y$  respectivement.

b), c) et d) sont des cartographies obtenues après traitement des images : l'image b) est la cartographie des fluctuations d'intensité à la position d'une frange associée au Bragg, l'image c), les fluctuations autour de la tige de troncature, et l'image d) la cartographie de l'intensité supplémentaire.

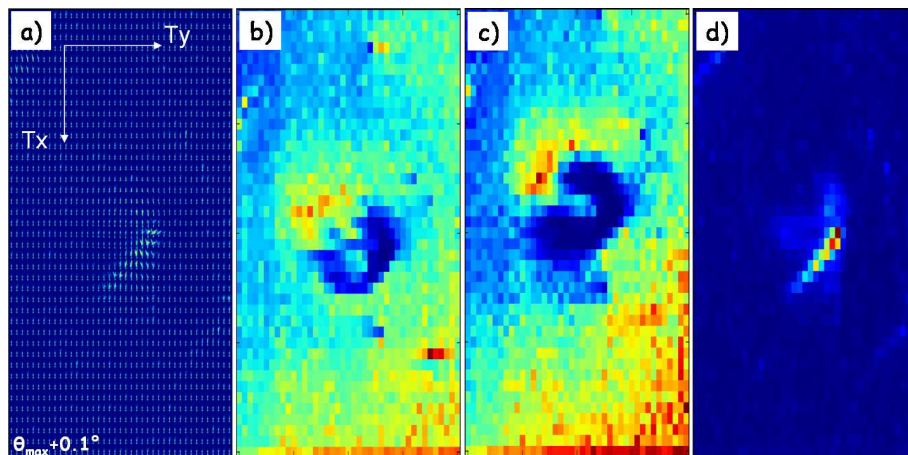


FIGURE 2.36 – a) Cartographie des profils de cohérence obtenus à un angle  $\theta$  décalé du maximum de  $0.1^\circ$  ; b) cartographie de l'intensité dans une zone serrée autour de la position du pic de Bragg dans une région non perturbée ; c) cartographie de l'intensité dans une zone serrée autour de la position de la tige de troncature dans le cas non perturbé ; d) cartographie de l'intensité supplémentaire.

Ces images montrent que les comportements représentés sur la figure 2.35 sont toujours visibles. L'effet nouveau concerne la cartographie des fluctuations d'intensité au niveau de la tige de troncature. Celles-ci n'apparaissent pas exactement dans la même zone que les fluctuations des franges associées au Bragg. En réalité, les images de la figure 2.35b) et de la figure 2.36c) sont très comparables : les cartographies de la tige de troncature lorsqu'on est décalé en  $\theta$  et du pic de Bragg lorsqu'on est au maximum de la rocking curve sont presque identiques. C'est l'image des fluctuations autour des franges associées au Bragg qui est différente. En effet, les fluctuations représentées sont celles des franges, ce qui ne correspond pas vraiment au pic de Bragg. Enfin, les intensités supplémentaires font bien apparaître le contour de la ligne de dislocation, au moins dans la région où la ligne apparaît avec un bon contraste en topographie. Les images décalées en  $\theta$  paraissent plus favorables pour étudier les intensités supplémentaires, car elles apparaissent à des positions plus éloignées du reste de la distribution d'intensité, ce qui permet de mieux les cartographier.

Il faut insister sur le fait que ce genre d'expérience est très nouveau. Les effets de la présence de défauts de phase sur les profils obtenus en diffraction cohérente est un domaine presque inexploré de la recherche. Ainsi, tous les résultats que nous avons présentés restent qualitatifs, car nous n'en sommes qu'au stade de la compréhension des phénomènes qui apparaissent. Par ailleurs les modélisations restent délicates bien que certains effets semblent bien apparaître sur les mesures, comme les dédoublements de pics, et l'apparition de tiges. Ceci dit, le cas des boucles de dislocations reste particulier et assez différent des dislocations isolées en volume. D'autres systèmes, comme les composés misfit présentant des réseaux de dislocations coins à l'interface entre deux réseaux de paramètres légèrement différents et incommensurables, sont de bons candidats pour la poursuite de ces études. Par ailleurs, on peut imaginer que la diffraction cohérente apporte des informations supplémentaires sur la compréhension des dislocations. En effet, cette technique est à la fois une sonde très locale, et également qui permet de sonder le volume. Ceci pourrait permettre de mieux étudier les régions encore peu connues des dislocations, comme l'arrangement atomique à proximité immédiate des lignes de dislocation. L'étude de la tige qui apparaît près des lignes pourrait donner des indices si on l'étudie à grande distance du pic de Bragg dans l'espace réciproque.



## Chapitre 3

# Les Ondes de Densité : théories 1D ... pour composés 3D

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Formation des Ondes de Densité de Charge - mécanisme de Peierls</b>	<b>86</b>
<b>3.2</b>	<b>Glissement des Ondes de Densité de Charge incommensurables</b>	<b>94</b>
<b>3.3</b>	<b>Les composés à Onde de Densité de Charge étudiés</b>	<b>96</b>
3.3.1	Le Bronze Bleu de Molybdène $K_{0.3}MoO_3$	97
3.3.2	Le composé $NbSe_3$	100
<b>3.4</b>	<b>Ondes de densité de spin</b>	<b>102</b>
3.4.1	Critère d'instabilité magnétique et ondes de densité de spin sinusoïdales	102
3.4.2	Points communs et différences entre les ondes de densité de spin et les ondes de densité de charge	104
<b>3.5</b>	<b>Onde de densité de spin et onde de densité de charge dans le chrome pur monocristallin : des modulations non conventionnelles</b>	<b>105</b>

---

Les systèmes à fermions corrélés ont donné naissance à une grande variété de transitions de phases électroniques. Parmi celles-ci, la supraconductivité est par exemple très porteuse en termes d'applications technologiques. Bien que cette transition comporte encore de grandes zones de mystères, les propriétés électriques et magnétiques des supraconducteurs trouvent des applications diverses. Cependant, si les supraconducteurs sont aujourd'hui très étudiés pour ces raisons, d'autres systèmes présentent des transitions électroniques de nature différente, et qui ont suscité un grand intérêt ces dernières décennies. Par exemple, dans la grande catégorie des transitions métal-isolant, la transition de Mott est toujours largement étudiée. Les composés à ODC constituent une autre catégorie de matériaux subissant une transition métal-isolant. Ils étaient soupçonnés de pouvoir présenter des propriétés de supraconductivité lorsqu'un courant les traverse, de par la faculté de l'ODC à se déplacer librement dans le cristal dans ces conditions [20]. Il s'est avéré que la présence de défauts empêche la supraconductivité dite de Frölich de se mettre en place. La physique de cette transition comporte toujours des zones d'ombre, et la poursuite des études sur ce sujet pourrait permettre de comprendre également des éléments de la physique des supraconducteurs. En effet, ces deux phases ont des points communs (interaction électron/phonon, même expression du gap), malgré des différences fondamentales : les uns sont supraconducteurs alors que les autres sont isolants, la supraconductivité est un phénomène 2D alors que les ODC correspondent à une physique 1D. Les liens étroits entre ODC et supraconductivité se manifestent également dans des composés dans lesquels ces deux états coexistent [21, 22].

Nos études se sont concentrées sur des systèmes à Onde de Densité de Charge (ODC) et à Onde de Densité de Spin (ODS). Dans ce chapitre, nous rappelons les éléments principaux du formalisme décrivant la formation d'une ODC, et de son glissement sous champ électrique. Par ailleurs, nous rappelons également le formalisme décrivant la formation d'une Onde de Densité de Spin. Nous décrirons ensuite de manière plus précise les aspects structuraux des composés étudiés : le composé bronze bleu de Molybdène  $K_{0.3}MoO_3$ ,  $NbSe_3$ , et le chrome pur monocristallin.

### 3.1 Formation des Ondes de Densité de Charge - mécanisme de Peierls

La transition donnant naissance à la phase ODC est une transition électronique [23]. La modélisation complète d'un système tel qu'un cristal composé d'un très grand nombre d'atomes et d'électrons est impossible. Un tel problème, appelé problème à N corps, est insoluble formellement, et doit être résolu dans le cadre d'un formalisme statistique. Au lieu d'étudier le comportement de tous les atomes et électrons rentrant en jeu dans le cristal, nous serons amenés à faire, à moment donné, l'approximation de champ moyen, qui décrit un électron plongé dans un potentiel moyen créé par les autres électrons et le réseau l'envoyant. Par ailleurs, les ODC apparaissent dans les composés dits quasi-1D, dont les propriétés électroniques tels que la conduction se développent dans une direction privilégiée du cristal, avec peu d'interactions dans les autres directions. Ainsi, le formalisme présenté ici se limitera à une seule dimension la plupart du temps.

Avant toute chose, il est utile de s'intéresser à la réponse d'un gaz d'électrons soumis à

un potentiel dépendant des coordonnées spatiales et indépendant du temps  $\phi(\vec{r})$  [24] :

$$\phi(\vec{r}) = \int_q \phi(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \quad (3.1)$$

Le gaz réagit à ce potentiel par une réorganisation des charges, décrite par une densité de charge induite :

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \int_q \rho^{ind}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \quad (3.2)$$

$\rho^{ind}(\vec{q})$  est relié à  $\phi(\vec{q})$  par une fonction appelée polarisabilité et notée  $\chi(\vec{q})$ . Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, on a la relation :

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \chi(\vec{q}) \phi(\vec{q}) \quad (3.3)$$

De manière générale, pour un gaz d'électrons de dimension  $d$ , la polarisabilité s'écrit :

$$\chi(\vec{q}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} \frac{f_k - f_{k+q}}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \quad (3.4)$$

où  $f_k = f(\varepsilon_k)$  est la fonction de Fermi. Ainsi, le comportement de  $\chi(\vec{q})$  est lié à la topologie de la surface de Fermi. Elle devient maximale lorsque le potentiel crée un couplage entre de nombreux états d'énergie  $\varepsilon_k$  et  $\varepsilon_{k+q}$ . Dans le cas d'un gaz d'électrons libres à 1D, la surface de Fermi est constituée de deux plans parallèles situés en  $q = \pm k_F$ . Une excitation de vecteur d'onde  $2k_F$  peut donc exciter des électrons de vecteur d'onde  $-k_F$  dans des états vides situés en  $+k_F$ . Cela peut se comprendre géométriquement par la possibilité d'emboîter la plan situé en  $-k_F$  avec le plan situé en  $+k_F$  en effectuant une translation de vecteur  $2k_F$  (voir figure 3.1).

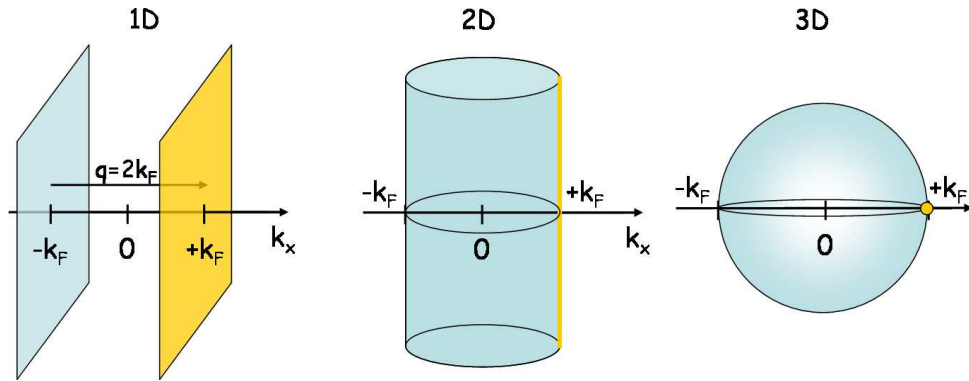


FIGURE 3.1 – Surface de Fermi pour des gaz d'électrons libres à 1D, 2D et 3D. Les zones oranges symbolisent les lieux des points de recouvrement des états lors d'une translation de la surface de Fermi du vecteur  $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ .

Géométriquement, le nombre d'états concernés par l'emboîtement représente la 'qualité' de l'emboîtement entre les électrons et les trous, et détermine le comportement de

la fonction de polarisabilité  $\chi(\vec{q})$  (voir figure 3.2). Dans le cas strictement 1D, cet emboîtement est parfait, c'est-à-dire concerne la totalité de la surface de Fermi, et la fonction de polarisabilité diverge logarithmiquement en  $q = 2k_F$  parce qu'un grand nombre d'états sont concernés. En faisant une linéarisation de l'énergie autour de l'énergie de Fermi ( $\varepsilon_k - \varepsilon_F = \hbar v_F (|k| - k_F)$ ), la polarisabilité s'exprime alors :

$$\chi(\vec{q}) = -e^2 n(\varepsilon_F) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (3.5)$$

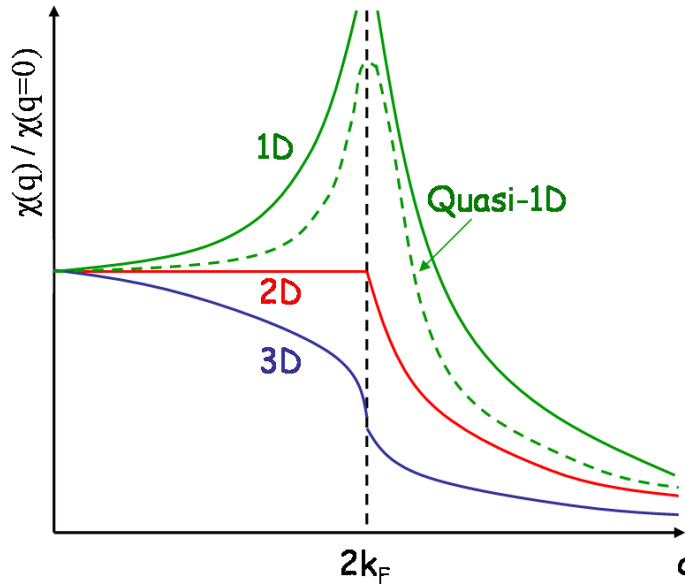


FIGURE 3.2 – Représentation de la polarisabilité pour des systèmes 1D, quasi-1D, 2D et 3D,.

Dans le cas de gaz d'électrons à 2D et 3D, la translation de vecteur d'onde  $2k_F$  ne permet pas d'emboîter de manière parfaite la surface de Fermi comme dans le cas 1D. Le recouvrement n'est possible que sur une petite région, une ligne en 2D et seulement un point en 3D. Par conséquent, la polarisabilité ne diverge pas comme dans le cas 1D. Seule une singularité est présente en  $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ .

Ainsi, à 1D, un potentiel excite un gaz d'électrons libres si le vecteur d'onde de l'excitation vaut  $2k_F$ . Cependant, les systèmes strictement 1D n'existent pas, on ne rencontre que des systèmes dits quasi-1D, qui présentent une forte anisotropie structurale, limitant les principales propriétés électroniques telles que la conduction à une seule direction de l'espace. Mais on ne peut pas négliger les interactions qui, bien que faibles, existent dans les directions transverses à la direction principale. L'existence de ces interactions modifie la forme de la surface de Fermi, et cela se répercute sur la polarisabilité, qui ne diverge plus mais présente un maximum en  $q = 2k_F$  (voir figure 3.2). En effet, dans le cas des systèmes quasi-1D, la surface de Fermi est légèrement modifiée, et ne permet plus un emboîtement parfait des deux surfaces en  $\pm k_F$ . Seul un emboîtement partiel est possible, dépendant du degré d'anisotropie du système considéré, ce qui diminue le nombre de paires électrons-trous

que l'on peut créer (voir figure 3.3).

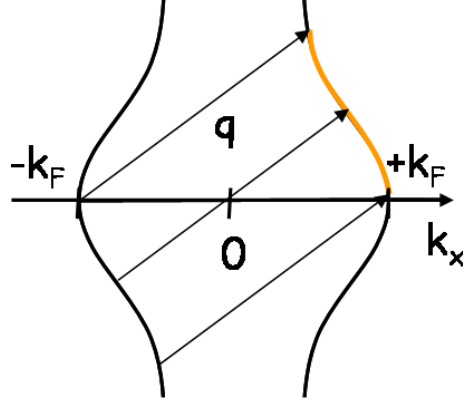


FIGURE 3.3 – Surface de Fermi typique d'un composé quasi-1D. La translation de vecteur  $\vec{q}$  permet un emboîtement partiel de la surface de Fermi, représenté par la ligne orange.

Dans les systèmes à ODC, le spectre de phonons présente une anomalie lorsqu'on les refroidit. Celle-ci, appelée anomalie de Kohn [25], se traduit par un mode de phonon qui s'amollit à des températures proches de la transition, et qui, théoriquement, s'annule en  $\vec{q} = 2\vec{k}_F$  à la température critique de transition. Une anomalie de Kohn très marquée a par exemple été mesurée dans KCP [26]. L'anomalie de Kohn est liée à une déformation périodique du réseau qui constitue une excitation pour le système électronique, de vecteur d'onde  $2k_F$ . L'instabilité électronique de Peierls trouve donc son origine dans cette interaction électron-phonon. C'est le réseau lui-même qui crée, en se déformant périodiquement, une excitation pour le système électronique. Pour modéliser la transition de Peierls, considérons donc un Hamiltonien faisant apparaître un terme purement électronique, un terme décrivant les phonons, et un terme de couplage électron-phonon [27] :

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \sum_q \omega_q b_q^\dagger b_q + \frac{g}{\sqrt{L}} \sum_{k,q,\sigma} a_{k+q,\sigma}^\dagger a_{k\sigma} (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (3.6)$$

où  $a_{k\sigma}^\dagger$  et  $a_{k\sigma}$  sont les opérateurs de création et annihilation d'un électron dans l'état  $k$  et de spin  $\sigma$ ,  $\varepsilon_k$  la Transformée de Fourier de l'intégrale de transfert entre deux sites  $i$  et  $j$  :  $t_{ij}$ ,  $b_q^\dagger$  et  $b_q$  les opérateurs de création et annihilation d'un phonon de vecteur d'onde  $q$  et d'énergie  $\omega_q$ ,  $L$  la longueur du système, et  $g$  une constante de couplage électron-phonon, indépendante de  $q$ .

L'approximation de champ moyen consiste à ne considérer que les phonons de vecteur d'onde  $2k_F$  comme états macroscopiquement occupés, et à négliger les fluctuations autour de la valeur moyenne. Ainsi, l'approximation de champ moyen consiste à ne prendre que les termes  $b_q = b_{2k_F}$  et  $b_q^\dagger = b_{-2k_F}^\dagger$ , avec :

$$\langle b_{2k_F} \rangle = \langle b_{-2k_F}^\dagger \rangle^* \quad (3.7)$$

L'Hamiltonien de la formule 3.6 s'écrit donc, dans le cadre de cette approximation de champ moyen :



$$H_{CM} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + 2\omega_{2k_F} |\langle b_{2k_F} \rangle|^2 \quad (3.8)$$

$$+ \frac{2g}{\sqrt{L}} \sum_{k,q,\sigma} \left[ a_{k+2k_F,\sigma}^\dagger a_{k\sigma} \langle b_{2k_F} \rangle + a_{k-2k_F,\sigma}^\dagger a_{k\sigma} \langle b_{-2k_F} \rangle \right] \quad (3.9)$$

$$\cong \sum_{k,\sigma} E_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + L \frac{\omega_{2k_F} |\Delta|^2}{2g^2} \quad (3.10)$$

où  $E_k$  est l'énergie des électrons dans l'état  $k$ . En linéarisant la relation de dispersion autour du niveau de Fermi, on obtient :

$$E_k = \text{sgn}(|k| - k_F) \left[ \hbar^2 v_F^2 (|k| - k_F)^2 + |\Delta|^2 \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

où  $\Delta$  est le paramètre d'ordre de la transition :

$$\Delta = \frac{2g \langle b_{2k_F} \rangle}{\sqrt{L}} \quad (3.12)$$

La validité de l'approximation de champ moyen est vérifiée en déterminant l'énergie totale du système. La présence d'une modulation du réseau de vecteur d'onde  $2k_F$  modifie le spectre électronique. Celui-ci, donné par l'équation 3.11, a l'allure représentée sur la figure 3.4.

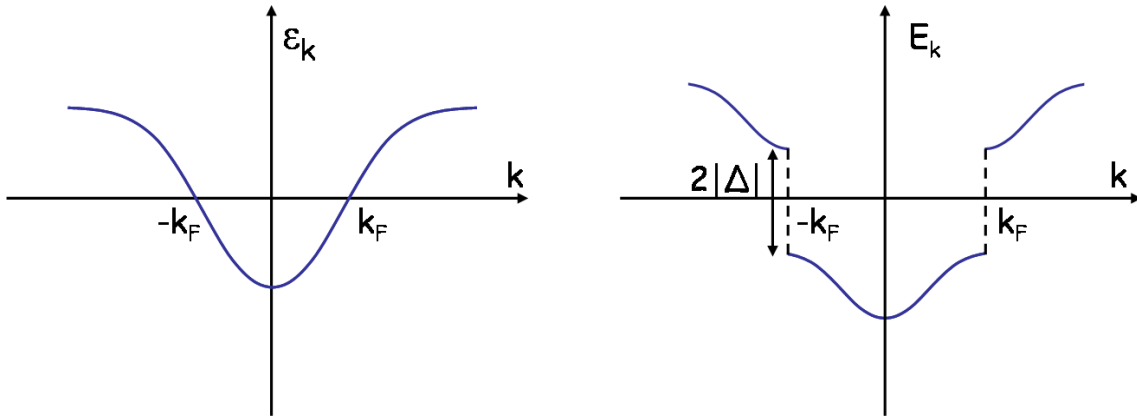


FIGURE 3.4 – À gauche : relation de dispersion du système électronique sans distorsion de réseau. À droite : Relation de dispersion après transition de Peierls : un gap d'amplitude  $2\Delta$  apparaît dans le spectre électronique.

La transition de Peierls fait apparaître un gap dans le spectre électronique, qui s'ouvre en  $\pm k_F$ , d'amplitude  $2|\Delta|$ . Cela a pour effet d'abaisser l'énergie électronique quand les états occupés ne se trouvent que dans la bande de plus basse énergie. Le gain d'énergie électronique peut être évalué en calculant l'énergie totale des électrons  $E_{elec}(\Delta)$  :

$$E_{elec}(\Delta) = 2 \sum_{-k_F}^{k_F} E_k \quad (3.13)$$

$$= -\frac{L}{\pi} \int_{-k_F}^{+k_F} \left[ \hbar^2 v_F^2 (|k| - k_F)^2 + |\Delta|^2 \right]^{1/2} dk \quad (3.14)$$

$$= -\frac{LE_F}{2} \left( 1 + \frac{|\Delta|^2}{E_F^2} \ln \frac{2E_F}{|\Delta|} + O\left( \left| \frac{\Delta}{E_F} \right|^2 \right) \right) \quad (3.15)$$

Le gain d'énergie électronique est donc proportionnel à  $-|\Delta|^2 \ln |\Delta|$ . Par contre, la déformation du réseau de vecteur d'onde  $2k_F$  a un coût d'énergie élastique  $\Delta E_{elas}$ , représenté par le deuxième terme de l'Hamiltonien de champ moyen donné à l'équation 3.10 :

$$\Delta E_{elas} = L \frac{\omega_{2k_F} |\Delta|^2}{2g^2} \quad (3.16)$$

Le coût élastique est proportionnel à  $|\Delta|^2$  alors que le gain d'énergie électronique dépend du gap selon  $-|\Delta|^2 \ln |\Delta|$ . Ainsi, pour un couplage electron-phonon aussi faible soit-il, il est plus favorable pour le système de moduler son réseau à un vecteur d'onde  $2k_F$  de manière à abaisser son énergie électronique, le coût élastique étant toujours plus faible. La minimisation de l'énergie totale du système fixe la valeur du gap :

$$|\Delta| = 2E_F e^{-1/\lambda} \quad (3.17)$$

avec :

$$\lambda = \frac{2g^2}{\pi v_F \omega_{2k_F}} \quad (3.18)$$

L'amplitude de la modulation est donnée par la valeur moyenne dans l'état fondamental du champ de déplacement :

$$\langle u(x) \rangle = \sqrt{\frac{2}{\omega_{2k_F} g}} \frac{|\Delta|}{g} \cos(2k_F x + \varphi) \quad (3.19)$$

où  $\varphi$  est la phase du paramètre d'ordre :  $\Delta = |\Delta| e^{i\varphi}$ , dont ne dépend pas l'énergie du système, puisqu'une variation de cette phase d'une grandeur constante correspond à une translation globale du système, opération qui ne coûte pas d'énergie dans le cas d'une ODC de longueur d'onde incommensurable avec le paramètre de réseau. Ce cas de figure est la limite de l'excitation de la phase appelée mode de phason, dont l'énergie s'annule en  $q = 0$ . Il est cependant souvent nécessaire de faire appel à une dépendance spatiale de la phase  $\varphi(x)$ . En effet, dans certains cas, l'ODC présente des variations locales de vecteur d'onde, et ce phénomène se décrit en rajoutant une dépendance spatiale à la phase. Dans ces conditions, la densité électronique  $\rho(x)$  prend la forme :

$$\rho(x) = \rho_0 \left( 1 + \frac{\Delta}{\hbar v_F k_F \lambda} \cos(2k_F x + \varphi(x)) \right) + \frac{e}{\pi} \nabla \varphi(x) \quad (3.20)$$

La modulation sinusoïdale de la densité de charge ne justifie que partiellement l'appellation 'Onde de Densité de Charge', puisqu'en fait ceci est une modulation statique de la charge, qui ne possède aucune propriété ondulatoire.

Tout ce raisonnement a été effectué à température nulle. Les calculs peuvent être menés à température finie, en prenant en compte l'entropie et en cherchant à minimiser l'énergie libre du système. Cela mène à une équation du gap dépendant de la température donnée par :

$$\int_0^{\varepsilon_c} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \tanh \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}{2k_B T} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.21)$$

où  $\varepsilon_c$  est une énergie de coupure définissant la limite de validité de la linéarisation de la relation de dispersion autour de  $\pm k_F$ . Le comportement de  $\Delta(T)$  est donné sur la figure 3.5.

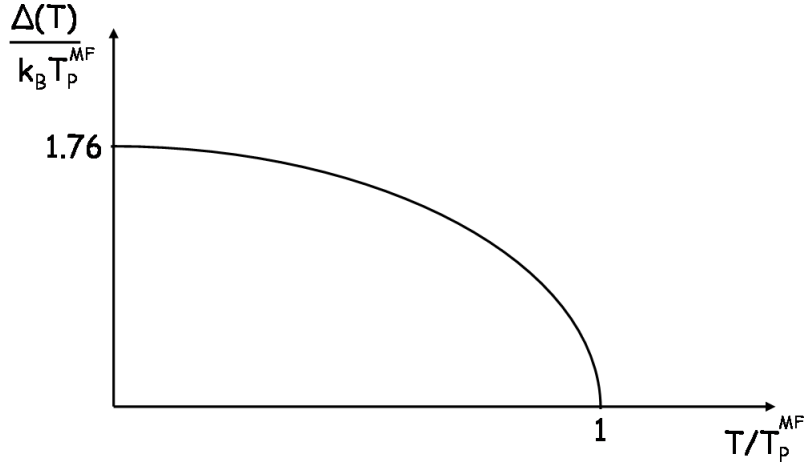


FIGURE 3.5 – Comportement du paramètre d'ordre  $\Delta$  avec la température. La température de la transition de Peierls est notée  $T_P^{MF}$ .

Dans le cadre de cette théorie de champ moyen, la transition doit apparaître à la température critique de Peierls  $T_P^{MF}$ , donnée par :

$$k_B T_P^{MF} = 1.13 E_F e^{-1/\lambda} \quad (3.22)$$

En outre, la valeur de la température de transition et celle du gap à température sont reliées par le même rapport BCS que pour les gaps apparaissant dans les transitions des supraconducteurs, car le formalisme est très proche de celui développé pour la transition vers l'état ODC :

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_P^{MF}} = 1.76 \quad (3.23)$$

Pour  $T > T_P^{MF}$ , le système a une densité électronique constante  $\rho_0$ . Pour  $T < T_P^{MF}$ , le système subit la distortion de réseau, et la densité de charge est modulée. La figure 3.6

illustre la configuration du réseau et la densité électronique dans les deux régimes  $T > T_P^{MF}$  et  $T < T_P^{MF}$ .

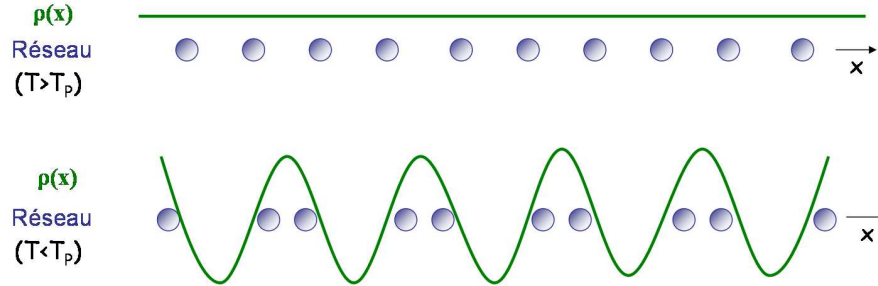


FIGURE 3.6 – Représentation de l'arrangement cristallin et de la densité de charge dans les deux cas  $T > T_P^{MF}$  et  $T < T_P^{MF}$ .

Le paramètre d'ordre est continu entre  $T > T_P^{MF}$  et  $T < T_P^{MF}$ , ce qui définit cette transition comme étant du second ordre au sens de Landau. Par ailleurs, à la transition, il y a ouverture d'un gap dans le spectre électronique, ce qui en fait aussi une transition métal-isolant.

Tout le formalisme théorique présenté ici concernait des systèmes strictement 1D. En réalité, comme nous l'avons souligné précédemment, les systèmes ne sont jamais strictement 1D, mais sont dits quasi-1D quand ils présentent une forte anisotropie structurale dans une direction particulière. Les différents effets liés à la transition de Peierls ont été observés dans de nombreux composés quasi-1D justifiant cette théorie. Il apparaît même que la transition de Peierls ne peut pas être stabilisée dans les composés strictement 1D à cause des fluctuations qui détruisent la phase ODC. Les interactions dans les directions transverses à la direction unidimensionnelle privilégiée participent en fait à la stabilisation de la phase ODC dans les conducteurs quasi-1D, si ces interactions ne sont pas trop fortes [28]. Une conséquence importante de la prise en compte du caractère tridimensionnel des composés réel est que la température de transition  $T_P$  est modifiée par rapport aux prévisions de champ moyen strictement 1D. Elle est attendue à des températures de l'ordre de  $T_P^{MF}/4$  ou plus basse [29, 30, 31]. Par contre, les fluctuations engendrent l'apparition d'un pseudo-gap pour des températures  $T < T_P^{MF}$ .

En bref, la transition de Peierls est due à un couplage électron-trou rendu possible par l'activation d'un phonon de vecteur d'onde  $2k_F$ , créant une divergence de la polarisabilité à ce vecteur d'onde, et une modulation statique de la densité de charge, de longueur d'onde  $\frac{2\pi}{2k_F}$ .

La plupart du temps, la longueur d'onde de l'ODC est incommensurable avec la périodicité du réseau hôte. Cependant, il existe des cas où la longueur d'onde de l'ODC est un multiple du paramètre de maille. Dans notre étude, nous n'avons étudié que des ODC incommensurables. Cette caractéristique leur confère des propriétés très importantes, notamment de glissement. Nous allons étudier dans le prochain paragraphe les notions importantes concernant le glissement des ODC, puisqu'elles ont occupé une grande place dans le travail expérimental présenté dans la suite.

### 3.2 Glissement des Ondes de Densité de Charge incommensurables

Nous avons vu au paragraphe précédent que l'énergie totale du système ne faisait apparaître que le module du paramètre d'ordre et jamais sa phase. Ainsi, une translation globale du système ne coûte à priori aucune énergie : le mode de phason pour un système développant une ODC incommensurable est un mode de Goldstone. Il est possible, expérimentalement, de faire glisser les ODC, en imposant au système un champ électrique extérieur dans sa direction privilégiée. Nous n'avons utilisé que des courants continus dans nos expériences, et nous ne traiterons donc pas des phénomènes apparaissant en courant alternatif. Nous ne sondons donc que le mode de phason à  $\omega = 0$  et  $q = 0$ , qui correspond à la translation globale de l'ODC. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à une ODC se développant dans une direction  $x$ , soumise à un champ électrique extérieur constant  $E$ , prend en compte plusieurs forces. L'ODC est considérée comme un système unidimensionnel rigide, et le principe fondamental de la dynamique est appliquée à son centre de masse. Tout d'abord, on considère que le glissement engendre une force de frottement fluide, de temps caractéristique  $\tau$ . Ensuite, les cristaux étant imparfait, on prend en compte une force liée à la présence d'impuretés. Chaque impureté est vue, dans le référentiel mobile de l'ODC en mouvement, de période  $\pi/k_F$ , comme un potentiel périodique de même période. Ainsi, le principe fondamental de la dynamique donne [24, 32] :

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dx}{dt} + \kappa \sin 2k_F x = eE \quad (3.24)$$

où  $m^*$  est la masse effective de l'ODC :

$$m^* = m \left[ 1 + 4 \left| \frac{\Delta}{\omega_{2k_F}} \right|^2 \right] \quad (3.25)$$

et  $\kappa$  détermine la force du couplage de l'ODC aux impuretés. Pour de faibles valeurs de courant, les impuretés empêchent donc l'ODC de glisser. On dit que l'ODC est piégée par les impuretés. Par ailleurs, autour d'impuretés chargées, des oscillations de Friedel peuvent apparaître [33]. Cependant, si elle ne glisse pas dans son ensemble, elle est soumise à des déformations, dont la description formelle est délicate [34, 35]. Les impuretés fixent localement à leur position une valeur de déplacement nulle, mais l'ODC peut se déplacer entre les impuretés, ce qui provoque sa déformation, avec des elongations et des contractions. La densité locale de charge est donc modifiée dans ce cas.

Pour de grandes valeurs de champ électrique, le terme de couplage aux impuretés devient négligeable, et la résolution de l'équation 3.24 décrit un déplacement uniforme de l'ODC [36] :

$$x(t) = \frac{eE\tau}{m^*} t \quad (3.26)$$

L'ODC transporte elle aussi un courant  $j_{CDW}$ , qui s'écrit :

$$j_{CDW} = ne \frac{dx}{dt} = \frac{ne^2\tau}{m^*} E \quad (3.27)$$

où  $n$  est la densité de charge. Il y a 2 électrons par période pour une ODC, donc  $n = 2/\lambda = 2k_F/\pi$ . Le champ critique pour lequel le glissement de l'ODC commence, c'est-à-dire pour lequel le potentiel des impuretés n'est plus suffisant, est donné par :

$$E_c = \frac{\kappa}{e} \quad (3.28)$$

Les différentes phases sont visibles dans les mesures de transport. Tant que  $E < E_c$ , l'ODC ne glisse pas, et la mesure en transport obéit la loi d'Ohm. Lorsque  $E > E_c$ , l'ODC glisse dans son ensemble, apportant des charges supplémentaires, et on mesure une loi courant-tension qui dévie de la loi d'Ohm. C'est un régime de transport non-linéaire. La figure 3.7 illustre la caractéristique courant-tension typique d'une mesure de transport non-linéaire, ainsi que la résistance en fonction du champ électrique.

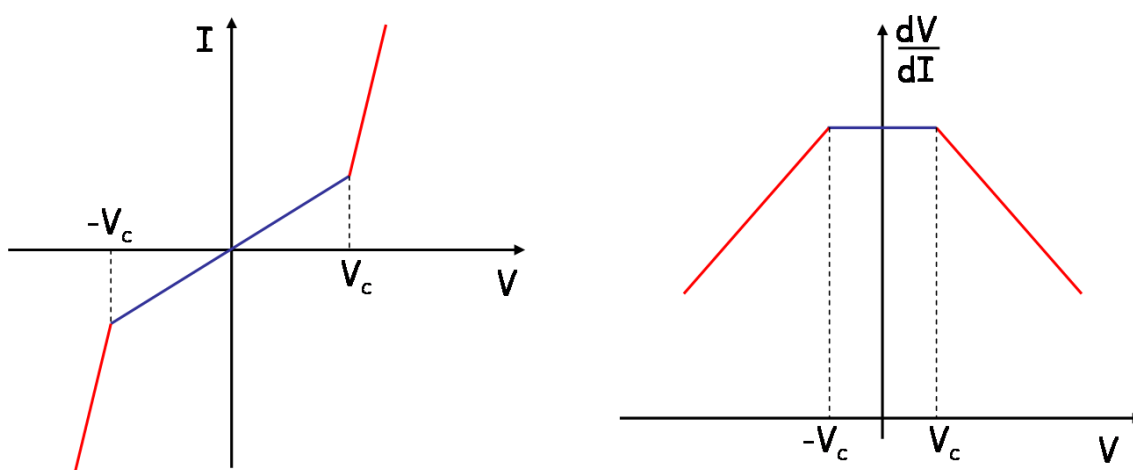


FIGURE 3.7 – Représentation schématique de la caractéristique courant-tension et de la variation de la résistance différentielle en fonction du champ électrique pour  $V < V_c$  et  $V > V_c$ , où  $V_c$  est le champ critique de dépiégeage aux impuretés.

Lors d'une mesure de transport dans le régime de glissement, une composante périodique est mesurée, de fréquence  $F$ , et proportionnelle à l'excès de courant  $j_{CDW}$  avec la relation  $F/j_{CDW} = 1/ne\lambda_{CDW}$ . Cette fréquence, souvent appelée 'Narrow Band Noise' ('Composante Étroite'), est interprétée comme étant liée à l'interaction des impuretés avec l'ODC glissant de manière rigide à la vitesse  $v$  [37]. C'est ainsi que la vitesse de glissement des ondes de densité de charge peut être déterminée à partir de cette fréquence puisqu'on a la relation  $F = v/\lambda_{CDW}$ .

Un autre type de bruit apparaît lors des mesures de transport, autour de la valeur de courant critique, appelé 'Broad Band Noise' ('Composante Large'), et attribué à des transitions entre états ODC métastables [38, 39].

Il est intéressant de noter que le glissement de l'onde de densité de charge doit déformer la structure de bande illustrée sur la figure 3.4. Le gap est toujours présent, mais décalé en vecteur d'onde de  $\delta k = mv/\hbar$ , et une asymétrie liée au passage du courant apparaît 3.8.

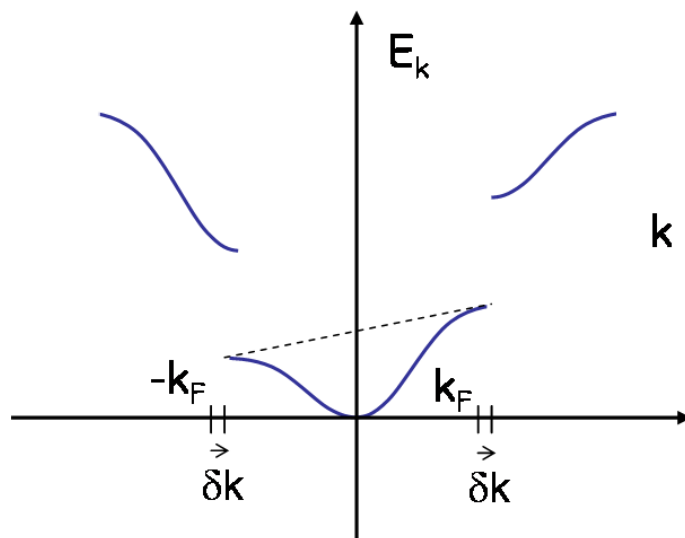


FIGURE 3.8 – Relation de dispersion dans le régime de glissement de l'onde de densité de charge.

### 3.3 Les composés à Onde de Densité de Charge étudiés

Les ODC se développent généralement dans des structures dites quasi-1D, car elles présentent une forte anisotropie structurale et les principales propriétés électroniques ont lieu dans une direction privilégiée. On peut classer les différents systèmes quasi-1D en deux grandes familles : les composés organiques et les composés inorganiques. Les composés organiques présentant des transitions de Peierls sont en général composés d'une association de deux types de molécules permettant les transferts de charge : une molécule acceptrice en électrons, et une molécule donneuse d'électrons. Par ailleurs, ces molécules sont généralement planes, ce qui favorise leur empilement, et crée le long de l'empilement une direction privilégiée pour les propriétés de conduction. On trouve parmi les plus célèbres de ces composés le TTF-TCNQ (Tétracyanoquinone-Tétrathiafulvalène) [40] ou les sels de radicaux de cations dits les sels de Bechgaard, comme par exemple  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [41]. De nombreuses études sous diverses conditions ont été et continuent d'être menées sur ces échantillons dont le diagramme de phase est parmi les plus riches de ceux rencontrés en physique de la matière condensée [42, 43]. On trouve en effet, suivant les conditions de température et de pression, des phases métalliques, isolantes paramagnétiques, antiferromagnétiques, isolant de Mott, des phases ODC, ODS, Spin-Peierls [44], ou encore de la supraconductivité. Toutes ces phases existent de par les interactions complexes qui ont lieu et sont liées à la structure très particulière de ces composés. Par ailleurs, des propriétés de transport non linéaire ont été reportées pour les composés inorganiques [45]. Cependant, les composés organiques sont délicats à étudier. En effet, ils sont généralement très fragiles, et sont sensibles à l'irradiation par les faisceaux de rayons X.

Les ODC se développent aussi dans des échantillons inorganiques. Historiquement, l'instabilité de Peierls a été découverte dans le sel de Krogmann de formule  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3}$ .



$3.2\text{H}_2\text{O}$  souvent noté KCP, qui a un rapport d'anisotropie de l'ordre de  $10^5$  pour la conductivité [26]. Il existe également des grandes familles de composés inorganiques présentant des instabilités de Peierls. Par exemple la famille des 'bronzes', une famille d'oxydes bien différente de l'alliage de cuivre et d'étain couramment rencontré, compte de nombreux composés dont certains présentent des états ODC. De manière générale, le terme 'bronze' est employé pour les composés ternaires du type  $\text{A}_x\text{M}_z\text{O}_y$  où M peut être Ti, V, Mn, Nb, Ta, Mo, W ou Re et A peut être H,  $\text{NH}_4^+$ , ou un alcalin, un alcalino-terreux, une terre rare, ou d'autres ions métalliques. Les composés qui nous intéressent sont les bronzes de Molybdène, où A est généralement du Potassium ou du Rubidium. Mais suivant la stoechiométrie, le composé obtenu est structuralement différent, et les propriétés physiques sont également différentes. Par ailleurs, la couleur du composé change en fonction de la stoechiométrie est c'est pourquoi on parle de bronze bleu, rouge ou violet suivant la composition. Les bronzes du type  $\text{A}_{0.3}\text{MoO}_3$  sont bleus, ceux du type  $\text{A}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  sont violets, et ceux du type  $\text{A}_{0.33}\text{MoO}_3$  sont rouges. Nous nous concentrerons dans la suite sur le bronze bleu de Molybdène au Potassium  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ , que nous avons étudié dans le travail présenté dans les chapitres suivants.

Outre les bronzes, on trouve aussi des chalcogénures de métaux de transition très étudiés, de formule  $\text{MX}_n$  ou  $(\text{MX}_4)_n\text{Y}$ , comme  $\text{TaS}_3$  [46, 47],  $\text{NbSe}_3$ ,  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  [38],  $\text{TaSe}_2$  [48] etc. Quelques travaux sont présentés dans le chapitre 5 sur le composé  $\text{NbSe}_3$ , dont nous décrirons la structure plus précisément par la suite.

### 3.3.1 Le Bronze Bleu de Molybdène $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$

#### Structure du bronze bleu de Molybdène $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$

Le bronze bleu de Molybdène  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ , que nous appellerons simplement par la suite 'bronze bleu', a une structure monoclinique, de groupe d'espace  $\text{C2/m}$ , avec 20 molécules par maille [49]. La structure a été résolue en premier en 1966 par Graham et Wadsley [50], puis d'autres études ont permis d'affiner cette structure. Le bronze bleu est composé de clusters de 10 octaèdres de  $\text{MoO}_6$  qui sont empilés pour former des chaînes suivant la direction  $\vec{b}$ , le contact se faisant par les sommets des octaèdres (voir figure 3.9).

Dans chaque cluster, il existe trois sites cristallographiquement différents pour le Molybdène, que l'on note Mo(1), Mo(2) et Mo(3), et seuls les octaèdres Mo(2) et Mo(3) partagent leurs sommets le long des chaînes. Par ailleurs, seules les orbitales des atomes Mo(2) et Mo(3) contribuent aux deux bandes de conduction du bronze bleu. Les atomes de Potassium cèdent 3 électrons ce qui correspond à un remplissage de ces deux bandes d'environ  $3/4$ . Dans le plan perpendiculaire à  $\vec{b}$ , les chaînes sont en contact les unes avec les autres par le sommet des octaèdres dans la direction  $\vec{a} + 2\vec{c}$ , formant des plans de chaînes. Dans la direction perpendiculaire à  $\vec{a} + 2\vec{c}$  (correspondant à la direction  $2\vec{a}^* - \vec{c}^*$  en utilisant les notations de l'espace réciproque), les chaînes ne sont pas en contact, mais sont séparées par les donneurs d'électrons A. Les rapports d'anisotropie de conductivité sont trouvés de l'ordre de  $\sigma_b : \sigma_{a+2c} : \sigma_{2a^* - c^*} \sim 1 : 2 \cdot 10^{-2} : 10^{-3}$ . La maille monoclinique est représentée sur la figure 3.9, et les paramètres de maille à 100K sont donnés dans le tableau 3.1.

Dans ce tableau sont également donnés les paramètres du réseau réciproque de la maille monoclinique du bronze bleu, ainsi que la valeur de  $\vec{a}^* \cdot \vec{c}^*$  souvent utile dans les calculs numériques.

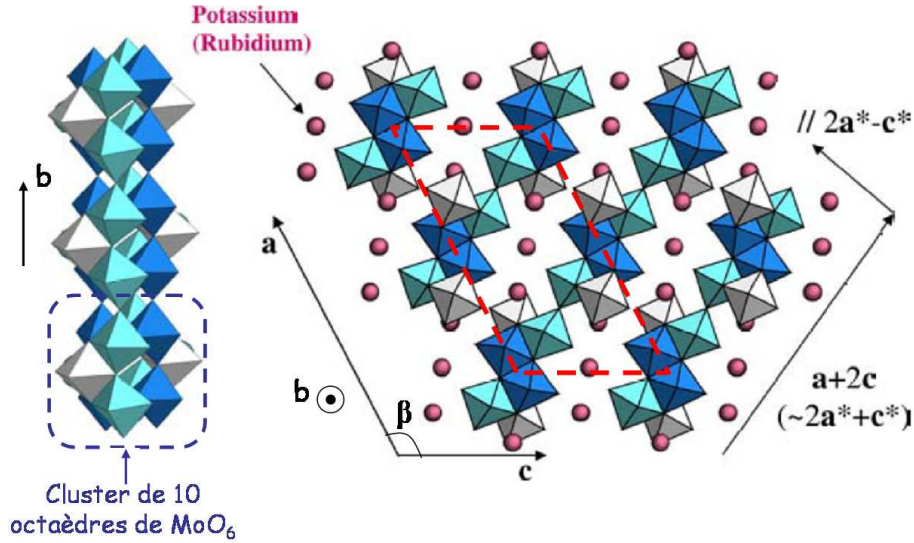


FIGURE 3.9 – Structure du bronze bleu. À gauche : représentation des chaînes suivant la direction  $\vec{b}$ , composées de l'empilement de clusters formés de dix octaèdres de MoO<sub>6</sub>. Les octaèdres blanc, bleu foncé et bleu clair correspondent respectivement aux sites Mo(1), Mo(2) et Mo(3). À droite : représentation dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . La maille monoclinique est représentée en pointillés rouges.

Espace Réel	Espace réciproque
$a = 18,25 \text{ \AA}$	$a^* = 0,38814 \text{ \AA}^{-1}$
$b = 7,56 \text{ \AA}$	$b^* = 0,83111 \text{ \AA}^{-1}$
$c = 9,885 \text{ \AA}$	$c^* = 0,71878 \text{ \AA}^{-1}$
$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ$
$\beta = 117,5^\circ$	$\beta^* = 62,5^\circ$
$\vec{a}^* \cdot \vec{c}^* = 0,12843 \text{ \AA}^{-2}$	

TABLE 3.1 – Paramètres de maille du bronze bleu à 100K dans l'espace direct et l'espace réciproque.

Le bronze bleu subit une transition de Peierls à  $T_P=183\text{K}$ , passant d'un état métallique pour  $T > T_P$  à un état isolant pour  $T < T_P$ . Par ailleurs, un amollissement de phonon est mesuré lorsqu'on s'approche de cette température. La figure 3.10 représente la dispersion de branches de phonons de basse fréquence, sur laquelle on peut voir un amollissement de phonon précurseur de l'anomalie de Kohn, déjà présent à 230K, signe de la proximité de la transition de Peierls.

Mais le signe le plus marquant de la transition de Peierls et de la formation de l'ODC est donnée par les images de diffraction des rayons X [52]. La figure 3.11 illustre l'espace réciproque au-dessus et en-dessous de la température de transition.

Pour des températures bien supérieures à la température de transition, à température ambiante, des instabilités structurales se manifestent par l'apparition de diffusion diffuse

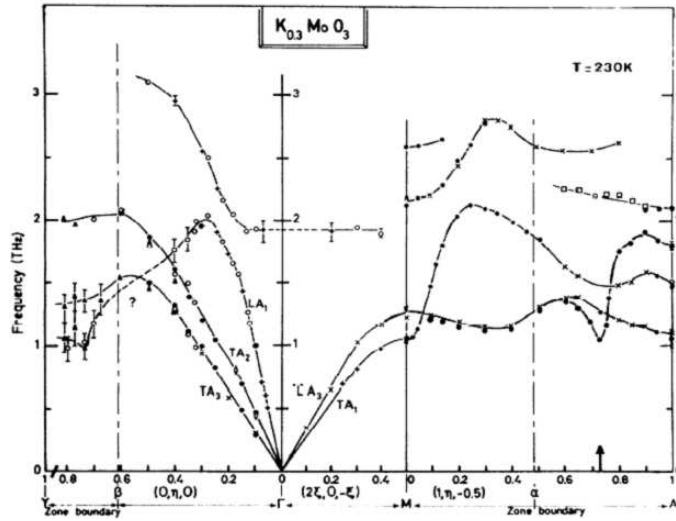


FIGURE 3.10 – Spectre de phonon de basse fréquence dans le bronze bleu. Un amollissement de phonon, précurseur de l’anomalie de Kohn, apparaît clairement à 230 K (flèche). Figure tirée de [51].

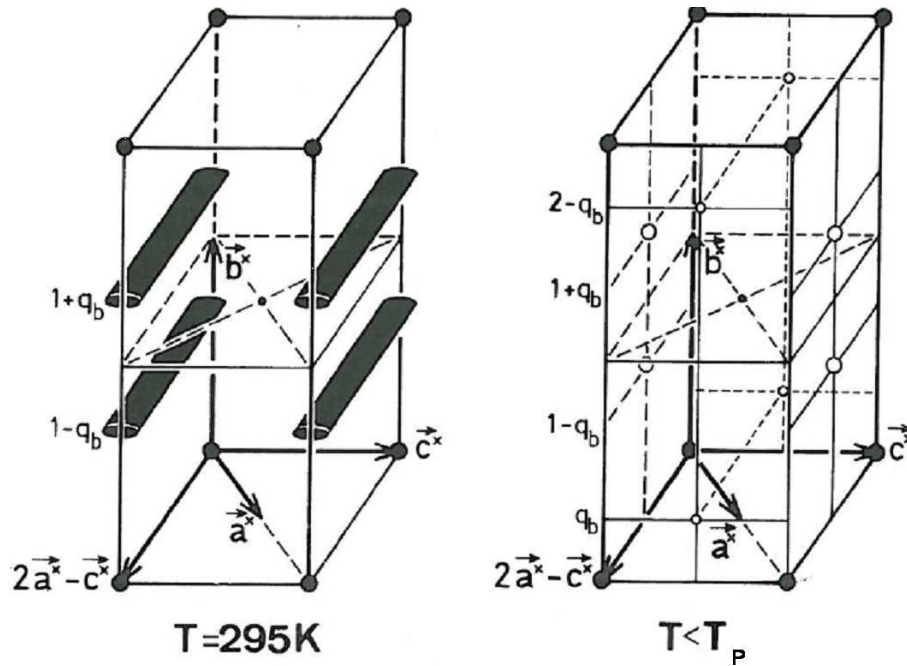


FIGURE 3.11 – Images tirées de [53]. À gauche : diffusion diffuse apparaissant dans le bronze bleu au-dessus de la transition. À droite : position des réflexions satellites associées à l’ODC pour  $T < T_P$ .

ayant la forme de cigares allongés dans la direction  $2\vec{a}^* - \vec{c}^*$ . En diminuant la température, ces lignes diffuses s'affinent et deviennent de plus en plus petites, attestant d'une mise en ordre dans l'espace réel avec des longueurs de corrélation de plus en plus grandes. Lorsqu'on passe la transition, de vraies réflexions satellites sont présentes, signe que la transition a eu lieu dans tout l'échantillon, avec des longueurs de corrélations tendant vers l'infini. Ces réflexions apparaissent avec des vecteurs réduits  $\vec{q}_R = (0, \pm\vec{q}_b, 1/2)$  à partir des réflexions de Bragg. Pour prendre en compte l'aspect tridimensionnel du couplage et faire apparaître explicitement le vecteur d'onde  $2k_F$  de l'ODC, il est plus judicieux de définir le vecteur d'onde des réflexions associées à l'ODC par  $\vec{q}_c = (1, 1 - \pm\vec{q}_b, 1/2)$ , où  $2k_F = 1 - \vec{q}_b$ . Ces satellites apparaissent à des positions telles que  $2k_F \approx 0.748b^*$ , qui est une position incommensurable proche de  $0.75b^*$ , valeur reliée au fait que la bande de conduction est presque remplie aux  $3/4$  dans le bronze bleu de Molybdène.

### De nombreuses études sans et sous courant

De par ses propriétés de glissement, le bronze bleu a été et est toujours très étudié. Des expériences de diffraction, de transport, de réflectivité, de microscopie ont permis de mettre en lumière ses extraordinaires propriétés physiques. Des mesures de réflectivité optique ont permis en 1981 de mesurer une anomalie à une énergie de 0,15 eV, attribuée à la présence d'un gap de Peierls à basse température [54]. Des mesures de réflectivité se sont poursuivies, et ont évolué avec les nouvelles possibilités techniques. Ainsi, très récemment, des expériences de réflectivité ultra-rapide ont permis de montrer la disparition non-thermique de l'ODC, alors que la modulation de réseau était toujours présente [55], à l'échelle sub-picoseconde. Toutes les mesures habituelles sont généralement des conséquences de la présence de l'ODC. Mais récemment, une détection directe de l'ODC a été rendue possible par STM en utilisant une pointe froide [56]. Toujours dans le contexte des ODC statiques, des mesures de diffusion inélastique des neutrons [57] et des rayons X [58] ont permis d'étudier les constantes élastiques de l'ODC et ses modes de phasons. Enfin, des mesures de diffraction de rayons X dans des échantillons dopés au vanadium et au tungstène ont mis en évidence la présence d'oscillations de Friedel de l'ODC [33].

Mais le bronze bleu est aussi beaucoup étudié pour ses propriétés de transport non-linéaire. Les effets de glissement et de bruit sous courant ont été détectés dans les mesures de transport [59] et de RMN [60, 61], qui ont permis notamment de dégager une vitesse de glissement de l'ODC. Des mesures de réflectivité sous champ électrique ont été également menées. Il a ainsi été reporté une variation du gap près des contacts [62], bien que les mesures de diffraction ne permettent pas de mesurer d'écart du satellite ODC près des contacts sous courant. Des déformations de l'ODC sous courant ont été observées, notamment dans la direction transverse  $2\vec{a}^* - \vec{c}^*$  [63, 64]. Dans la direction  $\vec{b}^*$ , des déformations ont également été reportées par diffraction des rayons X, avec la mise en évidence d'une phase de 'creep', avec une longueur de corrélation plus faible. Puis en augmentant le courant, un glissement solide se met en place avant que ce glissement ne se fasse de manière liquide [65].

### 3.3.2 Le composé NbSe<sub>3</sub>

NbSe<sub>3</sub> fait partie d'une autre famille de composés inorganiques que le bronze bleu : celle des trichalcogénides de métaux de transitions. Comme le bronze bleu, c'est un composé

quasi-1D formé de chaînes. Celles-ci résultent de l'empilement de prismes de  $\text{NbSe}_6$ , qui partagent leur base triangulaire. Mais une différence fondamentale par rapport au bronze bleu est que les chaînes ne sont pas toutes identiques entre elles. On trouve trois types de chaînes, notées I, II et III, qui diffèrent par la taille des liaisons Se-Se. Certaines liaisons sont courtes (type III), d'autres moyennes (type I), et les autres longues (type II). Cette structure est représentée sur la figure 3.12.

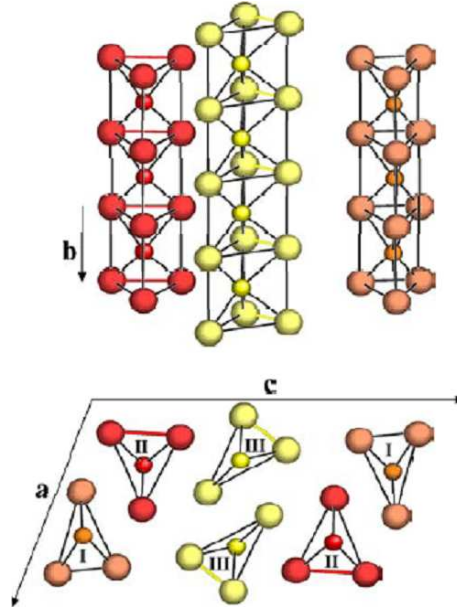


FIGURE 3.12 – Structure de  $\text{NbSe}_3$ . En haut : les trois types de chaînes formées de prismes de  $\text{NbSe}_6$  partageant leur base triangulaires. Les trois types de chaînes se différencient par la taille des liaisons Se-Se. Elles sont représentées en jaune pour les courtes, orange pour les moyennes et rouge pour les longues. En bas : représentation dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  des trois types de chaînes I, II et III.

$\text{NbSe}_3$  cristallise dans une structure monoclinique, avec comme paramètres à température ambiante :  $a = 10,009 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,48 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,629 \text{ \AA}$  et  $\beta = 109,47^\circ$ . Le fait que les chaînes aient une structure différente modifie leurs propriétés physiques et chaque chaîne présente des caractéristiques qui lui sont propres. Il en résulte que seules les chaînes de type I et III subissent une transition de Peierls. Par ailleurs, les températures de transition sont différentes pour les deux chaînes :  $\text{NbSe}_3$  subit une première transition de Peierls à  $T_{P1} = 145 \text{ K}$ , affectant les chaînes de type III, et une deuxième à  $T_{P2} = 59 \text{ K}$  pour les chaînes de type I. Les vecteurs d'onde des ODC sont également différents pour les deux chaînes, et non colinéaires. On trouve les réflexions de l'ODC incommensurable associée aux chaînes de type III dans la direction des chaînes en  $\vec{q}_1 = (0, 0.241, 0)$  et celles associées aux chaînes de type I dans une direction non parallèle aux chaînes, en  $\vec{q}_2 = (0.5, 0.260, 0.5)$ .

Comme le bronze bleu,  $\text{NbSe}_3$  a été largement étudié, notamment pour ses propriétés de transport non linéaire. Comme dans le bronze bleu, l'ODC peut glisser sous courant à partir d'un champ seuil [66] et il existe un bruit sous courant [37]. Par ailleurs, de nombreuses

études en courant alternatif ont également été menées [67]. Mais des différences notoires existent entre le bronze bleu et  $\text{NbSe}_3$ , rendant leur comportement différent. Des mesures de diffraction des rayons X ont mis en évidence un changement de position du satellite associé à l'ODC lorsque le courant est renversé [68] et une relaxation en fonction du temps sont observées [69]. Le pic change aussi de position sous courant dans l'échantillon [70] et particulièrement à proximité immédiate des contacts électriques [71], ce qui a été expliqué par la présence de sauts de phase de l'ODC [72]. Des mesures montrent également une mise en ordre de l'ODC  $\vec{q}_1$  sous courant suivant l'axe des chaînes, mais une perte de corrélation transverse [73]. Enfin, un découplage des ODC  $\vec{q}_1$  et  $\vec{q}_2$  sous courant a été mis en lumière dans la phase de coexistence [74].

### 3.4 Ondes de densité de spin

#### 3.4.1 Critère d'instabilité magnétique et ondes de densité de spin sinusoïdales

Les ODS sont liées à une instabilité magnétique, et le caractère itinérant des électrons qui rentrent en jeu est prépondérant [75]. Les métaux de transition, dont fait partie le chrome, possèdent une bande 3d partiellement remplie, qui a une largeur non négligeable, et qui participe à la fois aux propriétés de magnétisme itinérant et aux propriétés de transport [76]. Lorsque les moments magnétiques sont localisés sur les positions atomiques, les états décrits correspondent à une aimantation uniforme comme par exemple le ferromagnétisme. Lorsque les charges responsables du magnétisme sont plus délocalisées, on peut décrire un état où le paramètre d'ordre n'est pas une aimantation uniforme, mais une composante de Fourier de vecteur d'onde quelconque de l'aimantation. C'est précisément cet état que l'on appelle ODS. Il convient de rappeler que, de la même façon que les ODC, les ODS n'ont aucune propriété ondulatoire. Ce sont des modulations statiques des moments magnétiques avec un vecteur d'onde bien déterminé.

En considérant un champ magnétique extérieur statique de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , le critère d'instabilité de l'état non magnétique répond au critère de Stoner, formulé par l'équation :

$$1 - U\tilde{\chi}^0(q, \omega = 0) = 0 \quad (3.29)$$

où  $U$  est l'énergie d'échange entre électrons et :

$$\tilde{\chi}^0(q, \omega = 0) = \sum_q \frac{\langle n_{\vec{k}+\vec{q}} \rangle - \langle n_{\vec{k}} \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}}} \quad (3.30)$$

avec  $n_{\vec{k}}$  est le nombre d'occupation de l'état  $\vec{k}$ , et  $E_{\vec{k}}$  les énergies de Hartree-Fock à un électron dans l'état  $\vec{k}$ .

Si il existe une température pour laquelle l'équation 3.29 est vérifiée, alors la phase non magnétique est instable et une phase magnétique apparaît. En effet, dans ce cas, la susceptibilité correspondant à la réponse du système à l'excitation magnétique imposée par le champ extérieur et le champ moléculaire crée, dans le cadre d'une théorie de la réponse linéaire, diverge. Le vecteur d'onde de la modulation magnétique  $\vec{q}_0$  est celui qui



maximise  $T_c(\vec{q})$ . Si  $\vec{q}_0 = \vec{0}$ , on obtient un ordre ferromagnétique, si  $\vec{q}_0$  est commensurable avec le paramètre de réseau, on obtient un ordre antiferromagnétique, et si  $\vec{q}_0$  est incommensurable avec le réseau, on obtient une ODS, qui peut être hélicoïdale ou sinusoïdale. La discussion qui suit ne concerne que les ODS sinusoïdales, car le chrome développe une telle modulation [77]. Dans ce cas, la polarisation de l'onde est rectiligne, et la composante  $z$  de l'aimantation au site  $\vec{R}_i$  s'écrit :

$$m^z(\vec{R}_i) = m \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{R}_i \quad (3.31)$$

où  $m$  est l'amplitude de l'ODS.

La phase ODS est expliquée dans le cadre d'une théorie mettant en compétition énergie cinétique et interactions électroniques. En effet, le magnétisme itinérant se manifeste dans des composés ayant une bande partiellement remplie pour laquelle les effets d'interactions entre électrons doivent être pris en compte, mais où l'énergie cinétique de bande doit aussi intervenir du fait de la largeur non négligeable de ces bandes. Le modèle le plus simple permettant de discuter les effets de compétition entre corrélations électroniques et énergie cinétique de bande est décrit par l'hamiltonien de Hubbard qui s'écrit dans le formalisme de la seconde quantification :

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}, \sigma}^\dagger a_{\vec{k}, \sigma} + \frac{U}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} a_{\vec{k}+\vec{q}, \uparrow}^\dagger a_{\vec{k}, \uparrow} a_{\vec{k}'-\vec{q}, \downarrow}^\dagger a_{\vec{k}', \downarrow} \quad (3.32)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de bande, et le deuxième terme l'interaction entre électrons.

Un traitement en champ moyen est effectué. Le paramètre d'ordre qui correspond à la symétrie de la phase ODS sinusoïdale est donné par :

$$\Delta = \frac{U}{N} \langle \sigma_{\vec{q}}^z \rangle \quad (3.33)$$

où

$$\sigma_{\vec{q}}^z = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left( a_{\vec{k}, \uparrow}^\dagger a_{\vec{k}+\vec{q}, \uparrow} - a_{\vec{k}, \downarrow}^\dagger a_{\vec{k}+\vec{q}, \downarrow} \right) \quad (3.34)$$

L'hamiltonien en champ moyen s'écrit alors :

$$H_{CM} = \sum_{\vec{k}, \sigma} E_{\vec{k}} n_{\vec{k}, \sigma} - \Delta \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\sigma} \left[ a_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger a_{\vec{k}, \sigma} + a_{\vec{k}-\vec{q}, \sigma}^\dagger a_{\vec{k}, \sigma} \right] \quad (3.35)$$

Le premier terme est l'hamiltonien de Hartree-Fock de la phase non magnétique, et le deuxième est le terme résultant de l'approximation de champ moyen, et contenant la brisure de symétrie. La résolution de ce problème où les fonctions propres sont séparées d'espace et de spin revient à la diagonalisation d'une matrice de dimension infinie. Un traitement en perturbation est possible en considérant que le paramètre d'ordre est petit devant l'énergie de Fermi. Dans ce cas, et en considérant un nesting parfait entre les états  $\vec{k}$  et  $\vec{k} + \vec{q}$ , le problème est soluble et on obtient la relation de dispersion suivante :

$$E^\pm = \mp \sqrt{E_{\vec{k}}^2 + |\Delta|^2} \quad (3.36)$$



On voit que la relation de dispersion présente un gap d'amplitude  $2\Delta$  qui s'ouvre en  $-\vec{q}/2$  et  $\vec{q}/2$ , suggérant un caractère isolant de la phase ordonnée pour les systèmes 1D. Le gap à température nulle s'écrit :

$$\Delta(0) = 2E_F e^{-\frac{1}{U\rho(E_F)}} \quad (3.37)$$

et la température critique de transition est donnée par la relation universelle :

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_C} = 1.76 \quad (3.38)$$

Par ailleurs, la dépendance du gap en fonction de la température (suivant une loi de puissance 1/2 près de la température critique) suggère que la transition est du deuxième ordre au sens de Landau.

### 3.4.2 Points communs et différences entre les ondes de densité de spin et les ondes de densité de charge

Il existe des ressemblances troublantes entre les formalismes décrivant les ODC et les ODS. Pourtant, ces deux phases sont tout de même bien différentes. Lorsqu'une ODS se développe, la densité de charge est uniforme, et inversement, une ODC apparaît sans modulation des moments magnétiques. Par ailleurs, si un appariement électron-trou existe dans les deux cas, le champ moléculaire qui le crée est de nature bien différente. Dans le cas d'une ODC, c'est une interaction électron-phonon qui crée le champ moléculaire responsable de l'instabilité. Ce n'est pas le cas pour la formation de l'ODS, où le champ moléculaire est assuré par l'interaction d'échange  $U$ . Pourtant, au final, des paires électron-trou sont créées, et leur formation est étroitement liée à la propriété d'emboîtement de la surface de Fermi des systèmes dans lesquels apparaissent les ondes de densité. Lorsqu'une telle propriété d'emboîtement permet à des états séparés d'un vecteur d'onde  $\vec{Q}$  d'être couplés, la susceptibilité du système diverge en  $\vec{q} = \vec{Q}$ . C'est pourquoi, les phases ODS et ODC apparaissent dans des composés quasi-1D ayant une géométrie de la surface de Fermi permettant les emboîtements. Par ailleurs, dans les deux cas, un gap est ouvert dans la relation de dispersion des électrons, amenant le système dans un état isolant. Enfin, la température de transition et la valeur du gap à température nulle sont reliés de la même manière, suivant le rapport universel BCS. Le lien étroit entre ODC et ODS devient évident lorsqu'on considère la superposition de deux ODC avec des polarisations de spin haut et bas :

$$\rho_{\uparrow}(z) = \rho_0 \left[ 1 + \frac{\Delta}{V_F k_F \Lambda} \cos(2k_F z) \right] \quad (3.39)$$

$$\rho_{\downarrow}(z) = \rho_0 \left[ 1 + \frac{\Delta}{V_F k_F \Lambda} \cos(2k_F z + \phi') \right] \quad (3.40)$$

où  $V_F$  est la vitesse de Fermi et  $\Lambda$  une constante contenant le couplage électron-phonon. Lorsque  $\phi' = 0$ , on a la description d'une ODC et lorsque  $\phi' = \pi$  une ODS. Des valeurs intermédiaires de  $\phi'$  sont rencontrées dans certains composés, conduisant à un état mixte ODC et ODS [42].

### 3.5 Onde de densité de spin et onde de densité de charge dans le chrome pur monocristallin : des modulations non conventionnelles

Le chrome pur monocristallin est un composé tout à fait étonnant. Malgré sa structure atomique simple, il dissimule une physique très compliquée [78], et encore mal comprise. Il cristallise suivant une structure cubique centrée, de paramètre de maille  $a = 2,88 \text{ \AA}$  à température ambiante. Le chrome est par ailleurs un métal de transition de structure électronique  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^1 3d^5$ . La bande  $3d$  est donc une bande d'électrons itinérants partiellement remplie. Nous avons vu au paragraphe 3.4 que dans le cas de composés présentant une bande  $d$  partiellement remplie, des instabilités magnétiques pouvaient apparaître. Mais nous avons aussi souligné que ces effets se rencontraient principalement dans les composés quasi-1D, dont la géométrie de la surface de Fermi permet la formation de paires électrons-trous amenant à la divergence de la susceptibilité du système. Or le chrome n'est en rien un composé quasi-1D. Sa structure atomique est même tridimensionnelle et isotrope. Pourtant, la géométrie très particulière de sa surface de Fermi, dont une coupe est représentée sur la figure 3.13 [79, 80], fait apparaître une phase magnétique inattendue.

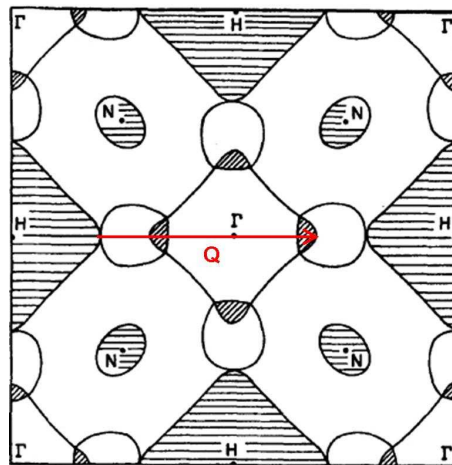


FIGURE 3.13 – Coupe de la surface de Fermi du chrome [80]. L'emboîtement entre poches d'électrons et poches de trous donne lieu à l'instabilité magnétique. Le vecteur  $\vec{Q}$  est représenté dans une des directions possibles  $\langle 100 \rangle$ . Certains échantillons monodomaines n'ont qu'une seule direction pour  $\vec{Q}$ . Un tel échantillon a été utilisé pour les expériences présentées au chapitre 4.

Cette surface de Fermi permet en effet un emboîtement imparfait entre une poche de trous et une poche d'électrons, avec un vecteur d'onde  $\vec{Q}$  dirigé suivant une direction  $\langle 100 \rangle$ . Cet emboîtement donne naissance à une instabilité magnétique du premier ordre [81] telle que celle décrite dans le paragraphe 3.4 sous la forme d'une ODS de vecteur d'onde  $\vec{Q}$ , et de moment magnétique  $\sim 0,45\mu_B$  [82]. Le vecteur  $\vec{Q}$  peut en fait pointer dans les trois directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ . Généralement, plusieurs domaines ayant chacun une orientation unique pour  $\vec{Q}$  apparaissent dans un échantillon ayant transité vers un état ODS. Il existe

cependant une manière de fabriquer un échantillon monodomaine, c'est-à-dire avec une direction unique pour  $\vec{Q}$  dans tout l'échantillon, en refroidissant l'échantillon sous champ magnétique [78]. Une autre méthode consiste à faire croître l'échantillon suivant une direction bien déterminée, provoquant aussi la formation d'un échantillon monodomaine [83]. Les échantillons étudiés dans nos études étaient tous monodomaines, et fabriqués suivant cette dernière méthode. Dans la suite, seul le cas des systèmes monodomaines est discuté, et nous choisissons comme direction de propagation de l'ODS la direction [001]. Cependant, la structure magnétique ne se résume pas à la formation de l'ODS. Il existe également un ordre antiferromagnétique qui se développe dans la direction [111]. L'ODS module non seulement l'amplitude des moments magnétiques mais aussi leur signe, comme représenté sur la figure 3.14.

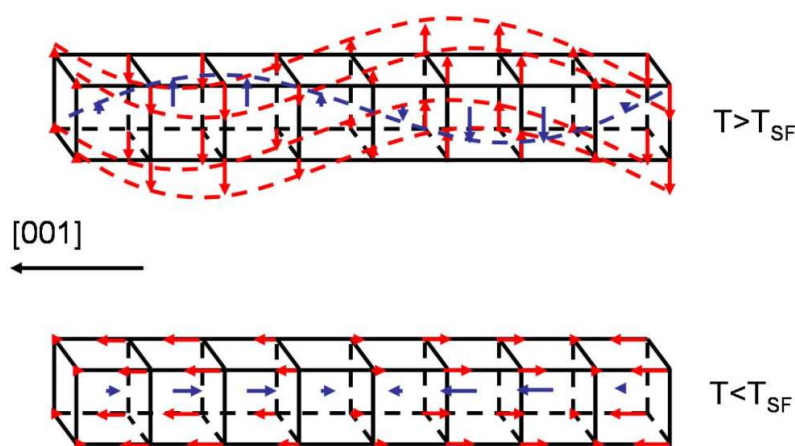


FIGURE 3.14 – Représentation de l'ODS dans la maille antiferromagnétique, dans les phases transverses et longitudinales de spin.

Il existe en fait deux transitions magnétiques dans le chrome. La première est celle faisant apparaître la phase ODS, à la température de transition dite de Néel  $T_N = 311K$ . Une seconde transition du premier ordre se produit à  $T_{SF} = 123K$ , dite de renversement des spins [84]. En effet, pour les températures  $T$  telles que  $T_{SF} < T < T_N$ , les moments magnétiques sont orientés suivant une direction perpendiculaire à  $\vec{Q}$ . Dans ce domaine de température, l'ODS est en polarisation transverse. Lors de la transition du premier ordre à  $T_{SF}$ , l'ensemble des moments magnétiques basculent pour pointer dans la même direction que  $\vec{Q}$ . Cette phase correspond à une polarisation longitudinale. La figure 3.14 illustre la direction et l'amplitude des moments magnétiques dans les deux régimes de polarisation.

La structure magnétique se manifeste dans les mesures de diffraction de neutrons et de rayons X, par l'apparition de réflexions satellites dans le réseau réciproque cubique à faces centrées du chrome. La figure 3.15 est une coupe de l'espace réciproque du chrome dans un plan ( $HOL$ ), sur laquelle apparaît le réseau réciproque cubique à faces centrées associé à la maille cubique centrée de l'espace direct, ainsi que les surstructures associées à l'ordre magnétique. Celles-ci ont été mesurées pour la première fois par diffraction de neutrons en 1959 [85, 86] et la structure de l'ODS a été comprise dès 1962 [87].

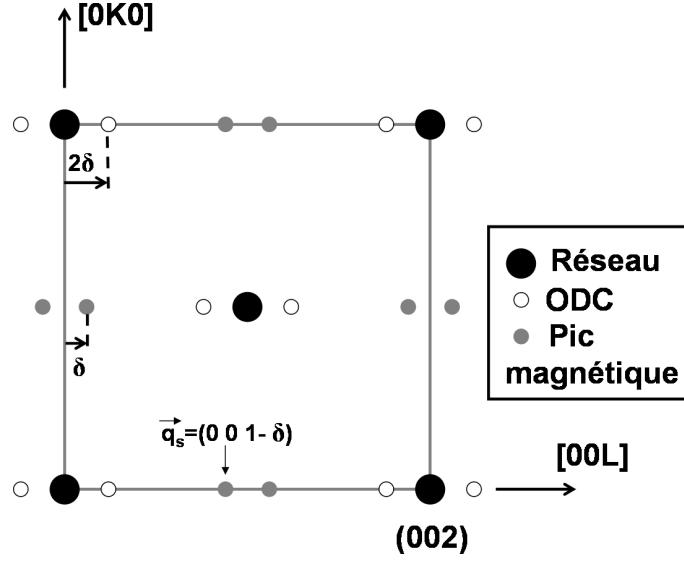


FIGURE 3.15 – Coupe de l'espace réciproque du chrome pur monocristallin monodomaine.

Ces surstructures apparaissent à des positions  $\vec{q}_s = (0, 0, 1 - \delta)$  des réflexions associées au réseau. Cette position correspond à une modulation contenant toute l'information de la structure magnétique, à la fois la modulation antiferromagnétique et l'ODS. Cette modulation magnétique peut s'écrire en fonction des coordonnées d'espace :

$$\mu(\vec{r}) = \mu_M \cos(\vec{q}_s \cdot \vec{r} + \phi(\vec{r})) \quad (3.41)$$

En développant le cosinus et en prenant en compte la structure du chrome, il est possible de séparer les modulations antiferromagnétique et de l'ODS pour aboutir à la formulation :

$$\mu(\vec{r}) \propto \cos(\vec{q}_a \cdot \vec{r}) \cos(2\pi\delta z + \varphi_s(\vec{r})) \quad (3.42)$$

où  $\varphi_s(\vec{r})$  est la phase de l'ODS, et  $\vec{q}_a = (1, 1, 1)$ . Le premier terme correspond à la modulation antiferromagnétique et le deuxième à l'ODS, de longueur d'onde  $2\pi/\delta$ , avec  $\delta \sim 0.047a^*$  à 140K. L'ODS, incommensurable avec le réseau, a une longueur d'onde environ 21 fois plus grande que la maille cubique élémentaire. Cette longueur d'onde varie en fonction de la température, suivant le comportement représenté sur la figure 3.16, pour valoir environ 28 fois le paramètre de maille proche de  $T_N$ .

La diffraction des neutrons et des rayons X nous donne une autre information : il existe des harmoniques  $n\vec{Q}$  de la fondamentale magnétique [88]. Plusieurs harmoniques ont été détectées, et il s'avère que les harmoniques impaires sont toutes magnétiques, et que les harmoniques paires sont des composantes de charge. L'harmonique  $2\vec{Q}$ , par exemple, est une ODC incommensurable, de longueur d'onde deux fois plus petite que l'ODS. Pourtant, l'origine de la formation de cette ODC n'est toujours pas bien claire. Il existe dans la littérature au moins deux modèles qui décrivent la formation de cette ODC [89]. Le premier est un modèle à trois bandes, initialement proposé par Young et Sokoloff en 1974, avant même que les harmoniques de l'ODS soient effectivement mesurées [90]. Dans cette théorie,

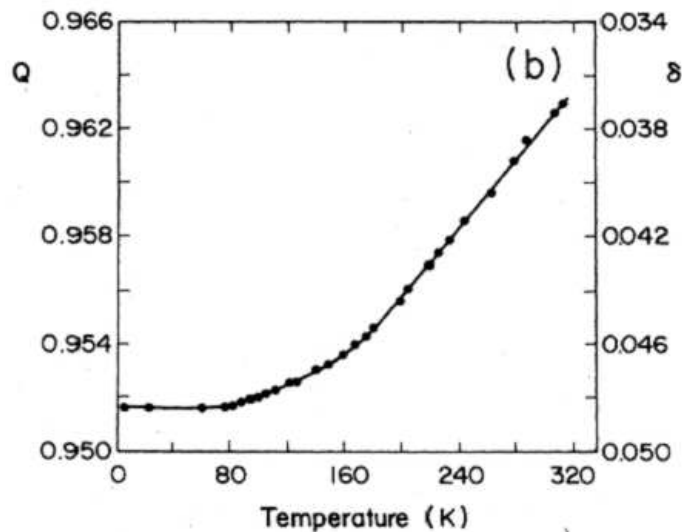


FIGURE 3.16 – Variation du vecteur d'onde de l'ODS en fonction de la température [78].

on considère l'intervention des deux poches de trous situées aux extrémités de la zone de Brillouin, et la poche d'électrons située au centre 3.17.

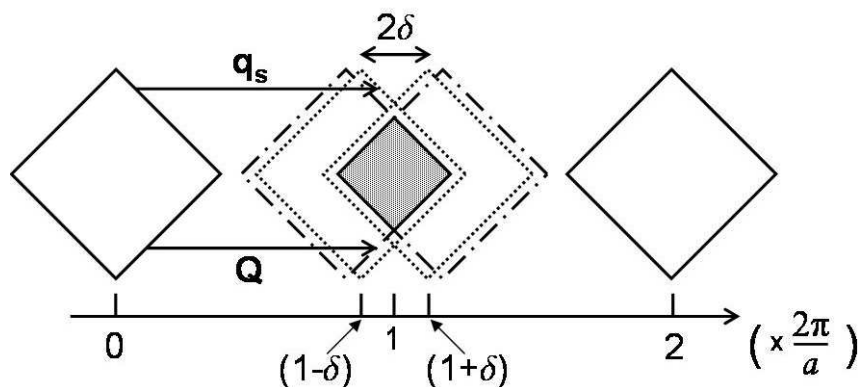


FIGURE 3.17 – Représentation schématique de la surface de Fermi avec le vecteur d'emboîtement  $\pm\vec{Q}$  entre poche d'électrons et poche de trous donnant lieu à la formation de l'ODS, et l'emboîtement possible entre les deux poches de trous ainsi translatées de  $\pm\vec{Q}$ , séparées de  $2\delta$ , pouvant donner lieu à la formation de l'ODC.

L'ODS apparaît suite à l'emboîtement des poches de trous avec la poche d'électrons, comme nous l'avons mentionné précédemment. On peut noter ici que la valeur effective du vecteur d'onde de l'ODS est légèrement différente de celle du vecteur permettant l'emboîtement géométrique, car il correspond à un meilleur emboîtement [91]. Cet effet a pour conséquence l'apparition d'excitations magnétiques supplémentaires, appelées 'wavons' [92], et dont il sera question dans le chapitre 4. Suite à l'emboîtement des poches de trous et d'élec-

trons, il reste un emboîtement possible entre les poches de trous ainsi translatées, distantes de  $2\delta$ , et pouvant conduire à une instabilité électronique donnant naissance à une ODC de longueur d'onde  $\pi/\delta$ . Cette théorie permet en outre d'expliquer le caractère premier ordre de la transition magnétique dans le chrome [90].

Une deuxième théorie [93] considère que la propriété de magnétostriction [94] du chrome permet de coupler une onde de contrainte de vecteur d'onde  $(2\pm 2\delta)a^*$  à l'ODS [95, 96]. Il a par ailleurs été montré que la transition de renversement des spins pouvait s'expliquer par la présence d'une telle onde de contraintes [97]. Mais les mesures de diffraction des rayons X montrent qu'une onde de contrainte seule ne peut pas expliquer les intensités mesurées, et qu'au moins une superposition d'une onde de contrainte et d'une ODC doit être prise en compte [98]. L'ODC du chrome est aujourd'hui très souvent introduite en évoquant la magnétostriction, mais en réalité le doute persiste encore sur l'origine de sa formation.

Le chrome est donc un composé qui possède une structure atomique simple, mais qui renferme une structure magnétique complexe, avec la formation d'une ODS incommensurable, un antiferromagnétisme commensurable, ainsi que des harmoniques  $n\vec{Q}$  dont les composantes paires sont chargées, et les composantes impaires des composantes de spin. Par ailleurs, la transition de renversement de spin vient enrichir le diagramme de phase du chrome. Un dopage du chrome par du vanadium ou du manganèse permet de modifier la commensurabilité de l'onde, la température de transition, voire de supprimer la transition [99]. Par ailleurs, de nombreuses études sont encore réalisées sur le chrome, par exemple dans les couches minces [100]. L'ODS confinée dans une couche très mince adapte par exemple sa longueur d'onde pour créer un nombre entier de longueurs d'onde dans l'épaisseur de la couche [101, 102]. Un autre exemple de mesure intéressante a été réalisé sur une couche de chrome épitaxiée sur une couche de Fe(100) [103]. Des sauts de phase réguliers mesurés par microscopie électronique attestent de l'incommensurabilité de l'ODS du chrome. Enfin, une expérience très intéressante de transport a été réalisée sur le chrome pour tenter de détecter d'éventuels effets non-linéaires liés au glissement de l'ODC du chrome [104]. Dans certains composés organiques notamment, des effets de conductivité non-linéaires ont été attribués au glissement de l'ODS [105]. Mais dans le cas du chrome, aucun signal non-linéaire n'a été détecté sur l'échantillon utilisé, de grande taille, et contenant plusieurs domaines d'orientation pour  $\vec{Q}$ .





Deuxième partie

Des résultats expérimentaux aux  
modèles envisagés



## Chapitre 4

# Le Chrome : organisation et défauts des ondes de densité de charge et de spin

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Une dislocation magnétique détectée en volume par diffraction cohérente des rayons X</b>	<b>114</b>
4.1.1	Une expérience combinant diffraction cohérente et diffusion magnétique non résonante	114
4.1.2	Mesures sur la réflexion magnétique	120
4.1.3	Interprétation en terme de phase	123
4.1.4	Des constantes de raideur magnétiques anisotropes	126
<b>4.2</b>	<b>Réseau, Onde de Densité de Charge et Onde de Densité de Spin : trois réseaux organisés différemment</b>	<b>128</b>
4.2.1	Plusieurs configurations expérimentales	130
4.2.2	Remise en cause des liens entre ODC et ODS dans le chrome	138

---

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, si la structure atomique du chrome est relativement simple, sa structure magnétique est complexe, avec l'apparition d'un antiferromagnétisme avec deux contributions : un antiferromagnétique classique et une onde de densité de spin (ODS) incommensurable. À cela se rajoutent des harmoniques, dont les composantes paires sont chargées, et les composantes impaires sont magnétiques.

Nous avons utilisé la technique de diffraction cohérente sur ce composé (voir chapitre 1), pour mettre en évidence d'éventuels défauts topologiques de l'onde de densité de spin. L'objectif était de montrer que cette technique permet de détecter des défauts magnétiques isolés en volume, chose que les autres techniques utilisées pour la détection de défauts ne sont pas capables de réaliser. Par exemple, la microscopie optique basée sur l'effet Kerr permet de mesurer des domaines magnétiques mais ne sonde que les premières couches atomiques d'un échantillon [106]. De même, on trouve des techniques d'imagerie de surfaces, comme l'AFM (Microscopie à Force Atomique), ou le STM (Microscopie à Effet Tunnel) polarisé en spin, qui permettent la détection de défauts magnétiques débouchant en surface. Par exemple, une étude menée à la surface d'un échantillon de chrome Cr(001) a mis en évidence la présence d'une dislocation vis débouchante de l'onde de densité de spin, ainsi que les domaines magnétiques qu'elle a engendrés [107]. Les sondes permettant d'étudier les périodicités magnétiques de volume par diffraction sont principalement les neutrons et les rayons X. Cependant, ces deux techniques utilisent des faisceaux millimétriques et faiblement cohérents qui ne permettent pas de détecter des défauts. Nous allons montrer dans ce chapitre que l'utilisation des rayons X cohérents permet de sonder des défauts magnétiques en volume. Certaines études de domaines magnétiques ont été réalisées à l'aide de faisceaux de rayons X cohérents, dans le domaine des rayons X mous. Ainsi, des processus locaux de renversement de spins ont pu être mis en évidence dans des nanostructures magnétiques, avec des faisceaux de 770-780 eV [108]. Les résultats que nous présentons dans ce chapitre ont été obtenus par diffraction cohérente de rayons X d'environ 6 keV, en condition de diffraction magnétique non résonante, lors de plusieurs études menées sur deux échantillons de chrome. Une expérience a été réalisée sur la ligne ID20 de l'ESRF [109], et plusieurs autres sur la ligne CRISTAL de SOLEIL.

## 4.1 Une dislocation magnétique détectée en volume par diffraction cohérente des rayons X

### 4.1.1 Une expérience combinant diffraction cohérente et diffusion magnétique non résonante

Nous allons présenter dans ce paragraphe des résultats obtenus lors d'une campagne de mesures réalisée sur la ligne de diffusion magnétique ID20 de l'ESRF [110].

#### Montage de cohérence

La ligne ID20 peut être utilisée dans un montage de diffraction cohérente. La source est constituée de trois onduleurs permettant d'atteindre une haute brillance. Le monochromateur, un double cristal de silicium Si(111), a été réglé de manière à générer un faisceau de 5,9 keV ( $\lambda = 2,1 \text{ \AA}$ ), avec une largeur spectrale  $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$ . Ces valeurs

fixent la longueur de cohérence longitudinale de cette expérience à  $\xi_L \sim 1 \mu m$ , c'est-à-dire une valeur légèrement inférieure à la différence de marche calculée pour la réflexion magnétique  $(0, 0, 1 - \delta)$  :  $2\mu^{-1} \sin^2 \theta = 4,8 \mu m$ , avec  $\theta = 20,36^\circ$ . Le manque de cohérence longitudinale est partiellement compensé par une bonne cohérence transverse. Des fentes sources, au niveau desquelles le faisceau mesure environ  $200 \mu m$  verticalement et  $400 \mu m$  horizontalement, ont été placées à 10m de l'échantillon, montage qui a permis d'atteindre une longueur de cohérence transverse  $\xi_T \sim 5 \mu m$  dans la direction verticale et  $2 \mu m$  dans la direction horizontale.

Enfin, des fentes de cohérence ont été placées à 22 cm en amont de l'échantillon. La bonne qualité de ces fentes, ainsi que la qualité des optiques de la ligne sont systématiquement testées en réalisant un cliché de diffraction par les fentes de cohérences. La figure 4.1 représente la distribution d'intensité mesurée par diffraction des fentes de cohérence fermées à  $2 \times 2 \mu m^2$ , avec une caméra CCD Princeton ayant des pixels de  $22 \times 22 \mu m^2$ , refroidie à  $-50^\circ C$  et placée à 2,20 m des fentes de cohérence. Ce détecteur placé à cette distance permet d'atteindre une résolution  $\Delta q = 0,56 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  dans la direction radiale.

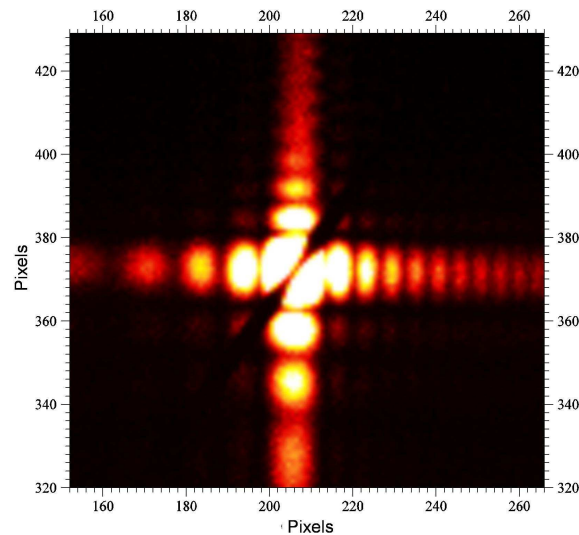


FIGURE 4.1 – Diffraction de fentes fermées à  $2 \times 2 \mu m^2$  par un faisceau de 8 keV. Le détecteur est une caméra CCD munie de pixels de  $22 \times 22 \mu m^2$  placée à 2,20 mètres des fentes de cohérence.

Le bon contraste de frange atteste de la bonne qualité des optiques, et notamment des fentes de cohérence, et valide le montage ainsi réalisé. À noter sur cette image qu'un fil de cuivre a été placé en diagonale sur la caméra pour masquer le faisceau direct de manière à ne pas endommager le détecteur.

Avec ce montage, et en utilisant les fentes de cohérence avec une ouverture de  $20 \times 20 \mu m^2$ , le degré de cohérence total tel que défini dans [4] est de  $\beta = 18,5\%$ .

### Diffraction magnétique non résonante

La diffraction des rayons X est une technique peu sensible au magnétisme. C'est pourquoi la plupart des études de structures magnétiques sont réalisées à l'aide des neutrons, dont l'interaction avec les moments magnétiques est significative. Dans notre cas, la diffraction des neutrons n'était pas envisageable puisque la propriété clé permettant la détection des défauts topologiques est la cohérence du faisceau généré. Les rayons X étant par conséquent la seule méthode possible pour réaliser des expériences de cohérence, nous avons utilisé la technique de diffusion magnétique, qui permet d'être sensible aux moments magnétiques dans un échantillon.

Cette technique n'est réalisable que si le faisceau de rayons X est polarisé. Or les onduleurs de synchrotrons font osciller les électrons de l'anneau de stockage horizontalement, ce qui crée un faisceau ayant une composante champ électrique horizontale. C'est donc une lumière polarisée linéairement dans la direction horizontale, capable d'interagir avec les moments magnétiques orientés d'un échantillon [111]. Par convention, la polarisation  $\sigma$  d'un faisceau correspond au cas où le champ électrique est dirigé dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction  $(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ , et la polarisation dite  $\pi$  celle pour laquelle le champ électrique est dans le plan de diffraction, perpendiculaire au vecteur de propagation  $\vec{k}_i$  (voir figure 4.2). L'interaction avec les moments magnétiques de l'échantillon peut permettre de changer la direction de polarisation du faisceau, complètement, ou partiellement, de sorte que le faisceau diffracté résulte de la superposition de faisceaux polarisés  $\sigma'$  ou  $\pi'$ . La matrice de diffusion  $M$  dite non résonante, c'est-à-dire dans les cas où l'énergie du faisceau incident est suffisamment éloignée de la valeur du seuil d'absorption K du chrome, contient les quatre contributions possibles  $M_{\sigma\sigma'}$ ,  $M_{\pi\sigma'}$ ,  $M_{\sigma\pi'}$  et  $M_{\pi\pi'}$  où le premier indice correspond à la polarisation du faisceau incident et le second, différencié par un prime, à la polarisation du faisceau diffracté [112] :

$$M(\theta) = \begin{pmatrix} M_{\sigma\sigma'} & M_{\pi\sigma'} \\ M_{\sigma\pi'} & M_{\pi\pi'} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$$= \begin{pmatrix} (\sin 2\theta)S_y & -2\sin^2\theta[\cos\theta(L_x + S_x) - \sin\theta S_z] \\ 2\sin^2\theta[\cos\theta(L_x + S_x) + \sin\theta S_z] & \sin 2\theta[2\sin^2\theta L_y + S_y] \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

où  $S_x$ ,  $S_y$ , et  $S_z$  sont les composantes suivant les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  du laboratoire tels que définis sur la figure 4.2,  $\theta$  l'angle de Bragg considéré, et  $L_x$  et  $L_y$  les composantes suivant  $x$  et  $y$  du moment orbital. Il est intéressant de noter ici qu'aucun terme de couplage du type  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  n'apparaît, contrairement au cas de la diffraction résonante et de la diffraction magnétique de neutrons, ce qui rend les deux contributions plus aisées à séparer [113].

Dans notre cas, le plan de diffraction est horizontal, et le faisceau incident a donc une polarisation  $\pi$ . Comme aucune analyse en polarisation n'a été effectuée, l'amplitude résultante est donc la somme des amplitudes des faisceaux diffractés avec les deux polarisations possibles :

$$A(\theta) = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} r_0 (M_{\pi\sigma'} + M_{\pi\pi'}) \quad (4.3)$$

Par ailleurs, le chrome a un moment orbital nul  $\vec{L} = \vec{0}$  (vérifié expérimentalement dans [114]) car la bande  $3d$  du chrome est à moitié remplie (règle de Hund), et l'expérience

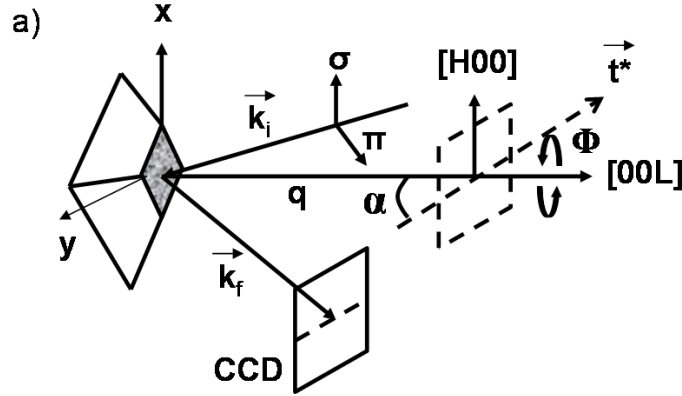


FIGURE 4.2 – Représentation schématique du montage expérimental.

présentée a été réalisée dans la phase transverse de spin, pour laquelle la composante  $S_z$  du spin (suivant le vecteur  $\vec{q}$  de l'ODS) est nulle. Ainsi, l'amplitude diffusée se limite aux termes :

$$A(\theta) = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} r_0 (S_y \sin 2\theta - 2S_x \sin^2 \theta \cos \theta) \quad (4.4)$$

Cette amplitude dépend de la valeur des composantes  $S_x$  et  $S_y$  et donc de la manière dont l'échantillon est positionné lors de l'expérience. Suivant l'angle azimutal  $\Phi$ , l'amplitude diffractée a une valeur différente. On a  $S_x = S \cos \Phi$  et  $S_y = S \sin \Phi$ , où  $S$  est la valeur du spin. La figure 4.3 représente les variations d'intensité des faisceaux diffractés polarisés  $\sigma'$  et  $\pi'$  ainsi que du faisceau total, en fonction de l'angle azimutal, en prenant arbitrairement une valeur de spin égale à 1 :  $S = 1$ .

Pour certaines valeurs d'azimut, l'intensité totale diffractée est très faible. Les variations d'intensité attendues sont de l'ordre d'un facteur 10 pour un échantillon monodomaine en polarisation de spin. Des mesures effectuées sur l'échantillon que nous avons étudié font état d'une proportion de 83% et 17% de polarisations dans les deux directions possibles, à partir d'une courbe expérimentale telle que celle présentée sur la figure 4.3 [114]. Dans notre cas, nous n'avons pas la possibilité de tourner l'échantillon dans son plan. Ne connaissant pas la direction des spins transverses, la valeur de l'angle azimutal  $\Phi$  était aléatoire. Ainsi, l'intensité n'était pas optimisée de ce point de vue.

Il est possible de travailler en diffraction magnétique résonante, c'est-à-dire en utilisant un faisceau dont l'énergie est de quelques eV inférieure au seuil d'absorption K du chrome. Cela a pour conséquence d'augmenter l'intensité de la réflexion magnétique. Par ailleurs, dans ce cas, la matrice de diffusion est différente de celle de l'équation 4.3. Cependant, dans le cas du chrome, il semble que le gain d'intensité soit seulement d'un facteur 2. Par la suite, nous avons fait le choix de nous placer en non résonant à 100 eV en-dessous du seuil, et de ne plus changer d'énergie. Il existe plusieurs études où la diffraction magnétique des rayons X a été utilisée sur le chrome, en résonant ou non-résonant [115, 114].



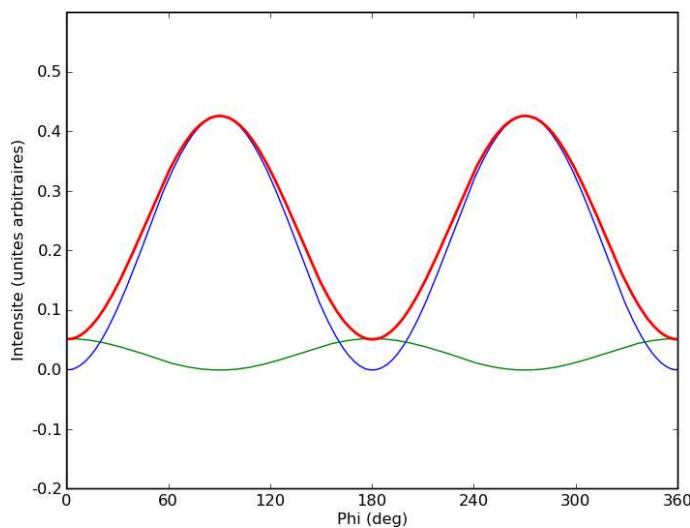


FIGURE 4.3 – Intensité diffractée en fonction de l’angle azimutal, pour une valeur de moment magnétique prise arbitrairement égale à 1 :  $S = 1$ . La courbe bleue correspond à une polarisation  $\pi'$  du faisceau diffracté, la courbe verte à un polarisation  $\sigma'$  et la courbe rouge est la somme des deux.

### Géométrie de l’expérience et environnement échantillons

La ligne ID20 est dotée d’un diffractomètre 6 cercles, permettant d’accueillir des échantillons placés dans des environnements encombrants et massifs. Pour cette expérience, l’utilisation d’un cryostat était nécessaire. En effet, si l’onde de densité de spin du chrome est présente à température ambiante (rappelons que la température de Néel est de 311 K), l’intensité de la réflexion satellite qui lui est associée dépend de la température. La figure 4.4 illustre la variation d’intensité de la réflexion  $(0, 0, 1 - \delta)$  que nous avons étudiée, en fonction de la température.

L’intensité d’une réflexion associée à un ordre magnétique est intrinsèquement faible, et par ailleurs les conditions de cohérence imposent un flux amoindri à cause de l’utilisation de fentes fermées à quelques microns. C’est pourquoi, l’optimisation de l’intensité est indispensable pour espérer avoir un signal mesurable. Nous nous sommes donc placés à une température de 130 K, pour laquelle l’intensité de la réflexion magnétique est maximale. L’échantillon a été placé dans un cryostat à bain d’hélium, souvent appelé cryostat orange, qui a une précision et une stabilité de l’ordre du mK, et permet l’utilisation de gaz d’échange. Cependant, ce cryostat est d’utilisation assez lourde. En effet, le réservoir d’hélium liquide doit être rempli toutes les 24 heures, et le réservoir d’azote liquide, utilisé comme bouclier thermique entre le bain d’hélium et l’extérieur, toutes les 12 heures. Un problème majeur lié à ces remplissages périodiques est que dès que l’on doit attendre environ une demi-heure après que l’opération a été réalisée, car la canne sur laquelle est monté l’échantillon se contracte, se distord, et les réflexions de l’échantillon ne sont pas retrouvées à l’endroit où on les avait détectées avant le remplissage. Par ailleurs, ce cryostat est massif et limite fortement le domaine angulaire pouvant être atteint par le diffractomètre,

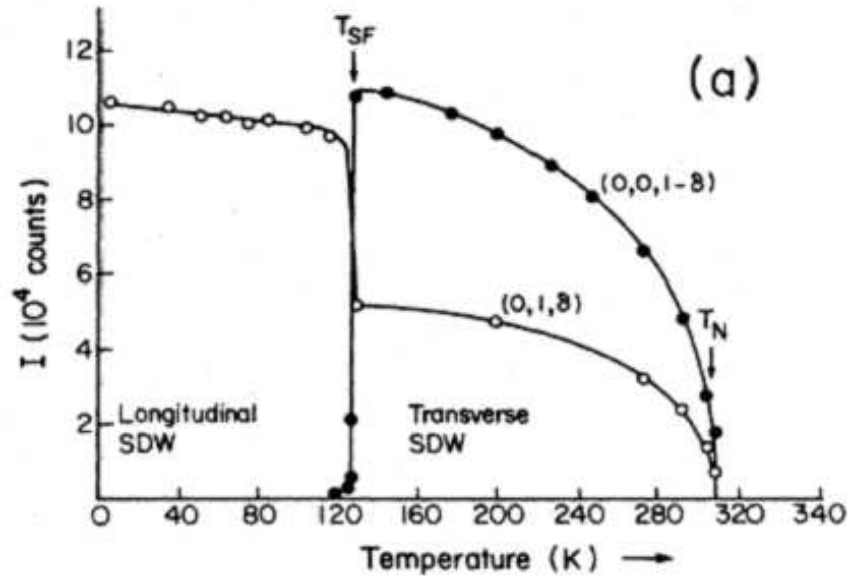


FIGURE 4.4 – Variation de l'intensité du pic associé à l'ODS en fonction de la température [78].

et contraint de travailler dans le plan de diffraction horizontal. Cependant, la simplicité de la géométrie de cette expérience a permis de la réaliser avec le cryostat orange.

L'échantillon que nous avons étudié a une forme de pyramide tronquée, dont la base est un carré de  $6 \times 6 \text{ mm}^2$ , de 1,5 mm de hauteur, et dont la plateforme supérieure est un carré de  $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ . Il a été collé sur la canne du cryostat orange avant d'y être inséré. Sur ce cryostat, des fenêtres de béryllium permettent d'isoler l'échantillon de l'extérieur et ainsi d'éviter les effets de chauffage thermique à basse température, tout en étant transparentes aux rayons X. L'inconvénient de ces fenêtres est que l'échantillon est alors masqué, et que tout les réglages doivent se faire 'en aveugle', notamment la hauteur de l'échantillon et la bonne définition de son zéro en  $\theta$ .

Pour l'énergie de travail choisie  $E = 5,95 \text{ keV}$ , l'angle  $\theta_{ODS}$  de la réflexion associée à l'ordre magnétique se trouve à  $20,36^\circ$ . Les fentes de cohérence ont dû être utilisées avec une ouverture de  $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ , au lieu des  $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$  généralement utilisés pour ce type d'expérience, de manière à augmenter le flux incident au niveau de l'échantillon d'un facteur 4. De plus, à cette énergie, la valeur de la pénétration est énorme, de l'ordre de  $\mu^{-1} = 20 \text{ }\mu\text{m}$ , car on se trouve juste en-dessous du seuil d'absorption K. La zone éclairée à la surface de l'échantillon est de  $a = 20 \text{ }\mu\text{m}$  suivant la direction  $x$  et  $a/\sin\theta_{ODS} = 60 \text{ }\mu\text{m}$  suivant la direction  $y$ . Le volume sondé est schématiquement représenté sur la figure 4.5.

D'autres réflexions ont été mesurées durant cette expérience, en particulier la réflexion de Bragg (002), trouvée à un angle  $2\theta = 93,7^\circ$ , et la réflexion associée à l'ODC de vecteur d'onde  $2\vec{Q}$ , en  $2\theta = 88^\circ$ . Ces deux raies étant très proche de  $90^\circ$  en  $2\theta$ , leur intensité est environ  $(\cos^2(\theta))^{-1} = 800$  fois plus faible que celle attendue dans un montage où la diffraction se fait dans le plan vertical, à cause de la polarisation horizontale du faisceau.

La caméra CCD a été utilisée pour toutes les acquisitions de cohérence. La distribution

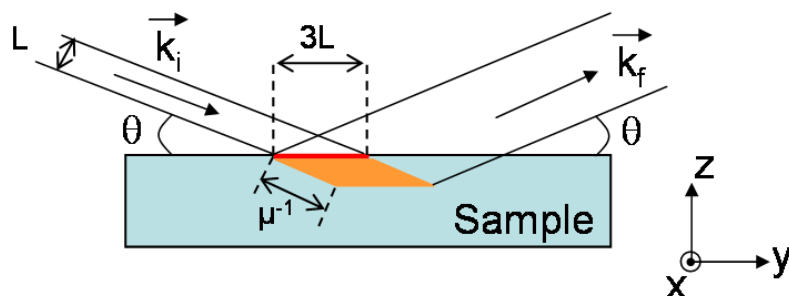


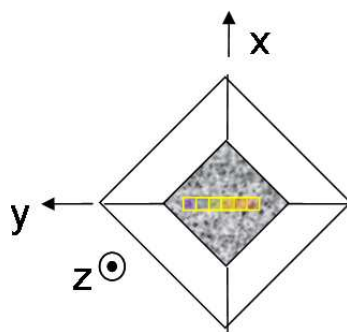
FIGURE 4.5 – Représentation du volume sondé.

d'intensité observée en condition de diffraction correspond à celle contenue dans un plan de l'espace réciproque. Ce plan est défini par la direction horizontale de la caméra, faisant un angle  $\theta$  avec la direction de  $\vec{Q}$  (suivant  $[00L]$ ) dans le plan horizontal, et la direction verticale de la caméra, dirigée suivant  $[H00]$  (voir fig 4.2).

#### 4.1.2 Mesures sur la réflexion magnétique

Une fois que le faisceau cohérent est défini, et que les conditions de diffusion magnétique sont réunies, les mesures consistent à déplacer le faisceau à la surface de l'échantillon de manière à observer les distributions d'intensité obtenues. Ce travail a été compliqué par le fait que l'intensité de la raie magnétique est extrêmement faible : dans le cas où le volume sondé correspond à une zone parfaitement ordonnée, cette réflexion est mesurée avec 0,7 photons/s au maximum. Des temps de comptage extrêmement longs sont donc nécessaires pour obtenir une image ayant une statistique satisfaisante.

L'échantillon a été translaté suivant la direction  $y$  par pas de  $20 \mu m$ , c'est-à-dire du tiers de la taille du faisceau dans cette direction. Toutes les zones illuminées se trouvent à la même position dans la direction  $x$ , comme l'illustre la figure 4.6.

FIGURE 4.6 – Les zones sondées se trouvent suivant une ligne dans la direction  $y$  et sont distantes du tiers de la taille du faisceau dans cette direction.

À chaque position  $y$ , une accumulation de 180 images de 10 secondes chacune a été prise. Puis un algorithme de traitement permettant d'éliminer le bruit de fond et de pointer les

positions exactes de la caméra où chaque photon est arrivé a été utilisé [116]. Les images obtenues en 7 positions différentes sont représentées sur la figure 4.7.

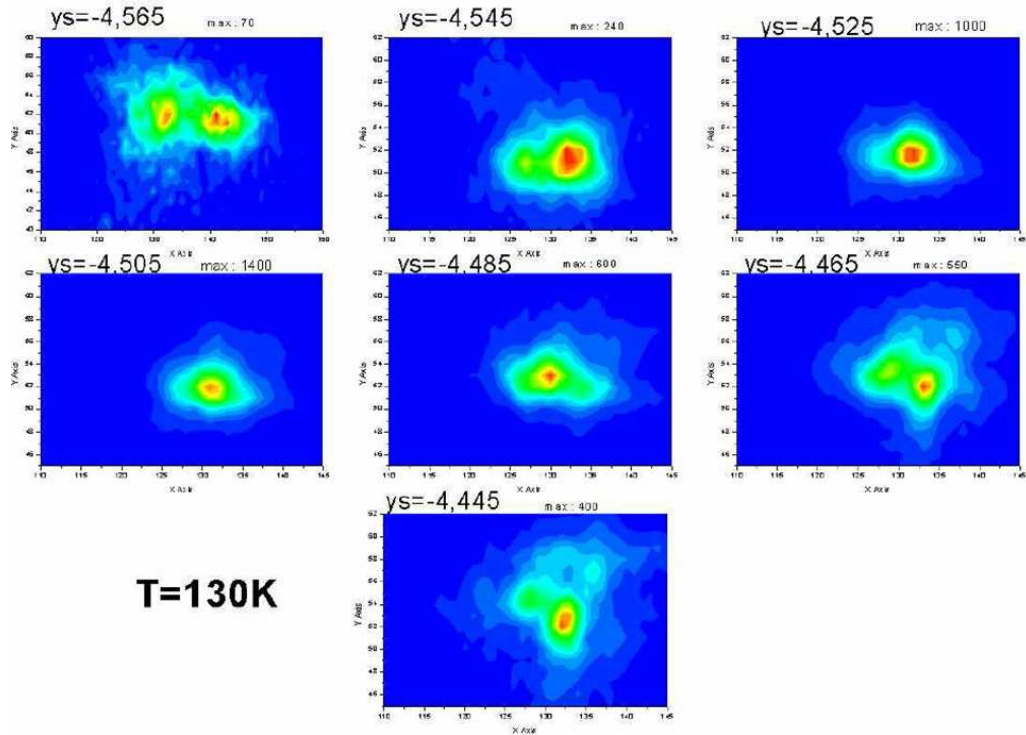


FIGURE 4.7 – Pic associé à l'ODS aux différentes zones sondées sur une ligne par pas de  $20\mu m$ .

Sur la première image, on observe que la réflexion magnétique comporte deux maxima, alignés suivant la direction horizontale de la caméra  $t^*$ , puis sur les images suivantes, un de ces deux maxima disparaît pour finalement laisser place, à la quatrième image, à une réflexion unique. Puis deux maxima apparaissent à nouveau, mais orientés suivant une direction légèrement différente. On est donc probablement en présence de deux objets distincts produisant l'apparition de deux dédoublements aux caractéristiques différentes. C'est pourquoi, dans la suite, seules les quatre premières images sont analysées en détail.

Ces quatre images sont représentées en deux et trois dimensions sur la figure 4.8.

Pour la majorité des positions sondées, le pic magnétique  $(0, 0, 1 - \delta)$  a une largeur correspondant à 6 pixels de la caméra CCD suivant  $t^*$ , comme illustré sur les figures 4.8 a). Avec la résolution de la caméra CCD, cela correspond à des régions de  $3\mu m$  dans l'espace réel. La largeur  $\Delta q$  dans cette direction radiale est fixée par la longueur de pénétration dans la direction perpendiculaire à la surface :  $\mu^{-1} \sin \theta \approx 7\mu m$ .

Lorsque l'échantillon est translaté de  $20\mu m$  suivant  $y$ , le pic unique se dédouble de manière continue, et présente une asymétrie dans la distribution d'intensité (figures 4.8 b) et c)). Puis, sur la figure 4.8 d), les deux pics ont quasiment même intensité. Par ailleurs,

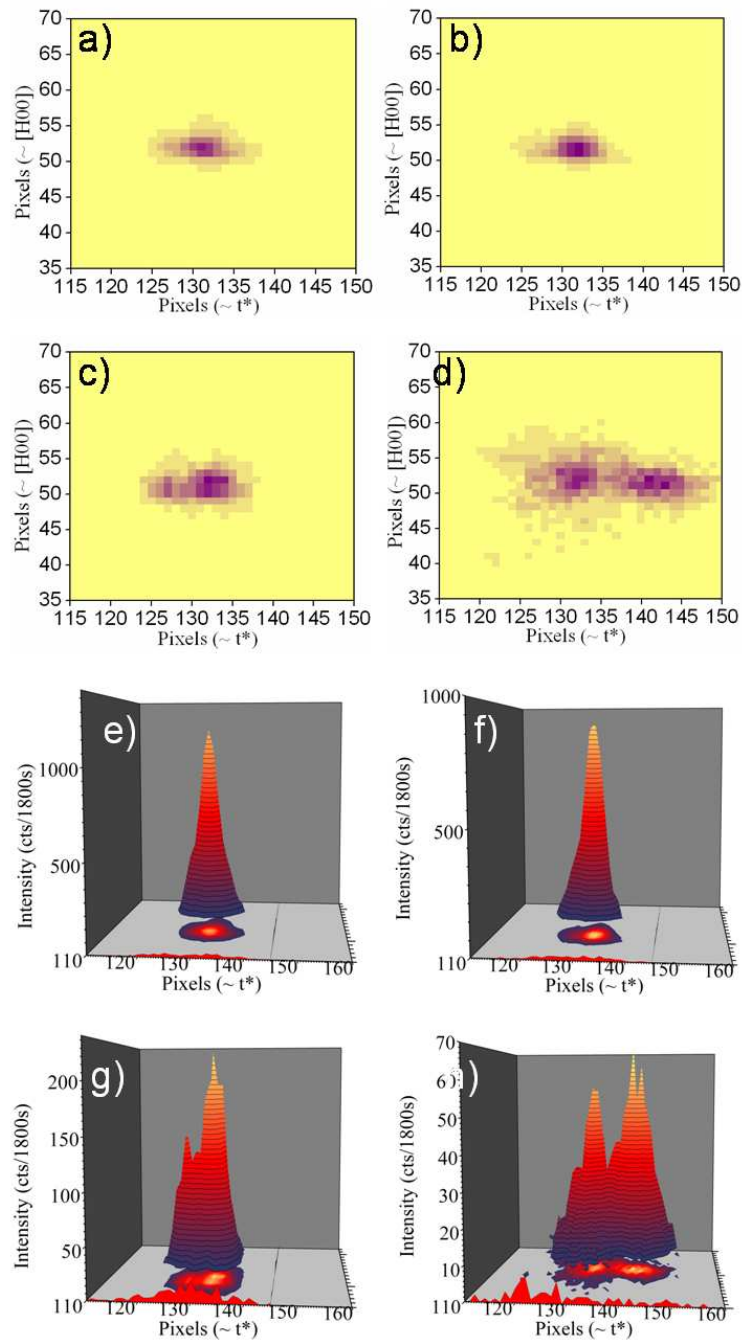


FIGURE 4.8 – Mesures du pic magnétique en quatre position espacées de  $20\mu\text{m}$  suivant la direction  $y$ . Représentation en 2D et 3D.

chacun des deux pics a la même largeur que le pic unique de la figure 4.8 a) (voir aussi les profils correspondant suivant  $t^*$  sur la figure 4.11). Nous allons voir que cette caractéristique

est fondamentale pour l'interprétation.

### 4.1.3 Interprétation en terme de phase

Ces images sont très différentes des images de speckle couramment observées par diffraction cohérente des rayons X aux grands angles (voir par exemple [10]). Ce dédoublement ne peut pas être lié à des domaines magnétiques ayant des orientations différentes. En effet, dans ce cas, l'effet apparaîtrait dans la direction transverse. Cela ne peut pas être expliqué non plus par la présence de plusieurs domaines dans la direction radiale, avec des vecteurs d'onde d'ODS différents. En effet, dans ce cas, les deux pics observés seraient deux fois plus larges que ceux de la figure 4.8 a). Nous allons voir qu'une interprétation en terme de défaut de phase de l'ODS, de type dislocation, permet de rendre compte des mesures présentées.

Nous avons vu au chapitre 2 que la présence d'une dislocation isolée dans un réseau avait pour conséquence l'apparition d'un profil dédoublé des réflexions de Bragg, où chaque pic a la même largeur que les pics associés à des réseaux parfaits. La situation est ici légèrement différente. En effet, la structure magnétique est plus complexe qu'un simple réseau atomique, puisque à l'ODS se rajoute un antiferromagnétisme commensurable. Nous choisissons de développer des calculs en terme de phase. Un calcul à une dimension permet de sentir la différence entre les dislocations dans les réseaux habituels, et une dislocation dans une structure magnétique telle que celle du chrome. Un produit de deux modulations sinusoïdales de vecteurs d'ondes différents a été créé, et un défaut de phase quelconque est rajouté sur une des deux modulations :

$$\cos(q_a x) \cos(q_{ODS} x + \phi) = \cos(q_a x) \frac{e^{i\phi}}{2} \left( e^{iq_{ODS} x} + e^{-iq_{ODS} x - 2i\phi} \right) \quad (4.5)$$

où  $q_a$  représente le vecteur d'onde de la modulation antiferromagnétique, et  $q_{ODS}$  celui de la modulation associée à l'ODS. Pour  $\phi = \pi$ , cette modulation se réduit à :

$$- \cos(q_a x) \cos q_{ODS} x \quad (4.6)$$

Un défaut de phase de  $\pi$  peut donc être rajouté sur l'une ou l'autre modulation, sans changer le profil de diffraction. Par contre, pour des phases  $\phi$  quelconques, il n'est plus équivalent de rajouter la phase sur l'une ou l'autre modulation. La figure 4.9 illustre les deux situations dans l'espace réel, et les profils de diffraction correspondants, en prenant une phase  $\phi = \pi/2$ .

Dans les deux cas, un dédoublement apparaît, mais les deux réflexions sont symétriques dans un cas, et pas dans l'autre. Il faut noter tout de même qu'il n'est pas correct de rajouter une telle phase sur la modulation antiferromagnétique, qui ne peut présenter que des défauts de retournement de spin, c'est-à-dire des défauts de  $\pi$ . Nous choisissons donc dans la suite de ne considérer les défauts de phase qu'à travers la modulation de l'ODS, comme formulé dans l'équation 3.42, puisque les défauts de retournement des spins de  $\pi$  peuvent apparaître dans  $\phi_S$  également.

La discussion menée au chapitre 2 sur l'effet des constantes de forces, peut être transposée au cas de la structure magnétique du chrome. En effet, comme illustré sur la figure 4.10,

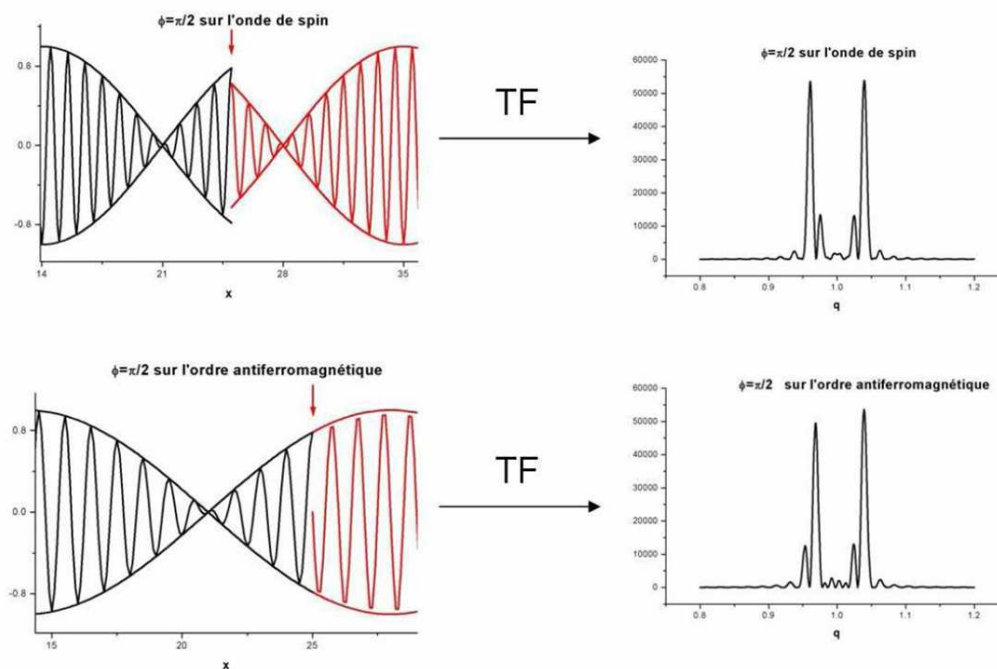


FIGURE 4.9 – Modèle 1D de dislocation sur la modulation magnétique. Un saut de phase sur la modulation antiferromagnétique ou sur l'onde de densité de spin ne conduit pas au même profil de diffraction.

les mêmes effets de dédoublement sont attendus en modifiant les constantes de force de l'ODS.

Sur cette figure, l'ODS module l'amplitude des moments magnétiques placés sur un réseau, l'échelle des couleurs allant du jaune pour une phase nulle au bleu pour une phase  $\pi$ . Les profils de diffraction associés sont ceux de la réflexion magnétique, qui présente une forme torique pour le cas de constantes de forces isotropes, et des dédoublements dans une direction unique pour des constantes de force fortement anisotropes.

En général, les constantes de force des ondes de densité peuvent être obtenues à partir des courbes de dispersion données par des mesures de diffusion inélastique de neutrons ou de rayons X [58]. Concernant le chrome, la relation de dispersion a été mesurée dans la direction longitudinale [117], mais à notre connaissance, aucune mesure dans la direction transverse n'a été effectuée. Par conséquent, le rapport des constantes de force dans le chrome nous est inconnu, et c'est donc un paramètre libre de nos simulations pour la relaxation autour du défaut de phase.

Des simulations ont donc été effectuées, en prenant une boîte numérique cubique de taille  $L \times L \times L$  avec  $L = 60$  cubes. Les largeurs et intensités obtenues ont été mises à l'échelle pour correspondre à celles des pics expérimentaux. Il est important de noter ici qu'une modification de la taille de la boîte numérique affecte les largeurs des profils, mais pas leur forme, ce qui justifie cette mise à l'échelle.



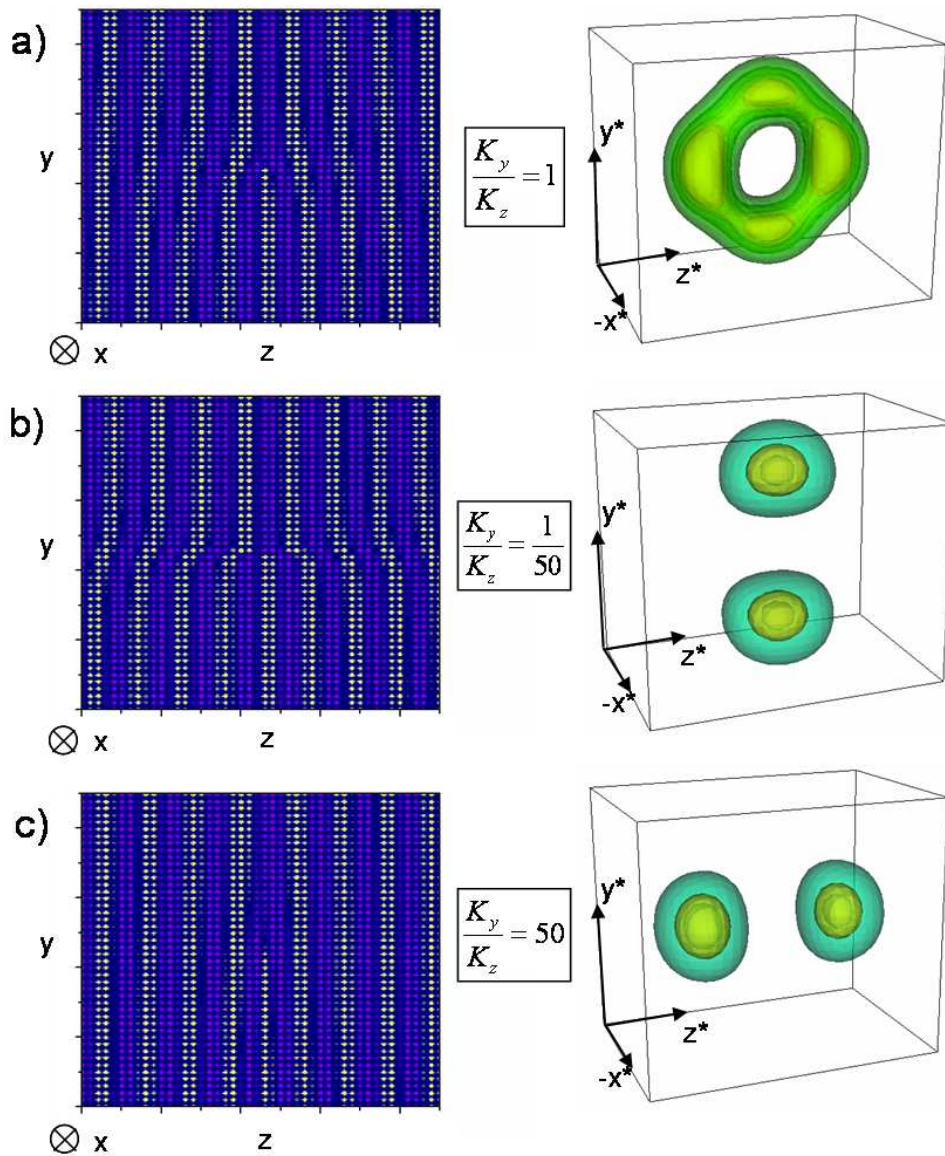


FIGURE 4.10 – Pics de diffraction associés à des dislocations d'ODS avec différents rapports de constantes de force.

Nous avons testé l'effet de la présence de dislocations coin, vis et mixtes sur l'ODS dont les lignes de dislocation se propagent suivant une des trois directions  $\langle 100 \rangle$  ou la direction  $[111]$ , et les paramètres à ajuster sont le rapport d'anisotropie des constantes de force, et la position de la ligne de dislocation dans le volume éclairé, de coordonnées  $(x_0, y_0, z_0)$ . Une contrainte à respecter pour ces calculs est le fait que les images sont prises avec des intervalles de  $20 \mu m$  et suivant la direction  $y$ . Le nombre de solutions possibles a été fortement diminué par cette contrainte.

Le dédoublement apparaissant suivant la direction longitudinale, il n'était pas envisa-

geable que la ligne de dislocation soit orientée suivant la direction  $z$ , car le dédoublement serait apparu dans le plan perpendiculaire à  $[00L]$ . Par ailleurs, si la ligne avait été orientée suivant la direction  $y$ , la translation suivant cette même direction n'aurait pas affecté le profil de diffraction. Parmi toutes les autres solutions testées, celle qui reproduit le mieux nos mesures est la présence d'une dislocation dont la ligne est dirigée suivant la direction  $x$ , en prenant un rapport de constantes de forces de l'ODS fortement anisotrope  $\sqrt{\frac{K_y}{K_z}} \sim 7$ . La distinction entre dislocation coin et vis n'a pas pu être faite. La figure 4.11 représente la structure magnétique en présence de la dislocation ainsi que les ajustements correspondant sur les profils de diffraction.

L'apparition continue du dédoublement lors de la translation de l'échantillon se traduit bien dans la simulation par le même effet en déplaçant la ligne de dislocation suivant l'axe  $y$ . Les pas pris en compte pour la simulation sont équivalents à  $18 \mu m$  dans l'expérience, ce qui est très proche des déplacements de  $20 \mu m$  effectués dans l'expérience. Le dédoublement disparaît quand la ligne de dislocation est trop éloignée du centre du volume sondé. Par ailleurs, la position de la ligne de dislocation dans la direction  $z$  est trouvée légèrement décalée par rapport au centre dans cette direction.

#### 4.1.4 Des constantes de raideur magnétiques anisotropes

Les mesures sont donc compatibles avec la présence d'une dislocation magnétique isolée en volume, et enfouie  $\sim 3,5 \mu m$  sous la surface. Cela permet de reproduire les principales caractéristiques des mesures : 1) même largeur pour les deux pics de la réflexion dédoublee que le pic unique caractéristique d'un arrangement parfait ; 2) le dédoublement continu en se déplaçant sur l'échantillon ; 3) le pas de la translation de  $20 \mu m$  correspond à celui effectué lors de l'expérience.

Il faut tout de même noter que l'intensité obtenue à la position où la réflexion est dédoublee est moins grande que celle à laquelle on s'attend lorsqu'une dislocation est présente au centre du volume sondé. En effet, l'intensité devrait être environ deux fois moins grande que celle d'un pic unique. Par ailleurs, le minimum d'intensité de la réflexion dédoublee devrait apparaître à la position du maximum du pic unique. Or ici, le minimum de la figure 4.8 d) est légèrement décalé par rapport au maximum d'intensité de la figure 4.8 a). Cela suggère qu'à proximité de la ligne de dislocation, les fronts d'onde de l'ODS sont légèrement distordus, décalant la position de la réflexion magnétique. Rappelons que la présence de mosaïcité ou de plusieurs domaines magnétiques ne peut pas expliquer ces profils.

Un point fort de cette technique est qu'elle permet de quantifier les constantes de raideur de la modulation magnétique. Il a déjà été montré que la diffraction cohérente des rayons X permet de mesurer des champs de contraintes au voisinage de dislocations [118]. Nos mesures et simulations montrent qu'il est aussi possible de trouver des rapports de constantes de forces sur des arrangements magnétiques en utilisant la diffraction cohérente des rayons X. Le rapport des constantes de force de l'ODS est trouvé fortement anisotrope, avec  $\sqrt{\frac{K_y}{K_z}} \sim 7$ . Il est intéressant de comparer cette valeur avec celles trouvées dans les systèmes à ODC. Dans ces derniers, l'ODC est plus rigide dans la direction de la modulation, à cause de la forte répulsion coulombienne. Ainsi, dans les composés quasi-1D comme le bronze bleu constitué de chaînes dans la direction  $b$ , et où le rapport d'anisotropie est de

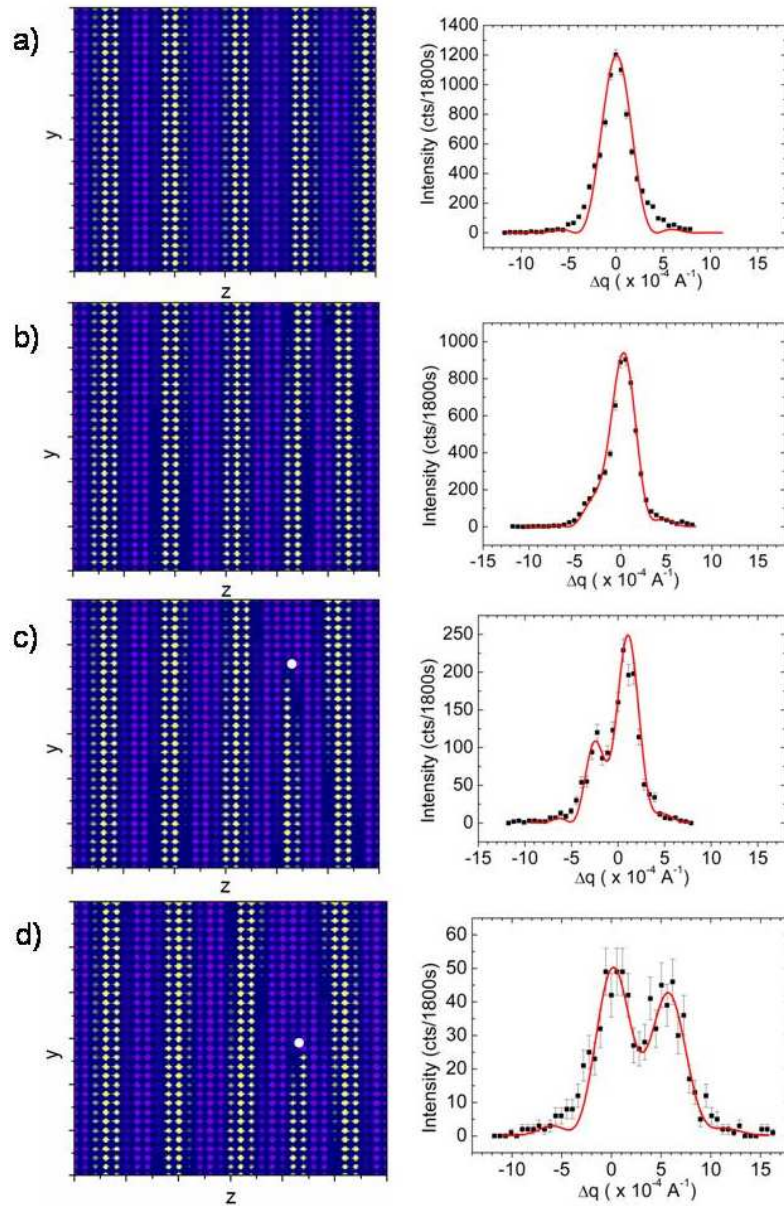


FIGURE 4.11 – Fits des profils mesurés par la transformée de Fourier d'un volume contenant une dislocation coin sur l'onde de densité de spin. Le point blanc représente la position de la ligne de dislocation.

l'ordre de  $\sqrt{\frac{K_{\perp}}{K_{b^*}}} \sim \frac{1}{10}$ , les dédoublements de la réflexion associée à l'ODC en présence d'une dislocation se développent suivant la direction perpendiculaire à l'axe des chaînes  $b^*$  [119]. Dans le cas présent du chrome, le dédoublement apparaît plutôt dans la direction longitudinale. C'est pourquoi le rapport des constantes de force trouvé par les simulations est inverse de ceux rencontrés dans les composés à ODC. Mais des différences notables existent entre

le chrome et les systèmes à ODC quasi-1D. Tout d'abord du point de vue de la structure atomique : le chrome a une structure 3D, et son ODS est principalement formée par des électrons itinérants de la bande  $3d$ . À l'inverse, les composés quasi-1D présentant des ODC ont une structure atomique très anisotrope, et la répulsion coulombienne domine le long des chaînes. Par ailleurs, des interactions magnétiques sont présentes dans le chrome, mais pas dans les systèmes à ODC. Enfin, le chrome développe des excitations supplémentaires, appelées 'wavons' dans [92], et doivent induire une anisotropie pour l'ODS. Malgré tout, cette prédiction théorique donne un rapport  $\sqrt{\frac{K_y}{K_z}} \sim 2$  au lieu de 7 comme nous le suggérons. Mais dans tous les cas, l'ODS est prévue plus rigide dans la direction transverse, ce qui est bien l'inverse des systèmes à ODC. D'autres expériences sont nécessaires pour confirmer notre interprétation, et vérifier la valeur d'anisotropie de l'ODS.

## 4.2 Réseau, Onde de Densité de Charge et Onde de Densité de Spin : trois réseaux organisés différemment

Outre la détection de défauts magnétiques, la diffraction cohérente des rayons X permet de mettre en lumière d'autres phénomènes, délicats à percevoir avec d'autres techniques. Nous allons voir dans ce paragraphe que la présence de défauts, qui se traduit par l'apparition de speckle sur les images de diffraction, nous renseigne sur l'organisation du réseau, de l'ODC et de l'ODS, et nous permet de les comparer.

Mais avant tout, il est possible d'étudier, sans forcément être en condition de diffraction cohérente, la manière dont les domaines contenant les ondes de densité sont organisés. Pour cela, il faut cartographier l'échantillon sur les trois raies associées au réseau hôte, à la structure magnétique et à l'ODC. Nous avons choisi d'étudier respectivement la réflexion de Bragg (002), la raie magnétique  $(0, 0, 1 - \delta)$  et l'harmonique  $(0, 0, 2 - 2\delta)$ . Bien que la réflexion (002) se trouve très proche de  $90^\circ$  en  $2\theta$  ( $2\theta_{002} = 93.7^\circ$ ), où la polarisation linéaire horizontale du faisceau impose une intensité nulle, cette réflexion est très intense :  $2.5 \times 10^9$  photons/s. De même, la réflexion associée à l'ODC se trouve en  $2\theta = 88^\circ$ , mais est trouvée avec une intensité de  $2 \times 10^4$  photons/s. La mesure a été effectuée lors de la même expérience que celle présentée dans le paragraphe 4.1, sur la ligne ID20 de l'ESRF. Une cartographie de la plateforme supérieure de l'échantillon a été réalisée avec un faisceau de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , et des pas de la taille du faisceau. La figure 4.12 montre les résultats des cartographies sur les réflexions associées au réseau, à l'ODS et à l'ODC.

Cette cartographie a été réalisée dans des conditions de diffraction classique, à l'aide d'un détecteur ponctuel. La réflexion magnétique se trouvant à un angle de Bragg très différent des réflexions associées au réseau et à l'ODC, elle a dû être remise à l'échelle pour pouvoir être comparée aux deux autres. Tout d'abord, il apparaît que les intensités sont loin d'être homogènes, et ce sur les trois réflexions. La qualité cristalline même est donc très inhomogène, puisque l'intensité de la réflexion de Bragg varie d'un facteur 4 suivant les positions. Il en est de même pour la réflexion associée à l'ODC, qui présente des zones où elle semble même absente. Par contre, l'ODS paraît plus homogène, ou du moins ne présente pas réellement de région où elle est absente. Il y a toujours une intensité minimale non nulle, bien que dans certaines régions l'intensité soit plus forte. Par ailleurs, les variations d'intensité sont plus faibles, passant du simple au double seulement. Les zones où les



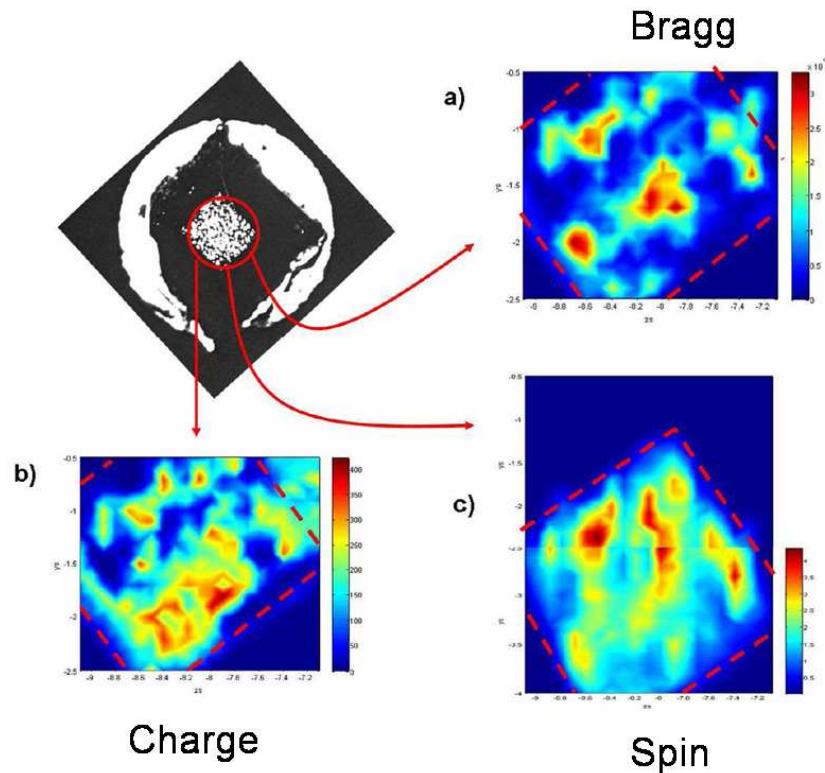


FIGURE 4.12 – Cartographie de l'intensité des pics associés au réseau hôte, à l'ODS et à l'ODC.

intensités sont maximales correspondent relativement bien pour les trois cartographies, notamment le long des côtés supérieurs de la plateforme. Dans le coin inférieur par contre, on trouve une région de forte intensité pour l'ODC que l'on ne retrouve clairement pas sur le pic de Bragg associé au réseau et sur la réflexion magnétique. Ces mesures montrent que la relation liant l'ODS et l'ODC du chrome n'est pas si évidente. Une étude similaire avait déjà été réalisée [120], mais en changeant l'énergie du faisceau incident entre les réflexions magnétique et d'ODC pour s'affranchir du fait que l'échantillon doit être tourné d'un grand angle pour passer de l'une à l'autre. Pour les deux énergies utilisées, la longueur de pénétration était la même, donc le volume sondé était identique.

L'information sur l'arrangement des ODS et ODC peut également être comparé, non pas en faisant des cartographies, mais en analysant les profils obtenus en diffraction cohérente sur l'ODC et l'ODS en différentes positions. Cette expérience a été réalisée deux fois, dans des géométries différentes, et conduit au même résultat.

### 4.2.1 Plusieurs configurations expérimentales

#### Géométrie symétrique

La première géométrie utilisée est la même que celle présentée précédemment [121]. L'expérience est celle réalisée sur la ligne ID20 de l'ESRF dans un montage symétrique, l'angle incident étant égal à la moitié de l'angle  $2\theta$  auquel la réflexion est trouvée. Le montage est symétrique pour les trois réflexions analysées : les raies  $(002)$ ,  $(0, 0, 1 - \delta)$  et  $(0, 0, 2 - 2\delta)$ , qui sont alignées suivant  $[00L]$  dans l'espace réciproque. La figure 4.13 illustre cette géométrie sur une coupe de la sphère d'Ewald.

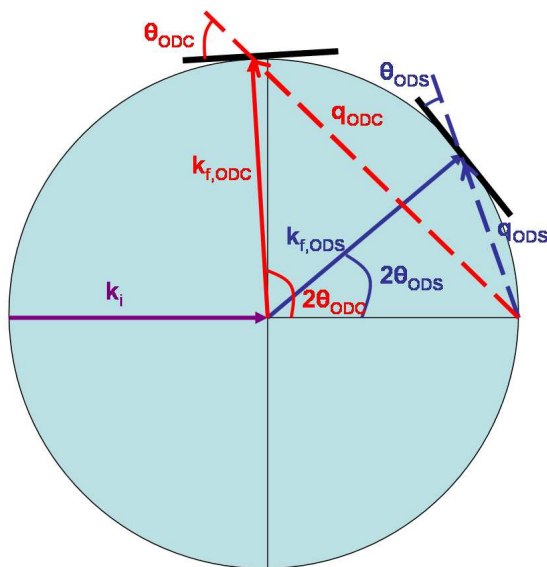


FIGURE 4.13 – Montage de diffraction utilisé lorsque les pics associés à l'onde de densité de charge et à l'onde de densité de spin sont tous les deux mesurés dans une géométrie symétrique.

Avec un tel montage, les réflexions associées à l'ODS et à l'ODC ont été mesurées en conditions de diffraction cohérente à l'aide de la même caméra CCD Princeton que celle utilisée pour les mesures de la dislocation magnétique au paragraphe 4.1. La figure 4.14 montre une image obtenue sur la réflexion associée à l'ODC et une sur celle associée à la structure magnétique.

Ces deux images étant de la même dimension, une première chose est évidente : la réflexion associée à l'ODC est environ deux fois plus large que la réflexion magnétique, à la fois dans les directions horizontale et verticale de la caméra. La coupe dans l'espace réciproque aux deux positions est représentée sur la figure 4.13. La direction verticale de la caméra représente la même direction  $[H00]$  de l'espace réciproque. On peut donc comparer directement les largeurs obtenues dans cette direction. Cela signifie que suivant la direction  $x$ , la longueur de corrélation de l'ODC est deux fois plus petite que celle de l'ODS. Dans la direction horizontale de la caméra, il faut prendre en compte le fait que la coupe dans l'espace réciproque est différente pour les deux réflexions, et également que la longueur de

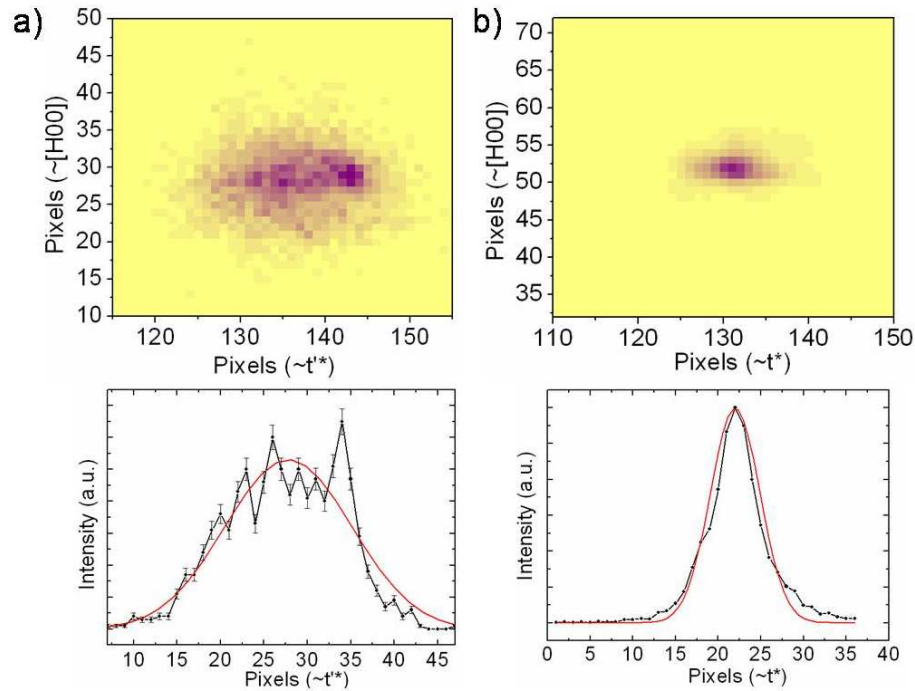


FIGURE 4.14 – En haut : images des pics associés à l’ODS et à l’ODC obtenus par diffraction cohérente des rayons X. En bas : coupes correspondantes suivant la direction horizontale de la caméra.

pénétration n’est pas la même. L’angle que fait la caméra avec le vecteur de diffusion vaut  $\theta$ . Il est donc plus grand pour la réflexion associée à l’ODC que pour celle liée à l’ODS. Ainsi, les largeurs que l’on voit sur la caméra sont plus petites que les largeurs réelles dans la direction longitudinale, d’un facteur  $\cos \theta$ . En prenant en compte cet effet, le pic associé à l’ODC est attendu encore plus large que ce que l’on observe dans la direction longitudinale. Par ailleurs, l’angle de Bragg étant plus grand pour la réflexion associée à l’ODC, la profondeur de pénétration est également plus grande, et le pic apparaît plus fin. Si on faisait une renormalisation des largeurs en prenant en compte la profondeur de pénétration, le pic de l’ODC devrait à nouveau être plus large que la réflexion magnétique dans la direction longitudinale. Tous les effets vont donc dans le sens d’une ODC ayant une longueur de corrélation plus petite dans toutes les directions que l’ODS. Par ailleurs, un autre élément de la figure 4.14 est très important : la réflexion associée à l’ODC contient du speckle, alors que la réflexion magnétique est parfaitement lisse. Cela va à nouveau dans le sens d’une ODC contenant des défauts de phase à l’origine du speckle, alors que l’arrangement magnétique est monodomaine dans le volume éclairé.

Mais cette comparaison est très contestable car elle concerne le cas de seulement deux régions de l’échantillon, et qui plus est, différentes. Une étude statistique est donc nécessaire pour vérifier que ce comportement est identique dans plusieurs régions de l’échantillon.

À titre indicatif, plusieurs images sont présentées sur les figures 4.15 et 4.16, obtenues en différentes positions de l’échantillon sur les réflexions associées à l’ODC et à l’ODS res-



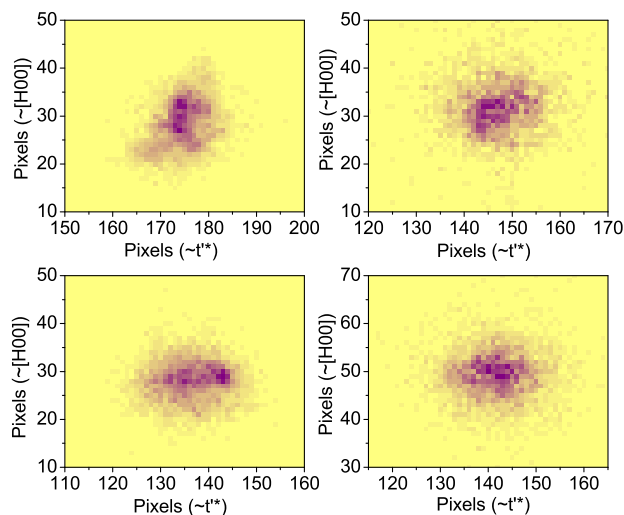


FIGURE 4.15 – Pic d'onde de densité de charge mesuré à différentes positions de l'échantillon.

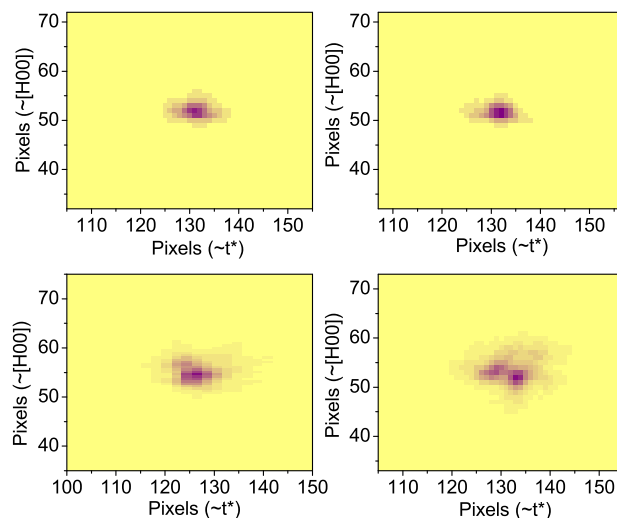


FIGURE 4.16 – Pic d'onde de densité de spin mesuré à différentes positions de l'échantillon.

pectivement. À nouveau, les images n'ont pas été prises au même endroit pour la réflexion magnétique et celle de l'ODC, mais la règle générale paraît tout de même être respectée : les profils des réflexions associées à l'ODC sont toujours plus larges que ceux des réflexions magnétiques, et par ailleurs les premières contiennent du speckle alors que les deuxièmes sont lisses. Notons tout de même que sur la quatrième image de la figure 4.16, le pic est

dédoublé, ce qui doit attester de la présence d'une dislocation, au vu de la largeur de chaque pic de la réflexion dédoublée qui est la même que la largeur des pics associés à un ordre magnétique parfait.

Toutes ces mesures vont donc dans le sens d'un arrangement magnétique parfait, contenant des dislocations isolées, tandis que l'ODC contient bien plus de défauts de phase, ce qui se traduit par un profil de diffraction cohérente plus large et contenant du speckle. Ainsi, l'ODC semble avoir une longueur de corrélation plus petite que l'ODS. Pourtant, une objection peut être faite à ces mesures : les volumes sondés ne sont pas les mêmes, et même si la statistique va dans le bon sens, la conclusion sur les longueurs de corrélation doit être nuancée.

Pour pouvoir comparer les profils de diffraction de l'ODS et de l'ODC il faut sonder exactement le même volume. Or le fait que les deux réflexions sont séparées d'un angle proche de  $30^\circ$  ne permet pas d'assurer que lors de la rotation de l'échantillon le volume sondé est le même. Par ailleurs, même si le cristal est parfaitement centré sur l'axe de rotation du goniomètre, le fait que l'angle d'incidence change modifie le volume éclairé car la projection du faisceau sur le cristal ainsi que la profondeur de pénétration sont différentes. Nous avons donc réalisé une deuxième fois l'expérience, dans une géométrie qui permet de sonder exactement le même volume pour les deux réflexions, en utilisant un montage de diffraction simultanée.

### Diffraction simultanée

Cette deuxième expérience a été réalisée sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL, à une énergie de 5.95keV. Nous n'avons pas réalisé de montage de cohérence, car l'analyse des largeurs des réflexions peut tout à fait se faire en diffraction classique. L'apport de la diffraction cohérente se limitait en fait à la détection de speckle. Par contre, le diffractomètre 6 cercles de la ligne CRISTAL permet de se placer dans des géométries compliquées avec une grande précision. Nous avons donc pu mener une expérience dans une géométrie de diffraction simultanée, délicate à mettre en place. Cette méthode consiste à placer deux réflexions en condition de diffraction simultanément. En pratique, une fois qu'une réflexion est en condition de réflexion, c'est-à-dire se trouve sur la sphère d'Ewald, il faut faire tourner l'échantillon autour du vecteur de diffusion de cette réflexion. De cette manière, la réflexion reste toujours sur la sphère d'Ewald, mais le reste de l'espace réciproque tourne autour de ce vecteur. Pour certaines valeurs angulaires, d'autres réflexions vont venir couper la sphère d'Ewald, et deux réflexions se trouvent alors en condition de diffraction simultanément.

Dans le cas du chrome, la difficulté est que le réseau réciproque est très dilaté car le paramètre de maille très petit (2,88 Å). Il n'y a donc qu'un petit nombre de réflexions accessibles. La réflexion magnétique  $(0, 0, 1 - \delta)$  a été choisie pour être placée en condition de réflexion en premier. En effet, elle est dirigée suivant la normale à l'échantillon, et donc la rotation autour de ce vecteur de diffusion consiste à faire tourner l'échantillon dans le plan de sa face supérieure, qui est une rotation facile à réaliser manuellement, lors du collage de l'échantillon. La figure 4.17 est une illustration de la manière dont l'échantillon a été positionné : la direction  $[0K0]$  fait un angle de  $21,6^\circ$  par rapport à la direction verticale du laboratoire.

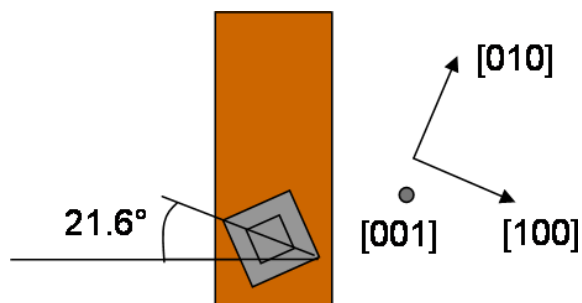


FIGURE 4.17 – Positionnement de l'échantillon de manière à le placer en diffraction simultanée sur les pics associés à l'onde de densité de spin et de charge.

Dans ces conditions, la réflexion  $(0, -1, 1 - 2\delta)$  se trouvait également sur la sphère d'Ewald, dans une géométrie illustrée sur la figure 4.18.

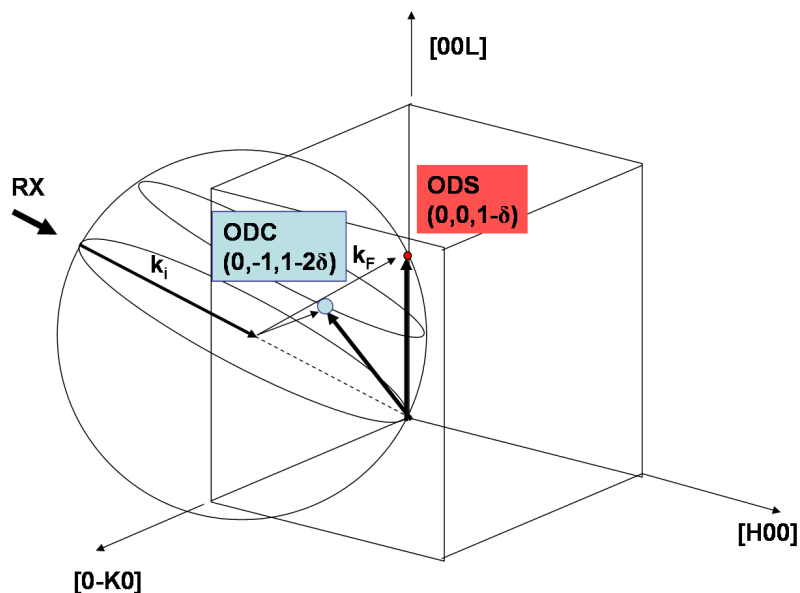


FIGURE 4.18 – Configuration de l'espace réciproque lorsque les taches  $(0\ 0\ 1-\delta)$  et  $(0\ -1\ 1-2\delta)$  correspondant à l'ODS et à l'ODC sont simultanément en condition de diffraction.

La réflexion  $(0, 0, 1 - \delta)$  a été mesurée dans le plan de diffraction horizontal en géométrie symétrique, avec un angle  $\theta = 20,38^\circ$ . En revanche, la réflexion associée à l'ODC est obtenue en diffraction asymétrique. L'échantillon est orienté de la même manière que pour la réflexion magnétique, mais le détecteur est placé à des angles  $\Delta = 42,5^\circ$  et  $\Gamma = 45,4^\circ$  ( $\Delta$  et  $\Gamma$  sont les angles du bras détecteur du diffractomètre, dans le plan vertical et horizontal respectivement). Pour finir, la réflexion de Bragg  $(0, -1, 1)$  est détectée à des angles très proches de la réflexion associée à l'ODC. De légères rotations de l'échantillon et du détecteur sont alors nécessaires, de moins de  $1^\circ$  pour l'angle échantillon, et de moins de  $5^\circ$  pour les angles du détecteur.

Des images ont été prises en ces trois positions, à l'aide de la caméra CCD Andor de CRISTAL, possédant des pixels de  $13 \mu m$ . Cela correspond, dans les conditions expérimentales présentes, à une résolution de  $2 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ . La taille du faisceau utilisé est de  $250 \times 250 \mu m^2$ , définis par les fentes de cohérence, ce qui représente un volume éclairé de  $250 \times 750 \times 7 \mu m^3$ . La figure 4.19 présente les résultats obtenus sur les trois réflexions dans ces conditions, au maximum de la rocking curve de chaque réflexion. L'image sur la position de la réflexion magnétique résulte de la somme de 20 images de 20s chacune, et pour la réflexion associée à l'ODC ainsi que pour le pic de Bragg, 20 images de 1s.

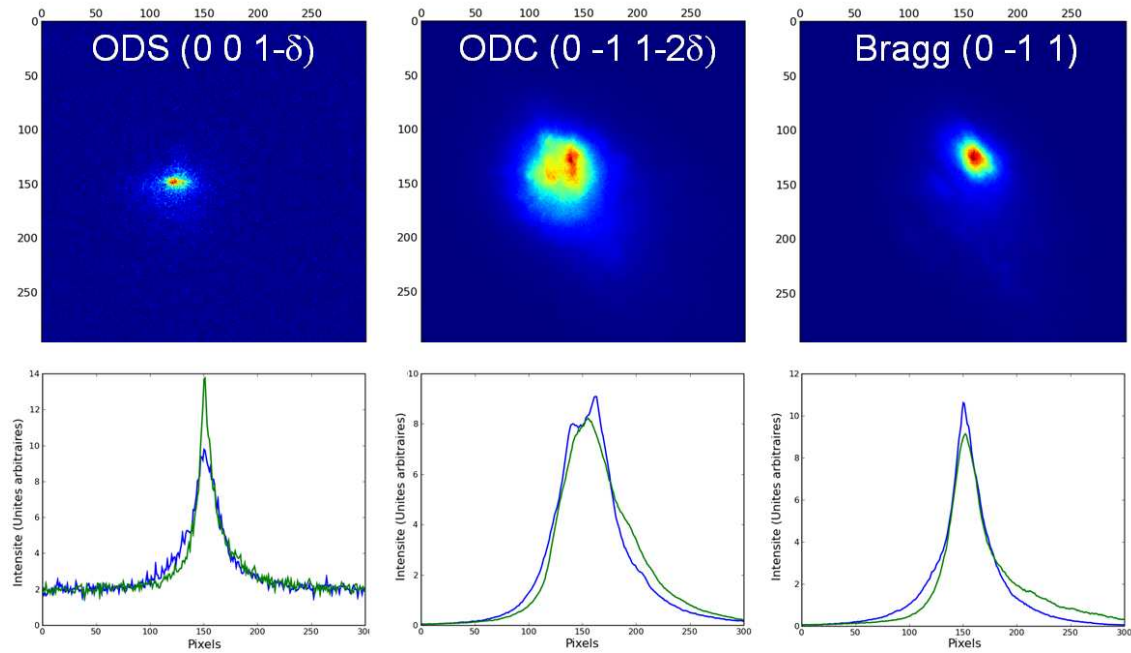


FIGURE 4.19 – Images obtenues sur les réflexions magnétiques, de l'ODC et sur le Bragg respectivement. Les projections suivant les axes horizontal et vertical de la caméra sont tracées sur les courbes bleu et verte respectivement.

Avant tout commentaire sur ces images, il convient de rappeler que le volume sondé lors de la prise de ces trois images est *exactement* le même. Il apparaît clairement le même comportement que celui observé et commenté dans le paragraphe 4.2.1. Tout d'abord, la largeur du pic associé à l'ODC est plus grande que celle du pic associé au réseau. Cela va bien dans le bon sens : les défauts du réseau engendrent des défauts sur l'ODC, et cette dernière a ses propres défauts. Ainsi, la longueur de corrélation de l'ODC est moins grande que celle du réseau. Par contre, l'ODS ne suit pas la même tendance : la raie magnétique est aussi fine que le Bragg (0, -1, 1). Par conséquent, l'ODS paraît bien mieux ordonnée que l'ODC.

De manière à quantifier plus précisément cette discussion, calculons les longueurs de corrélation correspondant à ces largeurs. Pour toutes les réflexions, l'angle Gamma du diffractomètre vaut entre  $41^\circ$  et  $45^\circ$ . Par conséquent, la direction horizontale de la caméra

fait toujours le même angle avec la direction  $[00L]$ , qui est la direction du vecteur d'onde de l'ODS. Les longueurs de corrélation sont donc directement comparables dans cette direction. Le tableau 4.1 récapitule les largeurs des projections suivant l'axe horizontal de la caméra CCD pour les trois réflexions, tracées en bleu sur la figure 4.19.

Réflexion	$L_H$ (pixels)	$\xi_H$ ( $\mu m$ )
Bragg $(0, -1, 1)$	29	1.08
ODS $(0, 0, 1 - \delta)$	26	1.2
ODC $(0, -1, 1 - 2\delta)$	58	0.54

TABLE 4.1 – Largeurs mesurées  $L_H$  dans la direction horizontale de la caméra CCD pour les trois réflexions, et longueurs de corrélations  $\xi_H$  correspondantes.

D'après les valeurs répertoriées dans le tableau 4.1, le réseau atomique et l'ODS ont des longueurs de corrélation longitudinales sensiblement égales. Par contre, l'ODC a une longueur de corrélation deux fois moindre. La longueur de pénétration dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon vaut  $\mu^{-1} \sin \theta \sim 7 \mu m$ . Cela signifie que dans le volume éclairé, le réseau lui-même n'est pas parfaitement ordonné, puisque la longueur de pénétration dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon de  $7 \mu m$  devrait fixer la largeur des réflexions à une taille moindre, si le cristal était parfait. Cela est caractéristique d'un métal tel que le chrome qui présente une structure en joints de grains.

Une fois encore, les valeurs sont difficiles à donner précisément pour les largeurs transverses, dans la mesure où la coupe que fait la caméra CCD aux positions de l'ODC et de la réflexion associée au réseau est compliquée, du fait du montage asymétrique de diffraction réalisé ici. Des mesures en trois dimensions des trois réflexions ont donc été réalisées en faisant tourner l'échantillon autour de l'angle  $\theta$ . Cela permet de sonder un volume autour de la réflexion mesurée, comme illustré sur la figure 4.20 dans le cas de la réflexion magnétique.

La configuration du volume sondé autour de la réflexion magnétique est la plus simple. La caméra CCD a sa direction verticale qui est perpendiculaire à  $[00L]$ , et fait un angle de  $21,6^\circ$  par rapport à la direction  $[0K0]$ . La direction horizontale de la caméra fait elle un angle de  $\theta = 20,36^\circ$  par rapport à  $[00L]$  dans le plan horizontal du laboratoire. La mesure du volume a été réalisée en faisant une excursion angulaire  $\Delta\theta = 0,014^\circ$ , c'est-à-dire à une distance dans l'espace réciproque de  $5,08 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  dans la direction transverse à  $[00L]$ . Une zone de  $100 \times 100$  pixels de la caméra CCD a été sélectionnée, ce qui correspond à des distances dans l'espace réciproque de  $1,94 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  suivant les deux directions de la CCD. L'isosurface  $I_{max}/3$  du volume ainsi mesuré est représenté à l'échelle sur la figure 4.21, avec une vue globale, une vue suivant la direction  $[00L]$ , et une autre perpendiculaire à cette même direction. Notons que le volume est représenté dans une boîte à angles droits, bien que le volume sondé lors d'une telle mesure est légèrement distordu dans la direction de l'exploration angulaire, comme représenté sur la figure 4.20.

Pour comparaison, le même type de volume a été mesuré autour des réflexions associées au réseau et à l'ODC. Dans ce cas, la géométrie est plus compliquée, comme illustré sur la figure 4.22.

Cette fois, les directions horizontale et verticale de la caméra CCD ne pointent pas

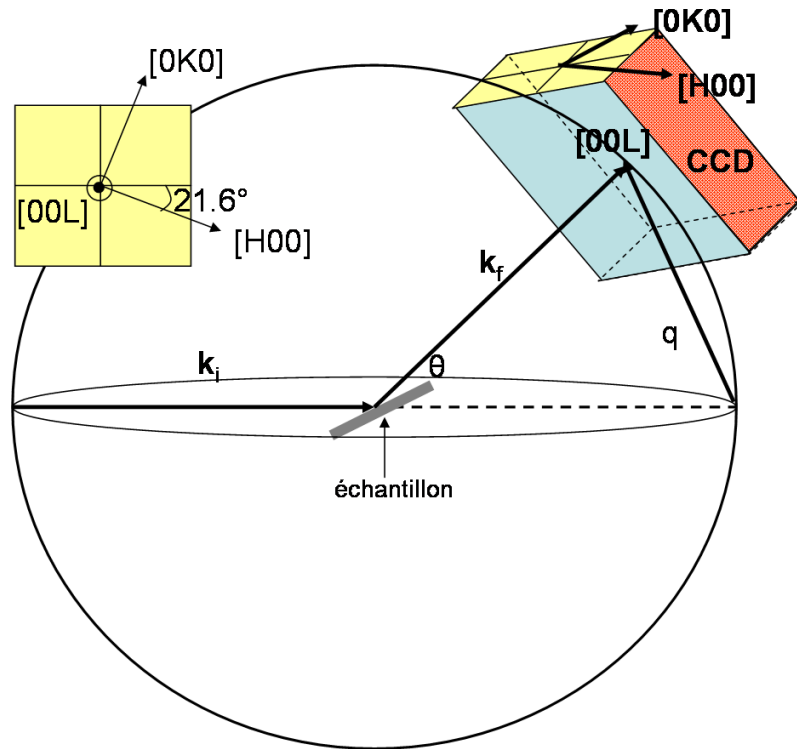


FIGURE 4.20 – Géométrie du volume de l'espace réciproque sondé lors d'un scan transverse réalisé avec un détecteur 2D sur le pic  $(0, 0, 1-\delta)$  associé à l'ODS dans le plan de diffraction horizontal.

vers des directions simples. Seul l'axe horizontal de la caméra se situe toujours dans le plan horizontal, faisant un angle de  $\theta = 20,36^\circ$  avec la direction  $[00L]$ . Par contre, la direction verticale de la caméra est une direction ayant des composantes de tous les axes simples de l'espace réciproque. Il est délicat d'en donner une direction exacte. Par contre, l'exploration angulaire a été réalisée avec la même rotation autour de  $\theta$  que pour la réflexion associée à l'ODS. De cette façon, cette direction est également comparable avec le volume précédent. Cette fois, l'exploration angulaire est de  $0,02^\circ$ , ce qui correspond à une distance dans l'espace réciproque de  $1,026 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Une zone de  $100 \times 100$  pixels a été prise sur la caméra CCD, de la même manière que pour la réflexion magnétique. L'isosurface  $I_{max}/3$  de la réflexion associée à l'ODC est représentée sur la figure 4.23. Des vues globales, suivant la direction du vecteur de diffusion  $q_{(0,-1,1-2\delta)}$  et dans le plan perpendiculaire à  $q_{(0,-1,1-2\delta)}$  sont données.

Enfin, concernant la mesure en trois dimensions autour de la réflexion  $(0, -1, 1)$ , la géométrie est très similaire à celle détaillée pour la réflexion ODC. Seule l'excursion en  $\theta$  est différente, valant  $0,01^\circ$  c'est-à-dire  $5,13 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . L'isosurface  $I_{max}/3$  de la réflexion associée au réseau est représentée sur la figure 4.24. Des vues globales, suivant la direction du vecteur de diffusion  $q_{(0,-1,1)}$  et perpendiculairement à cette même direction sont proposées.

Il est à nouveau évident, en comparant ces volumes en trois dimensions, représentés à

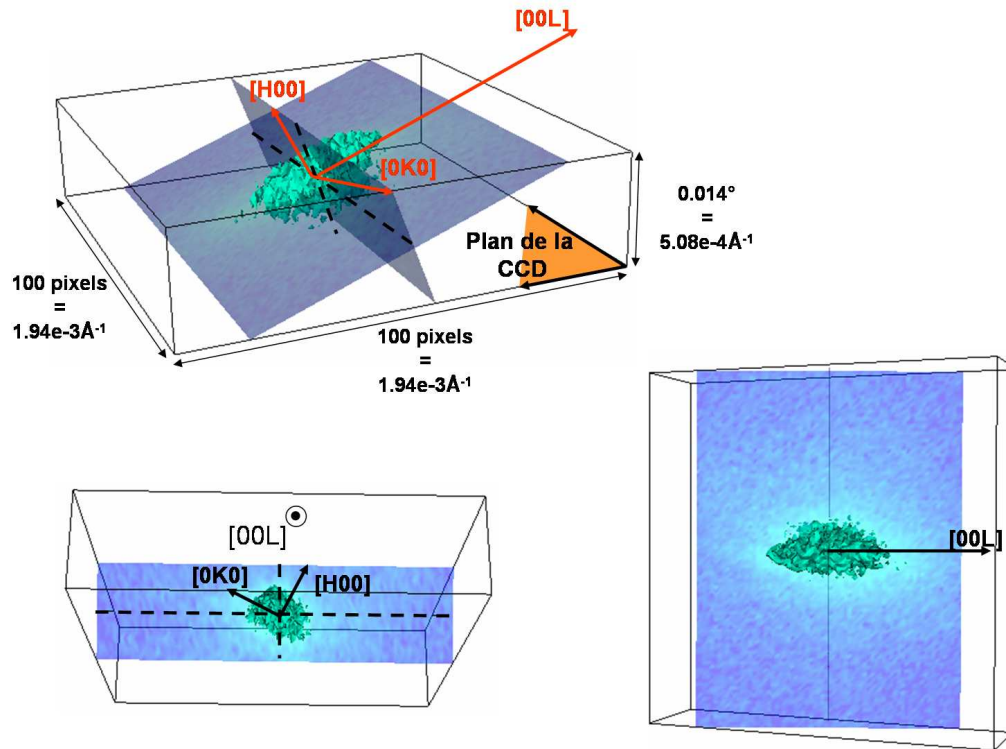


FIGURE 4.21 – Isosurface  $I_{max}/3$  de la réflexion magnétique  $(0, 0, 1 - \delta)$ .

l'échelle, et en utilisant la même représentation pour l'intensité (isosurface  $I_{max}/3$ ), que la réflexion associée à l'ODC a un comportement singulier par rapport aux deux autres : elle apparaît plus large dans toutes les directions.

#### 4.2.2 Remise en cause des liens entre ODC et ODS dans le chrome

La mesure des largeurs des réflexions associées aux trois modulations : réseau, ODS et ODC a été réalisée dans deux géométries très différentes. La première est une géométrie symétrique pour les trois réflexions, mais n'assure pas de mesurer le même volume de l'échantillon exactement. La deuxième est une mesure en diffraction simultanée, permettant d'analyser les réflexions produites par les différentes modulations dans le même volume de l'échantillon exactement. Ces deux mesures aboutissent au même résultat. Dans les deux cas, la conclusion est que la structure magnétique est aussi bien ordonnée que le réseau, mais que l'harmonique ODC a une longueur de corrélation deux fois plus petite.

Cette observation est à relier à la nature de la modulation ODC. Comme expliqué dans le paragraphe 3.5, l'ODC est une harmonique paire de la modulation magnétique de vecteur d'onde  $\vec{Q}$ . Deux mécanismes sont proposés dans la littérature pour rendre compte de la présence des harmoniques. La première repose sur un couplage de l'ODS avec le réseau, produisant une onde de contrainte par magnétostriction. La deuxième explique la présence



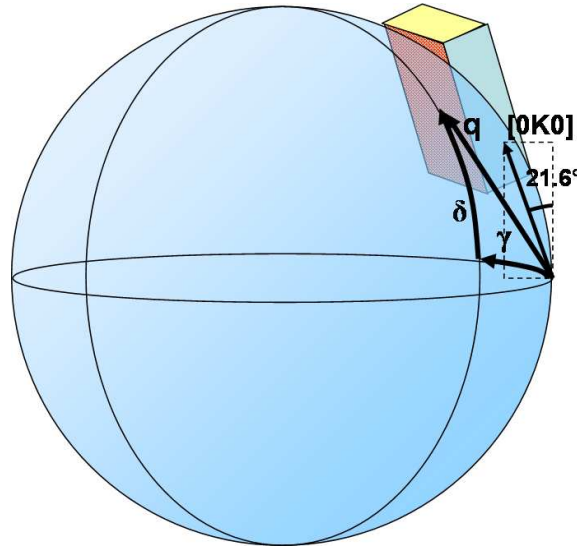


FIGURE 4.22 – Volume de l'espace réciproque sondé lors d'un scan transverse réalisé avec un détecteur 2D sur le pic  $(0, -1, 1-\delta)$  associé à l'onde de densité de charge.

de l'ODC par une caractéristique d'emboîtement de la surface de Fermi du chrome : une fois le premier emboîtement donnant naissance à l'ODS effectué, un deuxième emboîtement reste possible entre les deux poches de trous translées de  $\pm Q$ .

Nos mesures semblent remettre en question le couplage entre l'ODS et l'ODC. Notamment, un couplage purement magnétostrictif ne semble pas en accord avec nos mesures. Dans ce cas, les défauts de l'ODS et de l'ODC devraient être les mêmes, et les largeurs des réflexions associées égales. Cela n'a été observé dans aucune de nos mesures.

À l'inverse, l'explication reposant sur une propriété d'emboîtement de la surface de Fermi paraît plus appropriée. En effet, bien que l'harmonique ne puisse exister qu'à condition que le premier emboîtement ait eu lieu, les deux modulations ont des origines, et sont de nature, différentes. Ainsi, les longueurs de corrélation associées pourraient avoir des comportements singuliers.

Enfin, les interactions auxquelles sont soumises les deux modulations sont de nature différente. L'ODS est de nature magnétique, sans modulation de charge, alors que l'ODC subit des interactions de charge seulement. Un défaut chargé non magnétique pourrait ainsi avoir un effet sur la modulation ODC mais pas sur l'ODS.

La structure en joints de grains du chrome pourrait aussi être en cause, avec peut-être l'apparition des modulations qu'en certaines régions de l'échantillon. Il a en effet été montré que la taille des grains joue un rôle important sur les ODS et ODC du chrome [122].

Nos mesures relancent une polémique concernant le lien entre l'ODS et l'ODC dans le chrome. Des expériences supplémentaires doivent être effectuées pour clarifier le lien entre les deux. Par exemple, des études par microdiffraction pourraient permettre de connaître la répartition exacte des deux modulations dans l'échantillon.

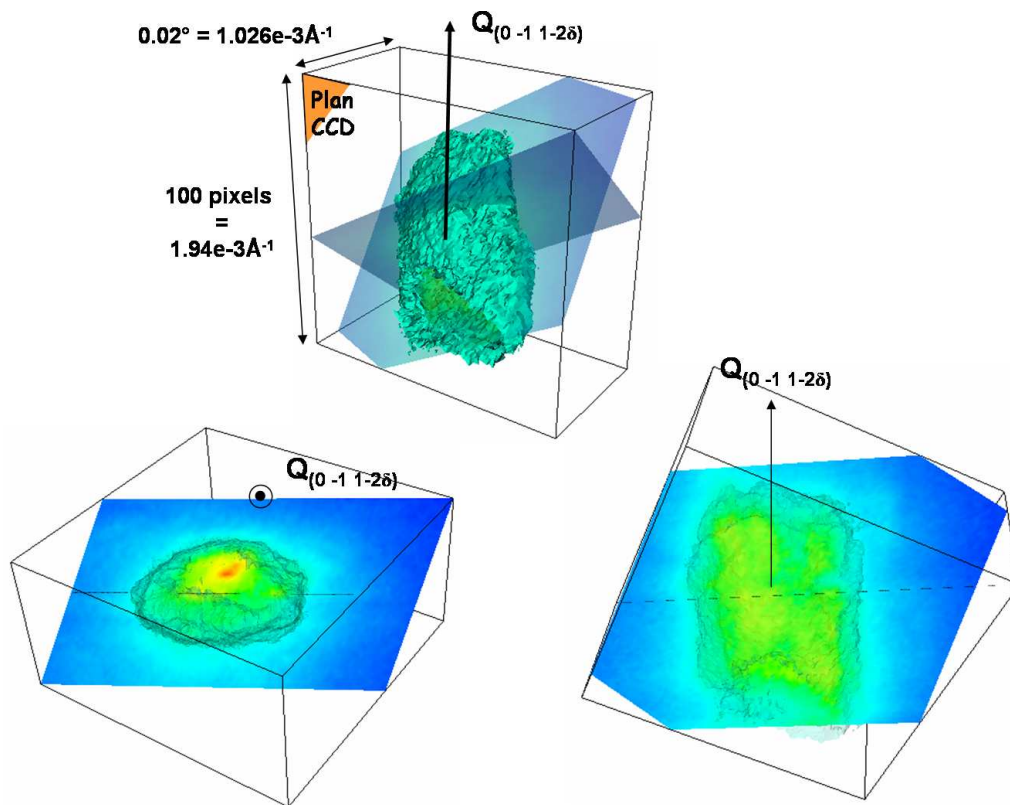


FIGURE 4.23 – Isosurface  $I_{max}/3$  de la réflexion  $(0, -1, 1 - 2\delta)$  associé à l'onde de densité de charge.

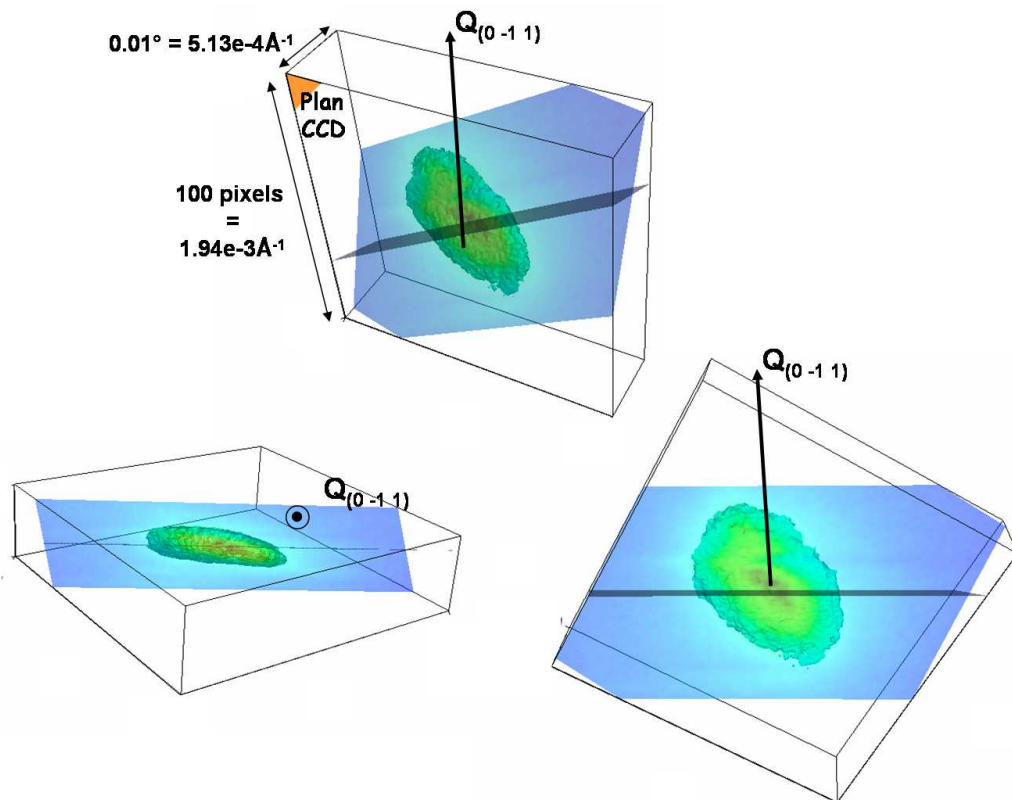


FIGURE 4.24 – Isosurface  $I_{max}/3$  de la réflexion  $(0, -1, 1)$  associé au réseau.



## Chapitre 5

# Le Bronze Bleu et $\text{NbSe}_3$ : comportement des Ondes de Densité de Charge sous courant

### Sommaire

---

<b>5.1 Préparation des composés en vue d'expériences de diffraction de rayons X sous champ électrique</b> . . . . .	<b>144</b>
5.1.1 Préparation du bronze bleu . . . . .	144
5.1.2 Préparation de $\text{NbSe}_3$ . . . . .	147
5.1.3 Des expériences délicates pour de nombreuses raisons . . . . .	147
<b>5.2 Défauts et déformations de l'ODC en régime statique et sous courant</b> . . . . .	<b>150</b>
5.2.1 Des défauts de la structure électronique . . . . .	150
5.2.2 Évolution des défauts en fonction du courant . . . . .	152
<b>5.3 Un ordre à longue distance engendré par le glissement</b> . . . . .	<b>155</b>
<b>5.4 À la recherche d'un modèle ... phase ou/et amplitude ?</b> . . . . .	<b>159</b>
5.4.1 Mode de phason . . . . .	159
5.4.2 Modèle de bandes - Analogie avec les supraconducteurs de type II	161
5.4.3 Un modèle naturel pour les ODC : le modèle de phase . . . . .	164
<b>5.5 Cas de <math>\text{NbSe}_3</math> : points communs et différences avec le Bronze Bleu</b> . . . . .	<b>175</b>

---

## 5.1 Préparation des composés en vue d'expériences de diffraction de rayons X sous champ électrique

### 5.1.1 Préparation du bronze bleu

Les échantillons de bronze bleu que nous avons utilisés pour nos expériences ont été synthétisés à l'Institut Néel de Grenoble par Jacques Marcus, par réduction électrolytique d'un mélange de  $K_2MO_4$ - $MoO_3$  dans des conditions précises de température et de composition. Le produit de la réaction se présente sous la forme de cristaux feuilletés allongés dans la direction  $\vec{b}$ , c'est-à-dire suivant l'axe des chaînes, et avec pour normale la direction  $2\vec{a}^* - \vec{c}^*$ . Par ailleurs, les cristaux peuvent être facilement clivés à l'aide d'une lame de scalpel, pour obtenir des surfaces plus propres. La dimension typique des cristaux est de  $5 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ .

Une fois qu'un cristal satisfaisant a été sélectionné, il doit être préparé de manière à pouvoir effectuer des mesures de transport. Nous avons choisi de réaliser un montage en quatre points de manière à s'affranchir de la résistance des contacts et des fils lors de la mesure. La figure 5.1 illustre la différence entre un montage en deux points et un montage en quatre points.

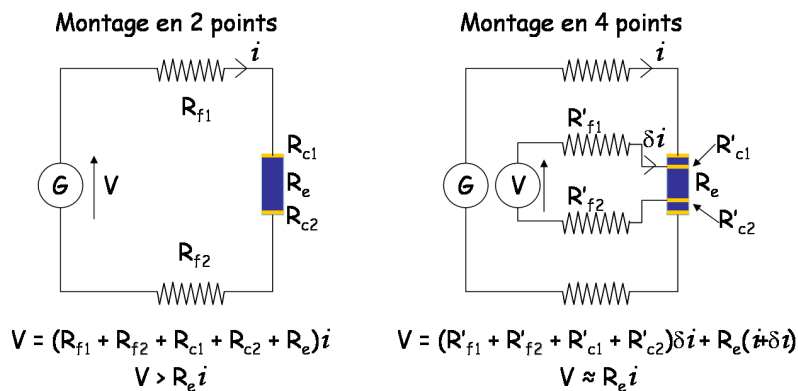


FIGURE 5.1 – Illustration de la différence entre un montage 2 points et un montage 4 points.

Pour un montage en deux points, la tension mesurée prend en compte la résistance des fils reliant le générateur à l'échantillon ainsi que la résistance des contacts déposés sur l'échantillon, et dans lesquels circule un courant  $i$ . Ainsi, la tension mesurée ne correspond pas à celle de l'échantillon mais à celle de tout le montage. Lorsqu'on fait un montage en quatre points, deux contacts sont dédiés à la mesure de tension. Pour une telle mesure, un courant très faible  $\delta i$  est appliqué à la boucle de mesure de tension. Ainsi, la tension dans les fils et les contacts est minimale puisqu'un très faible courant y circule. Par contre, l'échantillon est soumis à un courant  $\delta i + i$ , et donc la tension lue correspond à peu de choses près à la tension de l'échantillon seul. Quatre contacts en or sont donc déposés sur l'échantillon. Deux d'entre eux (notés  $I^+$  et  $I^-$ ) sont destinés au passage du courant et placés aux extrémités de l'échantillon, y compris sur la tranche de manière à ce que

le courant circule dans le volume. Les deux autres contacts (notés  $V^+$  et  $V^-$ ) servent à la mesure de la tension et sont placés entre les deux contacts de courant à la surface de l'échantillon. La figure 5.2 est une photographie d'un échantillon de bronze bleu sur lequel quatre contacts en or ont été déposés et où des fils d'or de  $50\ \mu\text{m}$  de diamètre ont été connectés avec un point de laque d'argent. Ces fils sont ensuite reliés à des plots desquels partent des fils de cuivre de plus gros diamètre, jusqu'à arriver au générateur de courant et au voltmètre, suivant un montage identique à celui représenté sur la figure 5.1.

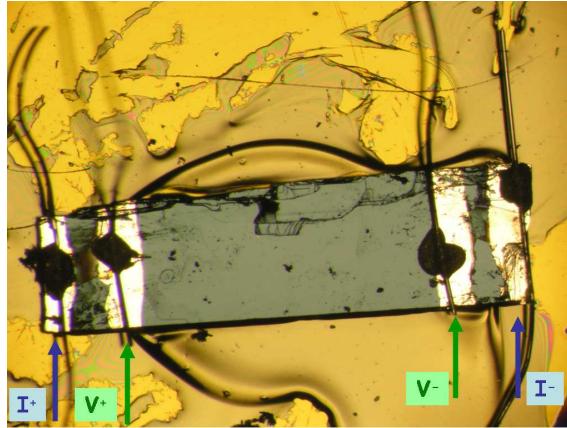


FIGURE 5.2 – Photographie d'un échantillon de bronze bleu sur lequel quatre contacts en or ont été déposés, et des fils d'or de  $50\ \mu\text{m}$  de diamètres sont connectés grâce à un point de laque d'argent.

Le passage de la transition de Peierls peut se mesurer en effectuant une mesure de transport en quatre points. En effet, c'est une transition métal-isolant, donc en suivant la valeur de la résistance en fonction de la température lors du refroidissement de l'échantillon, un changement de comportement de la résistivité est attendu à la température de transition. La figure 5.3 est une mesure de la résistance de l'échantillon en fonction de la température lors d'un refroidissement de l'échantillon depuis la température ambiante jusqu'à 90 K, avec une vitesse de descente de l'ordre de 2 K/min, et en imposant un courant de 1 mA à l'échantillon.

Il apparaît clairement un changement de comportement autour de  $T_P = 180\ \text{K}$ . Pour  $T > T_P$ , la résistance diminue légèrement avec la température, ce qui est caractéristique d'un comportement métallique. Mais en dessous de  $T_P$ , une augmentation soudaine de la résistivité est le signe du passage dans une phase semiconductrice. Ce type de mesure est la signature du passage de la transition.

Enfin, une fois que l'échantillon a montré les signes attendus de passage de la transition de Peierls, et donc de formation de l'ODC, il est nécessaire de savoir si celle-ci est capable de glisser sous courant, et quelle est la valeur du courant critique de dépiéage de l'ODC. Ainsi, chaque échantillon est caractérisé à basse température sous courant avant d'être étudié par diffraction des rayons X. Les effets auxquels nous nous sommes intéressés nécessitaient d'imposer un courant électrique bien supérieur à la valeur critique de dépiéage de l'onde. Par conséquent, les échantillons ayant une valeur de courant critique de glissement



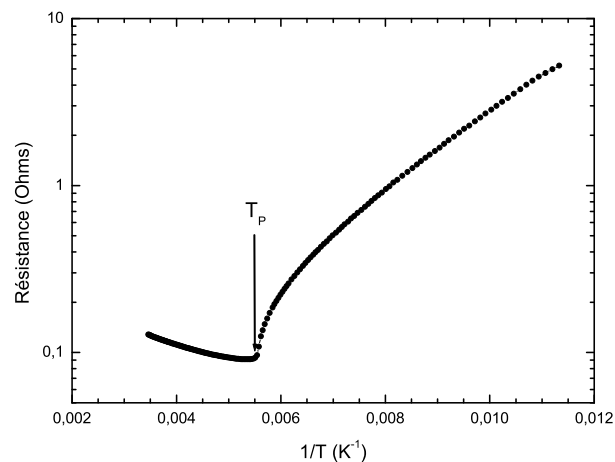


FIGURE 5.3 – Résistance (échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température. Pour  $T > T_P$ , l'échantillon a un comportement métallique, avec une baisse de la résistance avec la température. Pour  $T < T_P$ , la résistance augmente brusquement, signe du passage en régime semiconducteur. La valeur de  $T_P$  se situe bien autour de 183 K.

assez basse ont été sélectionné pour les campagnes de mesures en diffraction de rayons X. Cette caractérisation se fait à une température d'environ 100 K, et en imposant un courant variant de 0 mA à 10 mA. Une caractéristique courant-tension typique est représentée sur la figure 5.4.

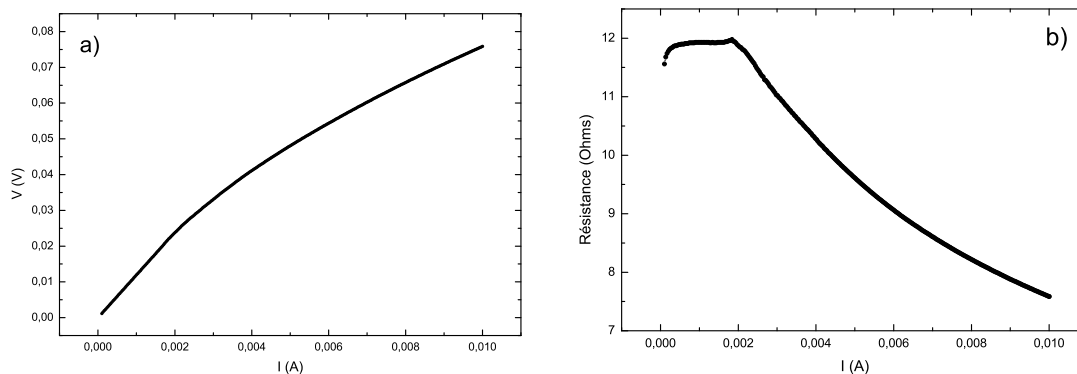


FIGURE 5.4 – a) Caractéristique courant-tension d'un échantillon de bronze bleu à 90 K; b) variation de la résistance de l'échantillon en fonction du courant imposé.

À partir d'un certain courant, appelé courant critique de dépiégeage de l'ODC (va-

lant environ 2 mA sur la figure 5.4), la caractéristique courant-tension ne suit plus la loi d'Ohm, signe de l'apport d'un courant supplémentaire par l'ODC. La courbe de résistance en fonction du courant imposé montre un palier pour des courants inférieurs au courant critique, et une baisse de résistance dès que l'ODC glisse. Les échantillons ayant un courant critique inférieur ou égal à 2 mA sont de bons candidats pour les mesures en diffraction, les courants maximaux imposés étant de l'ordre de 25 mA pour éviter les effets de chauffage.

### 5.1.2 Préparation de NbSe<sub>3</sub>

Dans le cas de NbSe<sub>3</sub>, nos travaux ont généralement été effectués à 90 K, température pour laquelle seules les chaînes de type III ont transité. Il en résulte une différence importante par rapport au bronze bleu : à cette température de travail, NbSe<sub>3</sub> est toujours métallique, alors que le bronze bleu est isolant dès que la transition est passée.

Les échantillons se présentent sous une forme très allongée suivant la direction des chaînes, et leur taille typique est de  $0.01 \times 10 \times 0.05$  mm<sup>3</sup>. Ce sont des échantillons très fragiles à la manipulation, sur lesquels des contacts électriques sont déposés en vue de mesures de transport. La figure 5.5 est une photographie de l'échantillon déposé sur une membrane et sur lesquels sont placés les contacts d'or.

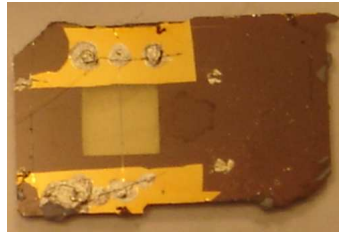


FIGURE 5.5 – Photographie d'un échantillon de NbSe<sub>3</sub> monté sur un porte-échantillon et déposé sur une membrane. Les contacts d'or déposés sont visibles.

Une fois l'échantillon refroidi en-dessous de la température de transition  $T_{c1}$ , à 90 K, une caractéristique courant-tension est effectuée. Un exemple de variation de la résistance différentielle en fonction du courant injecté est représenté sur la figure 5.6.

Comme pour le bronze bleu, il existe un courant critique de dépiégeage de l'ODC. Pour des courants inférieurs à celui-ci, l'ODC est statique, et la résistance est constante. Pour des valeurs supérieures, l'ODC glisse et induit un excès de courant qui se manifeste par une baisse de la résistance mesurée. La valeur de courant critique est ici de 12,5 mA environ, ce qui rend difficile l'exploration à forts courants par rapport au courant critique, à cause de problèmes de chauffage.

### 5.1.3 Des expériences délicates pour de nombreuses raisons

Les expériences de diffraction cohérente de rayons X sous champ électrique dans ces composées est délicate. Ces expériences ont été réalisées à plusieurs reprises, à l'ESRF sur les lignes ID20 et ID10A et au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL.

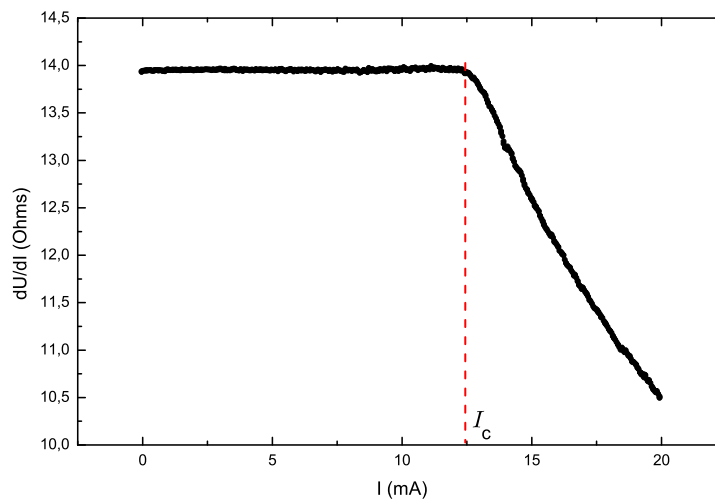


FIGURE 5.6 – Variation de  $\frac{dV}{dI}$  en fonction du courant appliqué dans un échantillon de NbSe<sub>3</sub>. La valeur de la résistance différentielle chute à partir du courant critique (environ 12,5 mA ici).

Tout d’abord le montage en lui-même est lourd, nécessitant l’utilisation d’un environnement échantillon chargé. En effet, un cryostat doit être installé sur le diffractomètre. À l’ESRF, un cryostat orange a été utilisé, impliquant des remplissages en fluides cryogéniques très réguliers. De plus, c’est un cryostat volumineux qui réduit les degrés de libertés de rotation de l’échantillon. Par contre, il n’induit aucune vibration, ce qui est primordial pour les expériences de cohérence. À SOLEIL, c’est un cryostat à flux d’hélium continu qui a été utilisé. L’avantage de ce cryostat est de ne pas produire de vibration, de ne pas nécessiter de remplissage devant interrompre les mesures, et de ne pas limiter de manière très importante les rotations de l’échantillon de par sa petite taille. Le remplissage est continu, ce qui induit à nouveau un encombrement important, puisque la bouteille d’hélium doit être connectée en permanence au cryostat, et située par conséquent à proximité du diffractomètre. Par ailleurs, le montage de cohérence implique de placer des fentes très proches de l’échantillon, ce qui réduit encore les mouvements possibles de l’échantillon. Enfin, le montage de courant est également compliqué à mettre en oeuvre : il demande de connecter une source de courant à l’échantillon, avec un montage dédié dans le cryostat.

Mais outre les difficultés expérimentales, certains problèmes complètement liés à ces échantillons en particulier ont été observés. Dans la suite, nous allons voir que des problèmes d’irradiation par le faisceau de rayons X peuvent poser problème, ainsi que les effets mémoire de ces composés.

### Effet d’irradiation

Tout d’abord, l’ODC est une structure ‘fragile’, dans le sens où elle n’est pas insensible à l’irradiation par les rayons X. Ainsi, si le faisceau a une trop forte puissance, les réflexions

associées aux ODC diminuent d'intensité de manière drastique, signe de l'endommagement de l'ordre électronique à l'échelle locale, dans la région sondée par le faisceau. Cela crée un réel défaut d'encrage pour l'ODC, pouvant l'empêcher de glisser. Ce phénomène est particulièrement gênant dans le cas de  $\text{NbSe}_3$ , qui est éclairé dans toute sa section par le faisceau, et la présence d'un défaut lié à l'irradiation par le faisceau X empêche l'ODC de glisser dans tout l'échantillon. La figure 5.7 illustre ce phénomène dans le bronze bleu, sur la réflexion associée à l'ODC  $(6, 0, 252, 3, 5)$ .

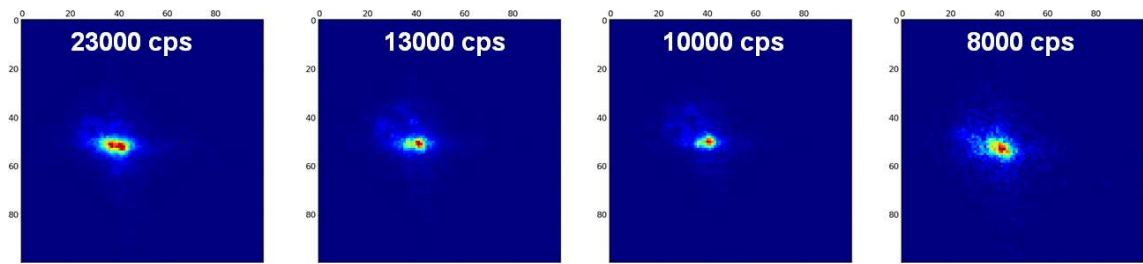


FIGURE 5.7 – Images de la réflexion associée à l'ODC, mesurée avec une caméra CCD à intervalles réguliers. Les intensités intégrées sur la caméra sont données en nombre de photons.

Le faisceau utilisé a une taille de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , et chaque image résulte d'une somme de 100 images de 1 s. Les quatre images ont été prises les unes après les autres. On peut voir la décroissance rapide de l'intensité intégrée sur ces différentes images, liée à l'irradiation par le faisceau X. L'irradiation par le faisceau n'a rien d'un effet de chauffage : la réflexion satellite ne bouge pas angulairement. De même, la largeur de la réflexion est identique, suggérant que les longueurs de corrélation ne sont pas non plus affectées. Seules les intensités diminuent. Si les domaines ne changent pas de taille, une manière d'expliquer l'irradiation est de considérer que l'amplitude de l'ODC diminue. Dans ce cas, cette intensité perdue sur les satellites devrait être retrouvée à un autre endroit dans l'espace réciproque, peut-être sur les pics de Bragg associés au réseau, dans la mesure où les déplacements atomiques seraient moins grands.

Quelle que soit l'origine de ce phénomène, des manières de s'en affranchir doivent être trouvées. Une première manière de supprimer la diminution d'intensité des réflexions satellites est de réduire l'intensité du faisceau incident, en insérant des atténuateurs. Cela permet de stabiliser l'intensité des réflexions associées à l'ODC. L'intensité de la réflexion mesurée sur la figure 5.7 a pu être stabilisée en insérant un filtre d'aluminium de  $50 \mu\text{m}$ .

Une autre manière de palier les problèmes d'irradiation est d'utiliser du gaz d'échange. Mais une bonne maîtrise de la pression de gaz d'échange est indispensable. En effet, si la pression est trop importante, le gaz d'échange ne remplit pas sa fonction. Dans ce cas, l'écoulement de gaz d'échange sur l'échantillon doit être turbulent, et ne permet pas d'évacuer la chaleur créée par le faisceau. Une pression de 3 mbar de gaz d'échange permet de stabiliser l'intensité de la réflexion associée à l'ODC.

Généralement, on utilise à la fois des filtres pour atténuer l'intensité du faisceau incident, et du gaz d'échange pour assurer un bon refroidissement de l'échantillon et le rendre moins

sensible à l'irradiation.

### Effets mémoire

Une deuxième particularité de ces composés est qu'ils présentent des effets 'mémoire', dont l'existence est interprétée comme liée aux défauts [123, 124]. Lorsque du courant a été appliqué et a mis en mouvement l'ODC, l'état vierge n'est jamais retrouvé en arrêtant le courant. Pour retrouver un état vierge, il est nécessaire de réchauffer l'échantillon au-dessus de la température critique de transition de Peierls, et de reformer l'ODC en repassant la transition. Malgré tout, il s'est parfois avéré que l'état vierge n'était pas retrouvé en suivant cette procédure. Dans NbSe<sub>3</sub>, une autre méthode ne nécessitant pas de changer la température est également utilisée pour retrouver un état vierge. Il s'agit de faire passer un courant alternatif d'environ 40 Hz et 20 V pic-à-pic, modulé par une enveloppe de plus grande période ( $\sim 20$  s). Cette méthode est appelée 'dépolariation' [71].

## 5.2 Défauts et déformations de l'ODC en régime statique et sous courant

Les composés à ODC sont particuliers dans la mesure où deux réseaux de paramètres de maille incommensurables sont superposés : un réseau atomique, et un réseau électronique. Bien que ces deux modulations soient étroitement couplés, puisque c'est une déformation de la structure atomique qui conduit à l'état ODC, des comportements indépendants peuvent se produire. Nous allons voir que des défauts statiques peuvent se trouver sur l'ODC mais pas sur le réseau, et que lorsque du courant est appliqué, l'ODC subit des déformations qui lui sont propres.

Les expériences présentées dans les paragraphes 5.2.1 et 5.2.2 ont été réalisées sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. Les conditions de cohérence ont été obtenues en utilisant un faisceau de 7 keV, focalisé sagitalement et tangentiellement, de telle sorte que le faisceau focalisé au niveau de l'échantillon mesure 100  $\mu\text{m}$  verticalement par 500  $\mu\text{m}$  horizontalement. Les fentes source ont été utilisées avec une ouverture de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , et placées 13 m avant les fentes de cohérence fermées à  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . La caméra CCD Andor Technology ayant des pixels de 13  $\mu\text{m}$  a été placée à 2,2 m des fentes de cohérence, et l'échantillon à 10 cm de ces mêmes fentes. Dans ces conditions, la résolution atteinte par notre détecteur est de  $\Delta q = 2,1 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$  dans la direction longitudinale. Par ailleurs, la longueur de cohérence transverse est de  $\xi_T = 5,75 \mu\text{m}$  et la longueur de cohérence longitudinale de 0,88  $\mu\text{m}$ , avec un degré de cohérence total de 45%, ce qui est particulièrement élevé par rapport aux expériences habituelles de diffraction cohérente des rayons X, pour lesquels ce degré de cohérence est plutôt de l'ordre de 15%.

### 5.2.1 Des défauts de la structure électronique

En régime statique, la présence d'une dislocation de la modulation ODC qui n'était pas présente sur le réseau hôte a été reportée suite à des expériences de diffraction cohérente des rayons X dans [119]. Cette dislocation a pour effet de faire apparaître un dédoublement

de la réflexion associée à l'ODC, mais pas de la réflexion de Bragg du réseau hôte (voir figure 5.8).

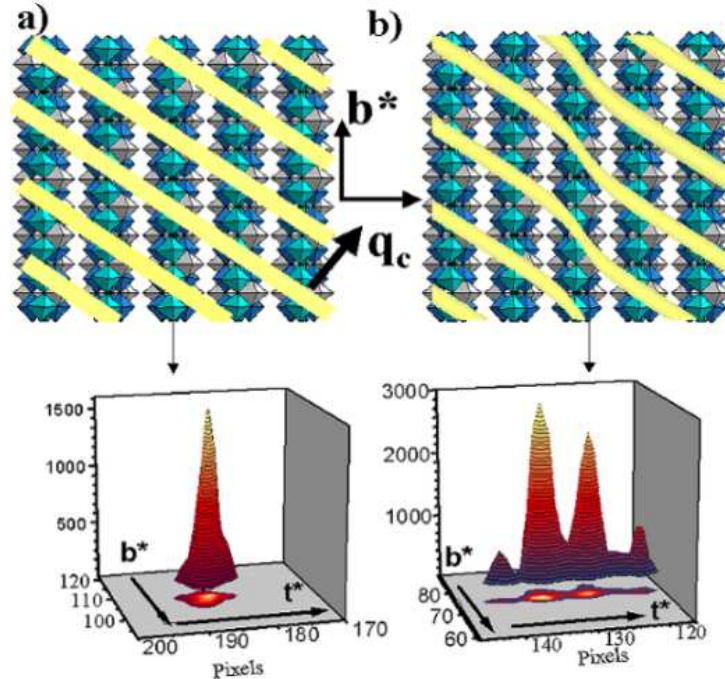


FIGURE 5.8 – Pic associé à l'ODC mesuré par diffraction cohérente. Les franges orthogonales à  $\vec{b}^*$  sont bien reproduites par la présence d'une dislocation mixte de vecteur de Burgers colinéaire à  $\vec{b}^*$  sur l'ODC.

Ces mesures sont bien interprétées par la présence d'un dislocation mixte de l'ODC, en prenant les constantes de force réelles de l'ODC. Comme expliqué dans le chapitre 2, le saut de phase de  $\pi$  associé à la présence de la dislocation induit une interférence destructrice pour le vecteur d'onde de la modulation ODC, faisant apparaître un dédoublement de cette réflexion. Par ailleurs, du fait de l'anisotropie des constantes de force de l'ODC, le dédoublement apparaît suivant une direction perpendiculaire à celle des chaînes.

Nous avons mesuré dans une expérience plus récente la présence d'une dislocation faisant apparaître un dédoublement dans la direction des chaînes, pour un courant  $I = 25$  mA. Sur la figure 5.9, la réflexion associée à l'ODC a été prise en deux positions de l'échantillon.

Dans le premier cas, un pic unique est observé, alors que dans le second un dédoublement apparaît suivant  $\vec{b}^*$ . Chacun des deux pics dédoublé a la même largeur que le pic unique de la première image, et le minimum d'intensité est trouvé à la position où la réflexion unique est maximale. Ceci est la signature de la présence d'un défaut de phase de  $\pi$ . Pourtant, le rapport d'anisotropie du bronze bleu devrait imposer un dédoublement dans la direction perpendiculaire à  $\vec{b}^*$ . Cela nous laisse présumer que l'ODC est fortement accrochée en cette position à un défaut structural. Le fait qu'un courant très important de 25 mA ne suffise pas à décrocher l'ODC de ce défaut va également dans le sens de la présence d'un défaut

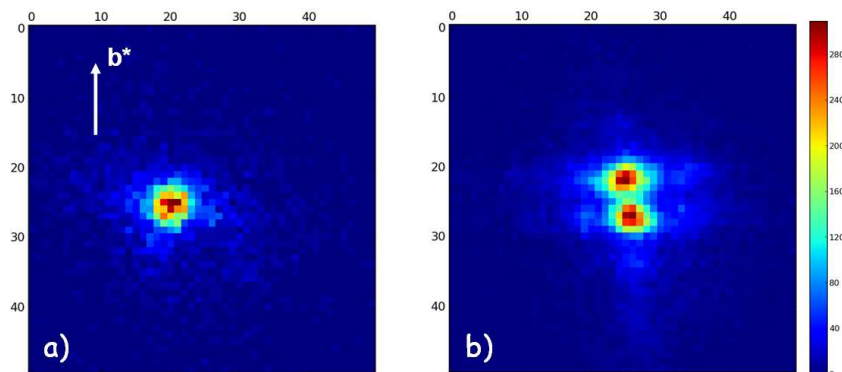


FIGURE 5.9 – Réflexion  $(6, \overline{0}, \overline{252}, \overline{3}, \overline{5})$  associé à l'ODC mesuré par diffraction cohérente en deux positions de l'échantillon (échelle linéaire). a) Pic mesuré en une région parfaitement ordonnée ; b) Un dédoublement apparaît suivant la direction  $b^*$ , et est en accord avec la présence d'une dislocation.

structural influençant fortement l'ODC, et la forçant à se placer dans une configuration qui lui coûte énormément d'énergie de déformation.

### 5.2.2 Évolution des défauts en fonction du courant

Nous avons vu précédemment que lorsqu'un courant circule dans un composé à ODC, celui se met à glisser au-dessus d'un courant critique  $I_c$  de dépiégeage par les impuretés. La vision consistant à dire que pour des courants inférieurs à  $I_c$ , l'ODC est statique et qu'au-dessus de  $I_c$  l'ODC glisse dans son ensemble est simpliste. En réalité, l'ODC subit des phases de déformations dès qu'un courant est appliqué. Certes l'ODC est piégée localement sur des potentiels d'encrage d'impuretés, mais dans les autres zones, elle est libre de se déplacer sous l'influence du courant. Ainsi, une vision plus correcte de l'ODC à faibles courants, est de considérer des fronts d'onde non pas plans, mais déformés, et encrés en certains points sur des impuretés [125]. Selon la valeur du potentiel d'encrage des impuretés, l'ODC sera dépiégée à un courant plus ou moins important. La détermination du courant critique résulte alors d'un effet macroscopique de dépiégeage, pour lequel la majorité des potentiels d'accrochage est dépassée. La phase de déformation de l'ODC en-dessous de  $I_c$  est appelée 'creep' [126]. Pour des courants supérieurs à  $I_c$  en revanche, l'ODC est capable de glisser d'un bloc, retrouvant ainsi des fronts d'onde plans, et peu déformés.

Ces différentes phases sont visibles dans les expériences de diffraction cohérente, sur la réflexion associée à l'ODC. Des expériences menées sur la ligne CRISTAL de SOLEIL à 7,1 keV à 70 K nous ont permis de les mettre en évidence, dans un échantillon présentant un courant critique  $I_c \sim 2$  mA. Sur la figure 5.8, des images prises sur la réflexion associée à l'ODC sont présentées pour des courants variant de 0 mA à 2 mA.

Sur ces images, un décalage de l'angle de Bragg de  $\Delta\theta = -0.005^\circ$  permet de mieux mettre en évidence le phénomène. En effet, dans ces conditions, le speckle de la réflexion est plus visible qu'à la valeur maximale de la réflexion, dont l'intensité varie plus nettement que la granularité. Lorsqu'aucun courant n'est appliqué, la réflexion est un pic unique et



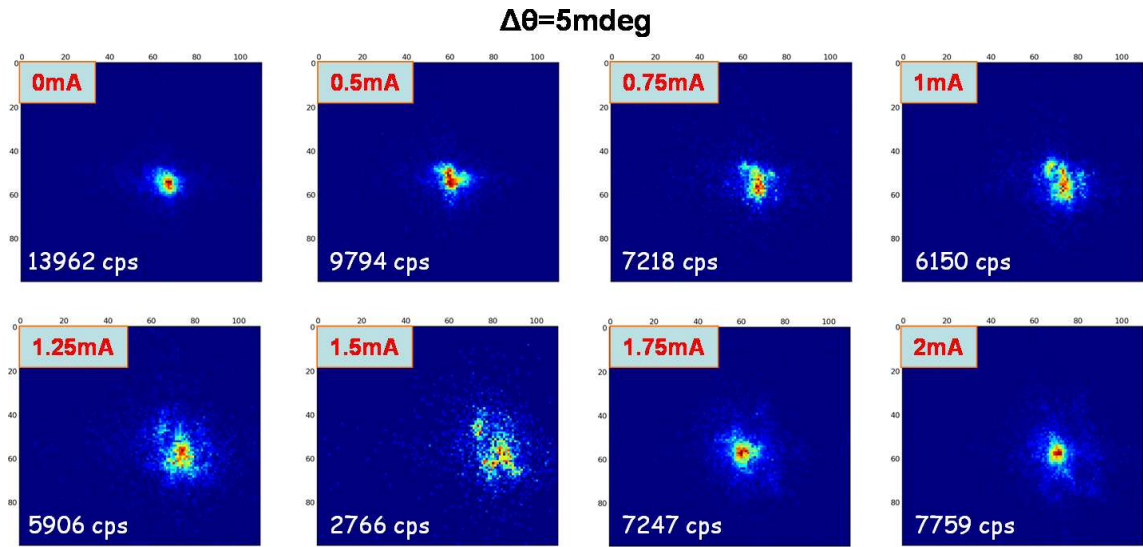


FIGURE 5.10 – Images de la réflexion associée à l'ODC, décalée en  $\theta$  de  $\Delta\theta = -0.005^\circ$ , lors d'une montée en courant (échelle linéaire). L'intensité intégrée sur chaque image est donnée en nombre de photons.

fin, attestant d'un ordre parfait dans la région sondée par le faisceau de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Dès qu'un courant de  $500 \mu\text{A}$  est appliqué, la réflexion s'élargit de manière notable. Cet effet se poursuit et se renforce pour des courants allant jusqu'à  $1,5 \text{ mA}$ . Pour cette valeur de courant, la réflexion est très large, dans toutes les directions, et présente du speckle. Pourtant, en continuant d'augmenter le courant, à  $1,75 \text{ mA}$ , le pic s'affine, pour redevenir tel qu'à  $0 \text{ mA}$  pour un courant de  $2 \text{ mA}$ . La variation d'intensité intégrée sur ces différentes images montre également une baisse d'intensité globale dans le régime où apparaissent les speckles, puis à nouveau un gain d'intensité lorsque la réflexion se réaffine.

Notre interprétation de ces observations est que lorsque la réflexion est large et contient du speckle, l'ODC est dans le régime de creep, pour lequel elle est ancrée sur certains potentiels. Dans ce cas, les longueurs de corrélation de l'ODC sont plus courtes et induisent un élargissement des réflexions. En revanche, lorsque le courant appliqué correspond à un potentiel plus grand que toutes les impuretés présentes, l'ODC est libre de se déplacer d'un bloc, et recouvre son ordre de phase. Ainsi, les longueurs de corrélation redeviennent importantes, et la réflexion a la même largeur que dans le cas statique.

Dans d'autres régions, des potentiels nécessitant une plus grande valeur de courant pour permettre à l'ODC d'être dépiégée ont été mis en évidence. La figure 5.11 illustre une telle situation.

Ces images sont cette fois prises au maximum de la rocking curve de la réflexion associée à l'ODC. La première image, prise alors qu'un courant de  $5 \text{ mA}$  traverse l'échantillon, montre que l'ODC ne glisse pas dans la région sondée. En effet, une image de speckle statique est mesurée. Tout effet dynamique moyennerait les différentes contributions et l'image ne serait constituée que d'un seul pic plus large. Lorsque le courant est augmenté,

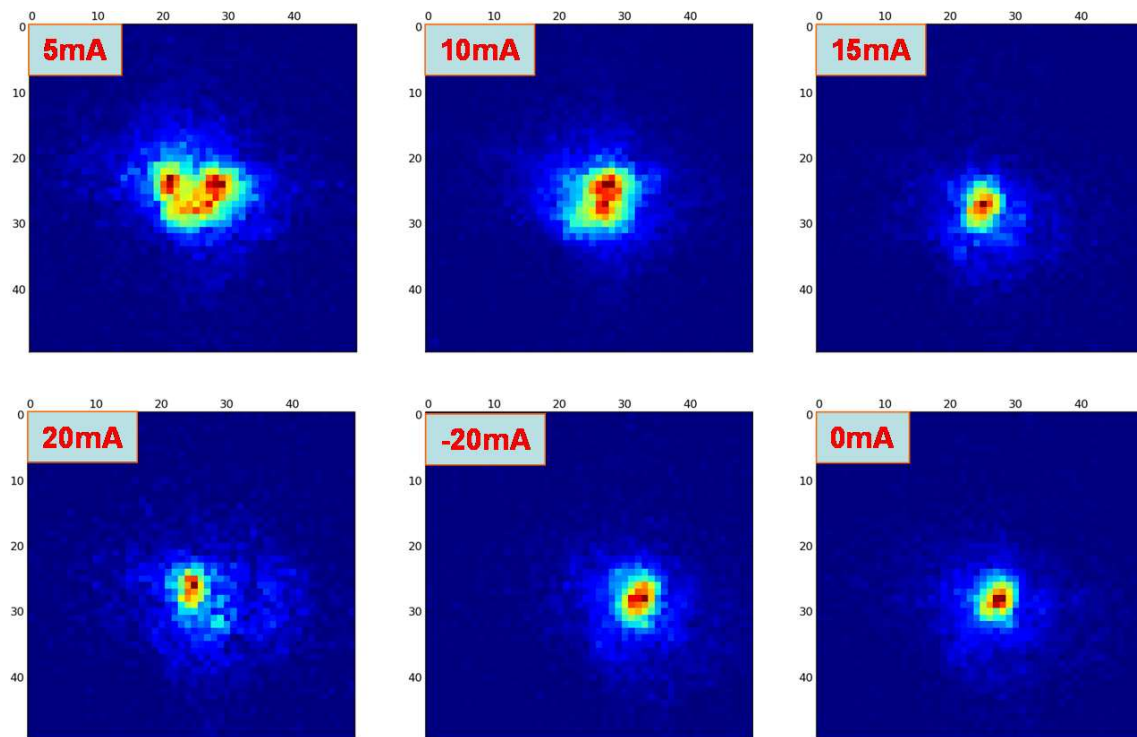


FIGURE 5.11 – Images sur le maximum du pic ODC, prises à différent courant au-dessus de  $I_c$  (échelle linéaire).

à une valeur de 10 mA, l'image observée a évolué, mais est toujours composée de deux réflexions. À nouveau, cela signifie que l'ODC est toujours piégée sur une ou plusieurs impuretés, mais qu'elle a changé de configuration. Elle a soit été libérée d'une ou plusieurs impuretés qui la piégeaient à 5 mA, soit les fronts d'onde se sont encore plus déformés donnant lieu à une image différente en diffraction cohérente. Lorsque le courant imposé est de 15 mA, cette fois, un seul pic est visible. Cela signifie que l'ODC a été libérée de tous ses potentiels d'accrochage, et qu'elle est libre de se déplacer d'un bloc dans la région sondée. Cette tendance est confirmée en augmentant le courant à 20 mA, et en le basculant dans le sens inverse en imposant un courant de -20 mA : le profil de diffraction est alors toujours composé d'un seul pic. Enfin, en coupant le courant, l'ODC est gelée dans un état de grande longueur de corrélation, et l'image observée est inchangée.

Les images des figures 5.10 et 5.11 montrent donc que l'ODC subit des régimes de déformations en-dessous de la valeur de courant critique macroscopique, et que dans certaines régions, le courant critique local peut être bien plus important que  $I_c$ , d'un facteur presque 10. Cela illustre la complexité des déformations que peut subir l'ODC lors de sa mise en mouvement.

Cependant, un autre phénomène apparaît lorsqu'un courant est appliqué, et a été mis en évidence à plusieurs reprises dans les expériences de diffraction cohérente que nous avons menées. Les prochains paragraphes sont consacrés à ce nouvel effet, et une description des

observations, ainsi que des modèles théoriques seront exposés.

### 5.3 Un ordre à longue distance engendré par le glissement

Des expériences menées récemment ont permis de mettre en évidence une modulation de très grande période de l'ODC sous courant [127], de l'ordre du micron. Cela a été possible grâce à la haute résolution que permettent d'atteindre les montages de diffraction cohérente des rayons X. Ces expériences ont été réalisées sur la ligne ID01 de l'ESRF, à une énergie de 7,5 keV, et un faisceau de taille  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  au niveau de l'échantillon. Un degré de cohérence de l'ordre de 10% a été atteint avec le montage réalisé, ainsi qu'une résolution  $\delta q = 0,7 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  dans la direction longitudinale (suivant  $b^*$ ). Les réflexions  $(6, 0, \bar{4})$  et  $(6, 0, \overline{252}, \bar{3}, \bar{5})$  ont été mesurées grâce à un détecteur 2D Princeton ayant des pixels de  $22 \mu\text{m}$ . Le plan de diffraction étant horizontal pour la réflexion de Bragg, et incliné de  $3^\circ$  par rapport à l'horizontale pour le satellite associé à l'ODC, la direction verticale de la caméra correspond à la direction  $b^*$  et la direction horizontale fait un angle de  $\theta = 19,3^\circ$  avec la direction  $2a^* - c^*$ . Cette dernière est appelée  $t^*$  par la suite. Les volumes en 3D associées aux deux réflexions sont représentés sur la figure 5.15, pour deux valeurs de courant :  $I = 0$  mA et  $I = 16I_C$ , avec  $I_C = 1,2$  mA dans cet échantillon.

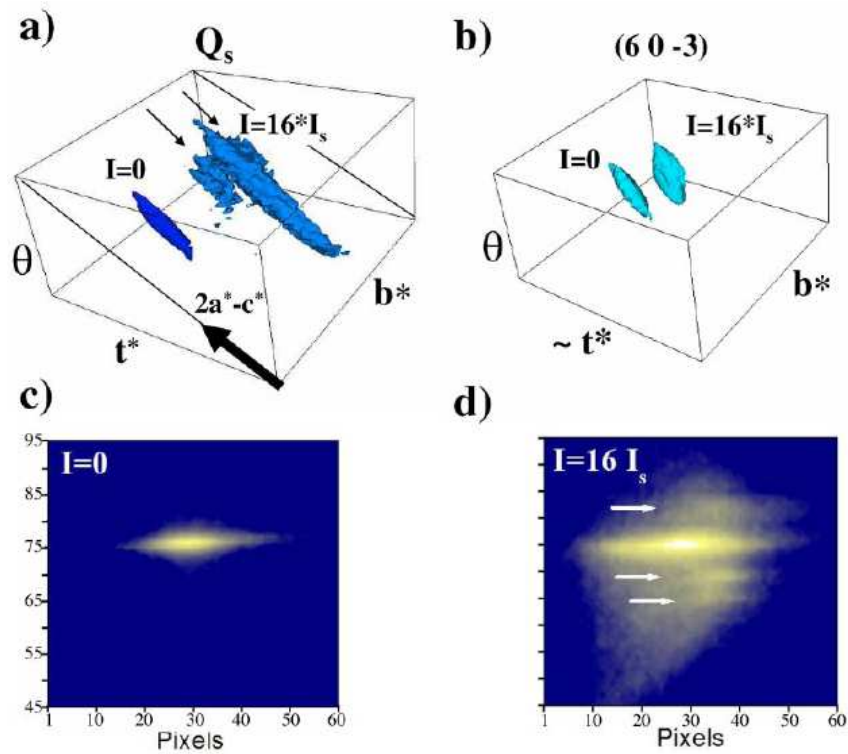


FIGURE 5.12 – Représentation isosurfacique du satellite  $(6, 0, \overline{252}, \bar{3}, \bar{5})$  associé à l'ODC et du Bragg  $(6, 0, \bar{3})$ , soumis à des courants  $I = 0$  mA et  $I = 16I_c$ .

Cette figure montre tout d'abord que la réflexion  $(6, 0, \bar{3})$  associée au réseau hôte est

insensible au passage du courant : elle reste identique que le courant soit nul ou non, dans la limite de la résolution de cette expérience. Par contre, la réflexion associée à l'ODC subit des changements importants. Les profils de la réflexion  $(6, \overline{0,252}, \overline{3,5})$  dans les directions longitudinale (suivant  $\vec{b}^*$ ) et transverse (suivant  $2\vec{a}^* - \vec{c}^*$ ) sont représentées de manière plus détaillée sur la figure 5.13 pour des courants de  $I = 0$  mA,  $I = 12I_c$  et  $I = 16I_c$ .

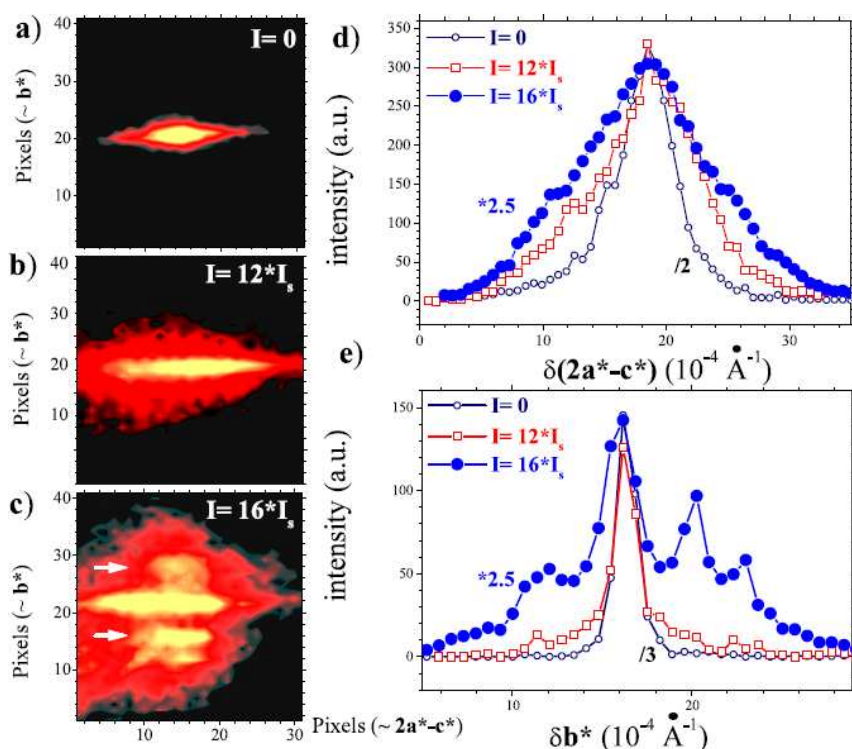


FIGURE 5.13 – Largeurs longitudinale et transverse du satellite  $(6, \overline{0,252}, \overline{3,5})$  pour des courants  $I = 0$  mA,  $I = 12I_c$  et  $I = 16I_c$ .

Dans la direction transverse  $2\vec{a}^* - \vec{c}^*$ , un élargissement de la réflexion apparaît sous courant. Cela correspond à une diminution de la longueur de corrélation dans cette direction, qui passe de  $\xi_t = 1,5 \mu\text{m}$  dans le cas statique, à  $\xi_t = 0,4 \mu\text{m}$  pour un courant  $I = 16I_c$ . Cette diminution de la longueur de corrélation transverse a été observée à plusieurs reprises dans des expériences précédentes [63].

L'effet le plus marquant apparaît dans la direction longitudinale  $\vec{b}^*$ . À courant nul, le pic est fin, et correspond à la taille du faisceau. Cela signifie que le domaine sondé est plus grand que  $10 \mu\text{m}$  dans la direction des chaînes. En appliquant de forts courants, le profil de la réflexion suivant  $\vec{b}^*$  est modifiée. Pour un courant  $I = 12I_c$ , un élargissement est observé au niveau du pied de la réflexion. En augmentant encore le courant, à une valeur  $I = 16I_c$ , le profil change radicalement : des pics régulièrement espacés apparaissent autour du satellite associé à l'ODC. Les mesures en 3D présentées sur la figure 5.12 montrent que ces pics n'apparaissent que suivant  $\vec{b}^*$ , et n'ont pas de composante transverse. Par la suite, ces nouveaux pics sont appelés 'satellites secondaires'. Ils ont une largeur légèrement plus

grande que le satellite d'ODC mesuré à courant nul. Par ailleurs, ils apparaissent à une position  $\delta q \sim 4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . Cela correspond à une nouvelle périodicité micrométrique :  $\xi = 2\pi/\delta q \sim 1,5 \text{ \mu m}$ . Par ailleurs, les satellites secondaires apparaissant de part et d'autre de la réflexion satellite associée à l'ODC ne sont pas de même intensité. Nous verrons que cette asymétrie joue un rôle pour la détermination du modèle à utiliser.

Cette expérience a été répétée sur la ligne ID20 de l'ESRF, avec le même échantillon. Le montage était identique, et permettait d'atteindre une résolution comparable. Cette étude a été faite de manière plus détaillée, avec plus de pas en courant. La taille du faisceau de  $10 \text{ \mu m}$  au niveau de l'échantillon, combinée à l'utilisation de fentes source ouvertes à  $200 \text{ \mu m}$  a permis d'atteindre un degré de cohérence  $\beta = 18\%$ , et une longueur de cohérence transverse de  $4 \text{ \mu m}$ .

La figure 5.14 montre l'évolution du satellite  $2k_F$  avec le courant, dans le plan de coupe de la caméra CCD  $(\vec{b}^*, \vec{t}^*)$ .

La figure 5.15 est une représentation en 3D de la réflexion  $(6, \overline{0.252}, \overline{3.5})$  pour des valeurs de courant  $I = 0 \text{ mA}$  et  $I = 19 \text{ mA}$ .

Comme dans l'expérience précédente, l'apparition de satellites secondaires suivant  $\vec{b}^*$  a également été observée. Par ailleurs, l'asymétrie entre les pics apparaissant de part et d'autre de  $2k_F$  est toujours présente. Des profils dans la direction longitudinale  $\vec{b}^*$  ont été obtenus par projection de volumes en 3D mesurés à plusieurs valeurs de courant. La figure 5.16 montre ces profils pour les différents courants imposés durant cette expérience.

On peut voir que contrairement aux données de la figure 5.13, les satellites secondaires apparaissent dès 1mA, c'est-à-dire pour des valeurs de courant inférieures à la valeur du champ seuil macroscopique  $I_c = 1,2 \text{ mA}$ . Cela signifie que le phénomène dépend de la région de l'échantillon. À certaines positions, un courant très fort doit être appliqué pour voir les satellites secondaires alors qu'à d'autres, un courant plus faible suffit. L'effet paraît donc complètement lié au glissement, qui suivant les potentiels d'accrochage locaux, est possible à plus ou moins fort courant. Cette nouvelle périodicité de grande longueur d'onde doit donc être reliée au glissement. Un autre effet très impressionnant est la chute brutale d'intensité de la réflexion en  $2k_F$  dès que du courant est appliqué à l'échantillon. Entre  $I = 0 \text{ mA}$  et  $I = 15 \text{ mA}$ , un facteur 8 est perdu en intensité. En outre, la position de la réflexion  $2k_F$  ne varie presque pas. Un décalage de 1 pixel sur la caméra CCD est observé, ce qui peut être expliqué par les possibles fluctuations du faisceau entre les deux mesures, puisque les deux acquisitions ont été réalisées à plusieurs heures d'intervalles. Par ailleurs, il est intéressant de suivre l'évolution de la position des satellites secondaires par rapport à la position de la réflexion  $2k_F$ . La figure 5.17 illustre l'évolution de cette position relative  $\delta q$  en fonction de la valeur du courant circulant dans l'échantillon.

$\delta q_1$  et  $\delta q_2$  correspondent respectivement aux satellites secondaires apparaissant à droite et à gauche de la position  $2k_F$ . Dès qu'un courant est appliqué, les satellites apparaissent très près de la position  $2k_F$ . Au fur et à mesure que le courant est augmenté, ils s'éloignent continument de cette position, jusqu'à arriver à une position stable. Il est intéressant de remarquer que les satellites de part et d'autre de la position  $2k_F$  s'éloignent de la même manière de cette position. Ainsi, on peut tracer la valeur de la périodicité correspondante  $\xi = \frac{2\pi}{|\delta q|}$  en prenant  $\delta q_1$  et  $\delta q_2$ . La figure 5.17 montre la variation de  $\xi$  avec le courant. La loi est bien reproduite par une fonction du type  $\xi = \xi_0 (1 - e^{-0.86 \times I})^{-1}$ , représentée en



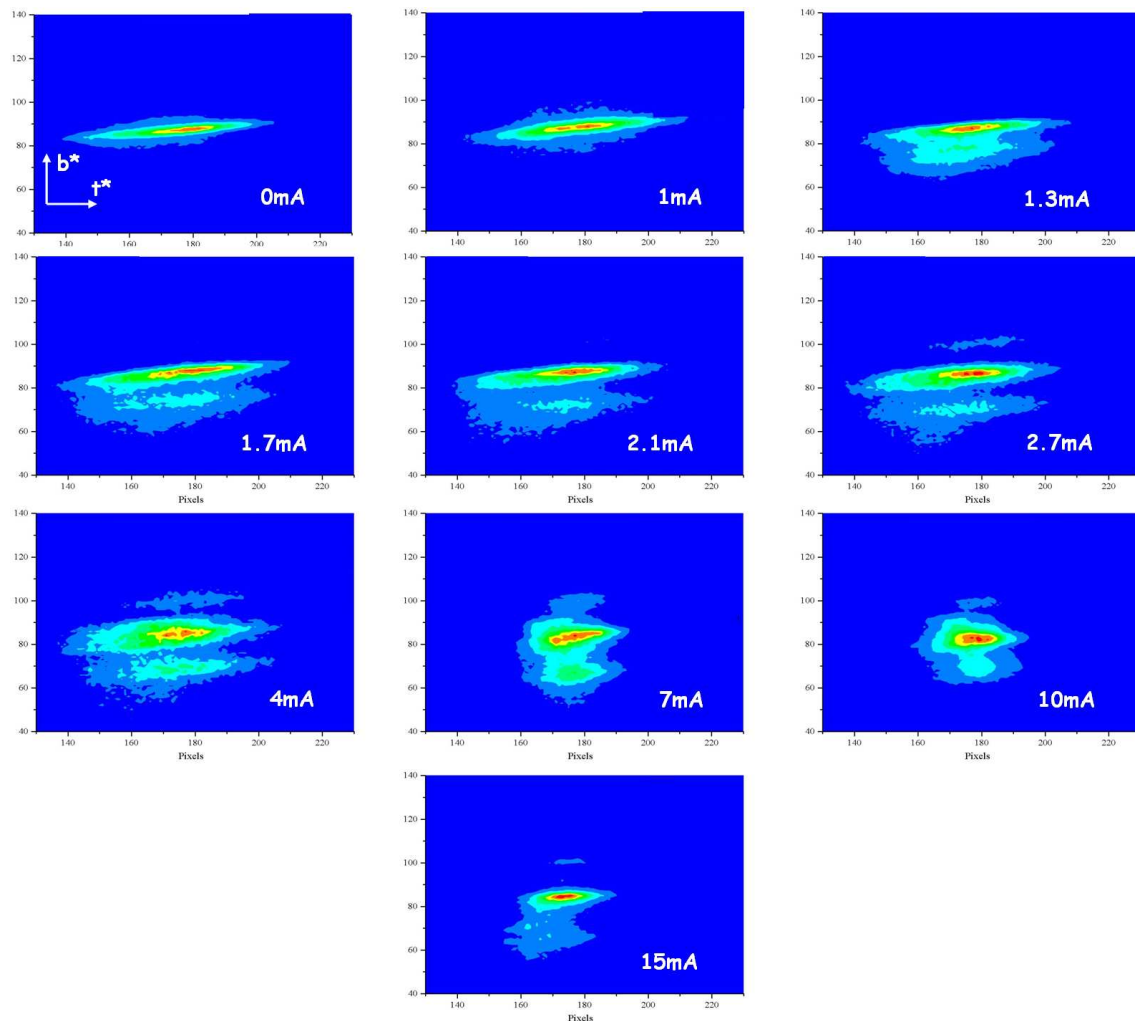


FIGURE 5.14 – Images du satellites obtenues dans le plan de coupe de la caméra CCD ( $b^*$ ,  $t^*$ ) à différents courants.

pointillés rouges sur la figure 5.17, comme guide visuel.

Lors d'une expérience réalisée avec un échantillon différent sur la ligne ID10A de l'ESRF, les satellites secondaires ont également été observés, au-dessus de la valeur seuil de glissement  $I_c = 0.4$  mA (figure 5.18).

Par ailleurs, lors de la montée en courant, les satellites secondaires ont montré le même comportement en se déplaçant de la position  $2k_F$  de la même manière qu'illustré sur la figure 5.17. Ce comportement n'est donc pas spécifique à un échantillon de bronze bleu en particulier.

Cela dit, dans d'autres expériences, le phénomène s'est avéré moins net. Pour ces dernières, le montage expérimental a été mis en cause dans la mesure où le gaz d'échange n'avait pu être utilisé. Il semblerait que cette différence suffise à masquer l'apparition des

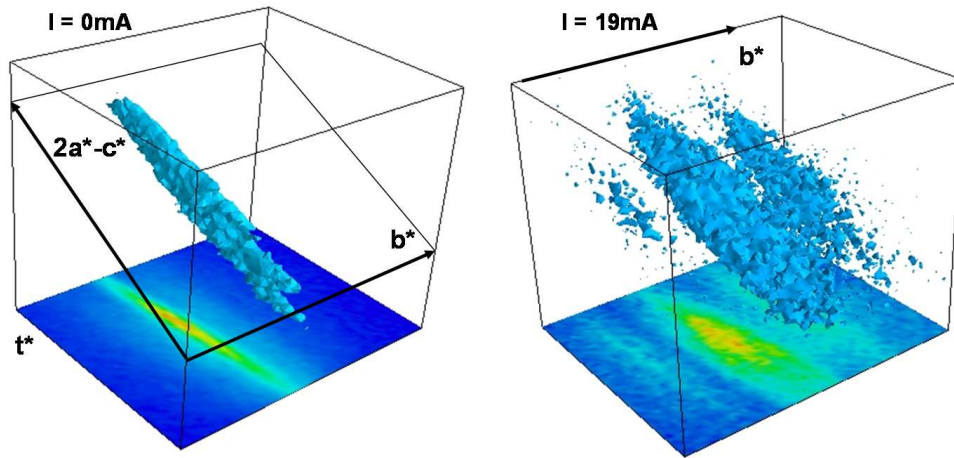


FIGURE 5.15 – Représentation isosurfique du satellite  $(6, \overline{0.252}, \overline{3.5})$  associé à l'ODC en 3D, soumis à des courants  $I = 0mA$  et  $I = 19mA$ .

satellites secondaires.

## 5.4 À la recherche d'un modèle ... phase ou/et amplitude ?

Pour expliquer l'apparition des satellites secondaires, et leur évolution avec le courant, plusieurs modèles sont envisageables. Pour être pertinent, ce modèle doit reproduire les principales caractéristiques observées : 1) La diminution brutale d'intensité quand un courant est appliqué ; 2) le fait que le satellite en  $2k_F$  ne bouge pas dans la limite de notre résolution et des éventuelles fluctuations de faisceau ; 3) l'écartement progressif des satellites secondaires de la position  $2k_F$  ; 4) l'asymétrie d'intensité observée entre les satellites situés à gauche et à droite de  $2k_F$ .

Pour choisir un modèle adapté, il est intéressant de mentionner ici que nos mesures ne permettent pas de dire si ce phénomène est statique ou dynamique. Bien que le faisceau utilisé était cohérent, aucun speckle n'a jamais été observé sur les satellites secondaires. On ne peut donc pas différencier un phénomène dynamique moyenné dans le temps, d'un phénomène statique sans défaut. Par ailleurs, nous allons voir que plusieurs solutions permettent de faire apparaître des périodicités de taille micrométrique, mais qu'aucune ne permet de rendre compte de tous les éléments observés.

La structure sur laquelle nous travaillons étant une ODC, il est possible de bâtir des théories faisant intervenir l'amplitude de la modulation, ou sa phase. Plusieurs modèles de type différents sont proposés dans les paragraphes suivants : dynamique, d'amplitude et de phase.

### 5.4.1 Mode de phason

Ce modèle repose sur la constatation que l'on n'observe pas de speckle sur les satellites secondaires. Par conséquent une origine dynamique ne peut pas être exclue. L'ODC incom-



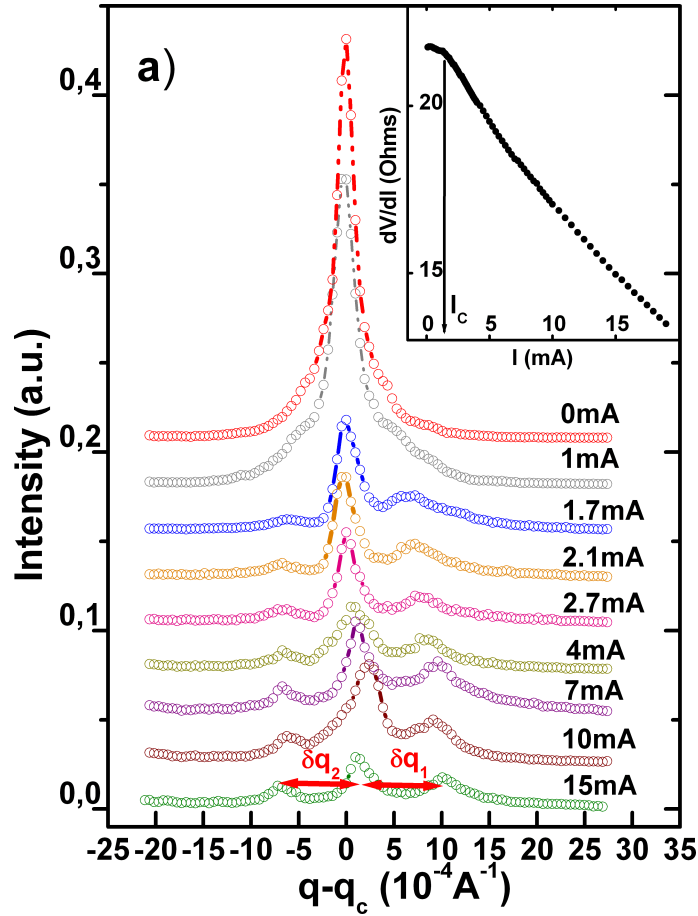


FIGURE 5.16 – Projection suivant  $b^*$  des réflexions associées à l’ODC mesurées en 3D, à différentes valeurs de courant.

mesurable, en glissant sur le réseau hôte, devrait induire un mode mou de phason, dont l’énergie est reliée à la vitesse de glissement de l’ODC. Si les satellites secondaires résultent de l’apparition d’un tel mode mou de phason, le vecteur d’onde est donné par la position de ces satellites par rapport à  $2k_F$ . En prenant  $\delta q \sim 4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ , et en extrapolant la courbe de dispersion du phason obtenue par diffusion de neutrons à 175 K [57], cela correspond à une fréquence de 15 MHz. À 75 K, la fréquence est environ 4 fois plus grande, c’est-à-dire 60 MHz. Cette énergie, inhabituellement basse, pourrait expliquer la forte intensité des satellites secondaires, puisque cette dernière est inversement proportionnelle au carré de la fréquence du phason. Ce phason pourrait être relié à un autre phénomène de basse fréquence qui a été reporté dans les mesures de transport. En effet, dans les échantillons de petite taille, des oscillations de tension de  $12 \text{ kHz} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  ont été observées. Nos échantillons ayant une section typique de  $0.3 \times 0.05 \text{ cm}^2$ , et les courants appliqués étant de l’ordre du mA, cela conduirait dans nos échantillons à une valeur de fréquence de 200 kHz. Cette valeur est de deux ordres de grandeurs plus petite que la valeur de fréquence d’un phason mou de vecteur d’onde  $\delta q$ . Il faut toutefois noter que les fréquences d’oscillations

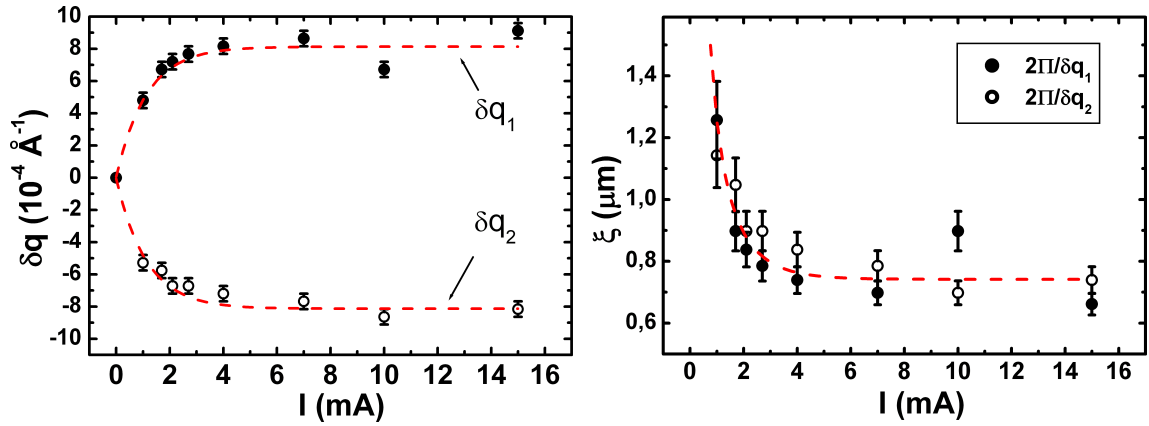


FIGURE 5.17 – Évolution de la position des satellites secondaires apparaissant à gauche et à droite du satellite associé à l'ODC en fonction du courant, et de la périodicité correspondante.

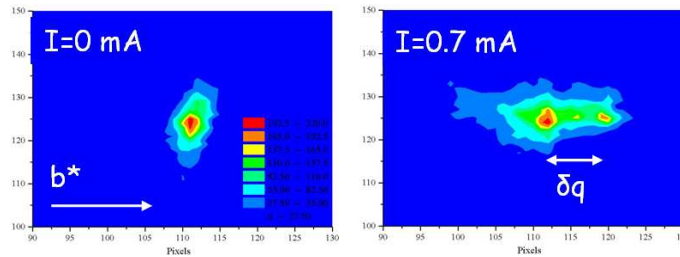


FIGURE 5.18 – Satellite  $2k_F$  mesuré à deux valeurs de courants sur un autre échantillon. Les satellites secondaires sont également visibles au-dessus du champ seuil  $I_c = 0.4 \text{ mA}$ .

de tension doivent être très inhomogènes dans un échantillon de grande taille. Ainsi, une mesure locale de ces oscillations serait nécessaire pour pouvoir comparer de manière plus précise les deux grandeurs.

Malgré tout, une explication purement dynamique ne paraît pas suffisante pour expliquer l'apparition des satellites secondaires. Nous allons étudier dans les paragraphes suivants des modèles d'amplitude et de phase de la modulation ODC.

### 5.4.2 Modèle de bandes - Analogie avec les supraconducteurs de type II

Les échelles de taille entrant en jeu dans la périodicité faisant apparaître les satellites secondaires sont gigantesques. De telles corrélations sur des micromètres sont rares en physique des solides. Il existe un domaine où de telles échelles sont atteintes : il s'agit de l'état mixte des supraconducteurs de type II faisant apparaître un réseau de vortex lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique compris entre les deux valeurs de champ critique :  $H_{c1} < H < H_{c2}$ . Bien que les supraconducteurs et les systèmes à ODC soient très différents, notamment par la dimensionalité des phénomènes physiques qui s'y produisent, une

analogie peut être faite. Les vortex sont des inclusions de métal normal dans le matériau supraconducteur, qui forment un réseau triangulaire, ou carré. En fonction de la valeur de champ magnétique appliqué, la taille des vortex et la périodicité avec laquelle on les trouve varie. Ceci est relié au fait que le flux est quantifié dans chaque vortex, un quantum de flux valant  $\Phi_0 = h/2e$ . Des mesures en STM ont ainsi pu mettre en évidence le changement de structure du réseau de vortex sous champ magnétique [128]. L'analogie consiste à dire ici que le rôle du champ magnétique est joué par le champ électrique, qui à partir d'une certaine valeur, crée des domaines organisés en bandes perpendiculaires au passage du courant, dans lesquelles l'amplitude de l'ODC prend une certaine valeur  $A_1$  sur une bande de taille  $N_1$ ,  $A_2$  sur la suivante de taille  $N_2$ , ce motif se répétant périodiquement. L'augmentation du courant ferait alors varier la taille et la périodicité des bandes, ainsi que l'amplitude de l'ODC dans chaque bande. La figure 5.19 illustre l'analogie qui est faite avec les supraconducteurs pour élaborer le modèle en bandes.

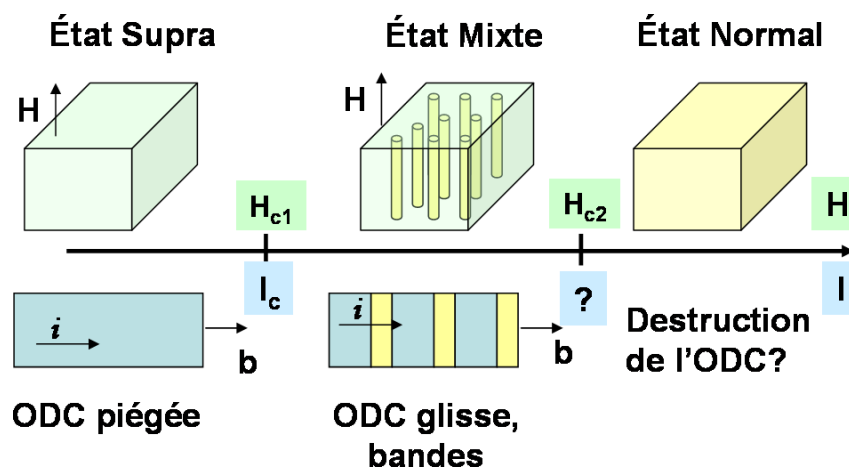


FIGURE 5.19 – Analogie entre l'apparition des vortex dans la phase mixte des supraconducteurs de type II et le modèle de bandes pour l'amplitude de l'ODC.

Sur cette figure, la phase bas champ représente l'état fondamental ODC ou supraconducteur. Puis lorsqu'un champ externe est appliqué, une phase mixte apparaît, avec des inclusions de phase différente dans la phase ordonnée : les vortex pour le supraconducteur, et des bandes dans lesquelles l'amplitude de la modulation change pour l'ODC. Pour les supraconducteurs, au-dessus du deuxième champ critique  $H_{c2}$ , la phase supraconductrice est détruite. Dans le cas des ODC, une trop forte valeur de courant fait apparaître des effets de chauffage. L'effet d'un trop fort courant ne permet pas de dire que l'ODC est détruite, à notre connaissance. Cela dit, nos expériences de diffraction montrent une forte diminution de l'intensité de la réflexion  $2k_F$  avec le courant.

Ce modèle de bandes permet de rendre compte de l'apparition des satellites secondaires autour de la position du satellite ODC. La figure 5.20 correspond au calcul du profil de diffraction attendu dans le modèle de bandes, pour différentes valeurs de rapport d'amplitudes entre les bandes, et plusieurs périodicités.

Sur la figure 5.20a), des bandes successives de même taille ont été construites, en prenant

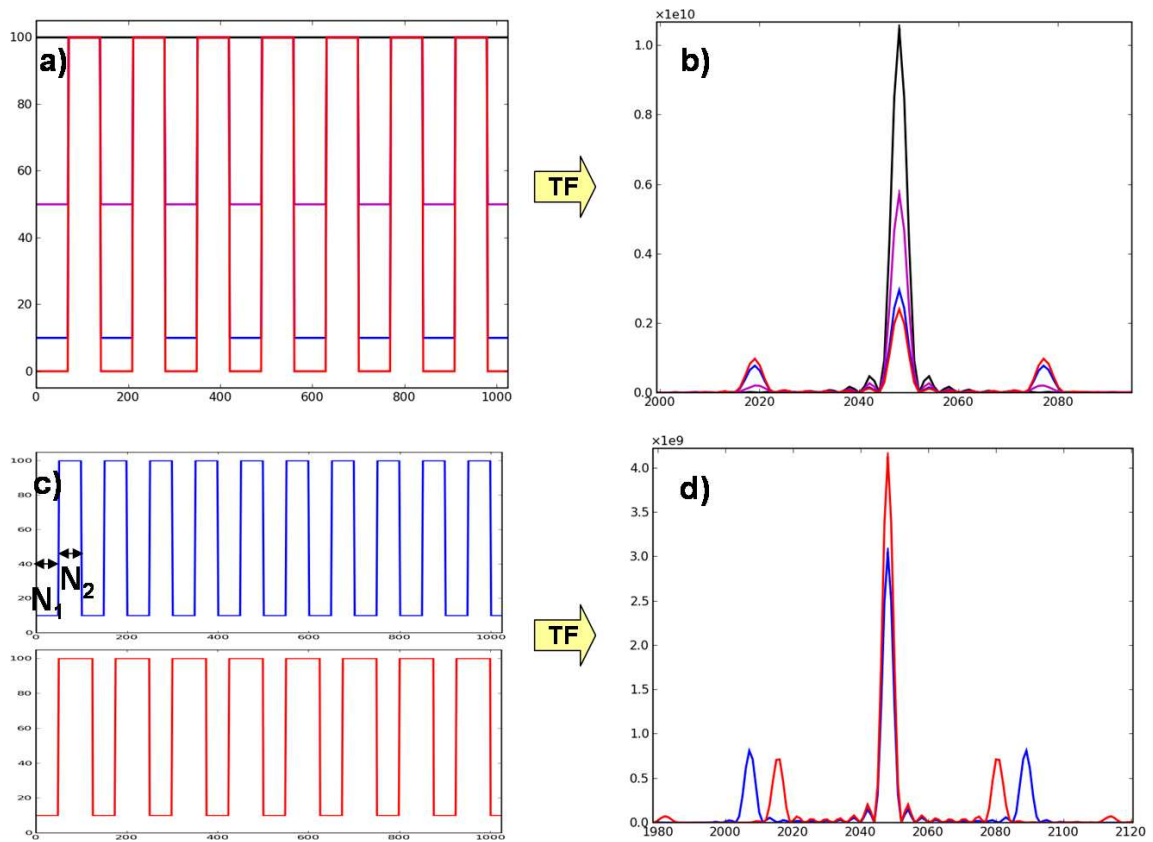


FIGURE 5.20 – Effet de l'amplitude des modulations dans les bandes, sur le profil de diffraction attendu. À gauche : espace réel, avec représentation de l'amplitude. Différents rapports d'amplitude, et différentes périodicités ont été testés. À droite : profils de diffraction correspondants.

différents rapports d'amplitudes entre les bandes. Plus les amplitudes entre bandes sont différentes, plus les satellites secondaires sont intenses relativement à l'intensité du satellite en  $2k_F$ . La limite est atteinte lorsque l'amplitude est rendue nulle sur un des deux types de bande, le rapport d'intensité entre les satellites secondaires et la réflexion  $2k_F$  atteignant un rapport 2,5 environ. Sur la figure 5.20c), deux périodicités différentes sont représentées, avec des rapports d'amplitudes identiques. Dans ce cas, les satellites secondaires sont trouvés à des vecteurs d'onde différents, du fait du changement de périodicité du système, et l'amplitude des satellites secondaires par rapport au satellite en  $2k_F$  est également modifiée. Les satellites secondaires sont plus intenses relativement au pic en  $2k_F$  lorsque les bandes sont de même taille.

Une modification de taille et de période des bandes peut donc être trouvée de manière à rendre compte des mesures présentées sur la figure 5.16. Ce modèle permet donc d'expliquer plusieurs points importants observés : la diminution d'intensité du satellite trouvé en  $2k_F$  lors du glissement, le fait que celui-ci ne bouge pas, et l'écartement des satellites secondaires

par rapport à la position  $2k_F$ . Pourtant, il est impossible de reproduire une quelconque asymétrie avec un modèle d'amplitude, si ce n'est en rajoutant un autre ingrédient. Un effet de désordre rend les intensités asymétriques, introduisant un facteur Debye-Waller sur la distribution d'intensité, en exponentielle décroissante :

$$I'(q) = I(q) \times e^{-Bq^2} \quad (5.1)$$

où  $B$  est une constante que l'on va déterminer d'après l'asymétrie observée, et  $I'(q)$  la distribution d'intensité obtenue après ajout du facteur Debye Waller sur la distribution d'intensité  $I(q)$ . On constate sur la figure 5.16 des asymétries entre les satellites secondaires d'un facteur 3 à 1,7 mA. Le premier satellite se trouvant en  $q_1 = 0,20984 \text{ \AA}^{-1}$  suivant  $b^*$  et le second en  $q_2 = 0,20904 \text{ \AA}^{-1}$ , le facteur  $B$  est alors donné par :

$$e^{-Bq_2^2} = 3e^{-Bq_1^2} \quad \Rightarrow \quad B = \frac{\ln 3}{q_2^2 - q_1^2} \sim 3280 \quad (5.2)$$

Cela signifierait que l'intensité dans cette région de l'espace réciproque serait diminuée d'un facteur environ  $3 \times 10^{62}$ . Toute réflexion serait alors invisible dans les mesures de diffraction.

Un modèle d'amplitude de ce type ne paraît donc pas pouvoir expliquer l'ensemble des éléments observés dans la mesure. Un modèle de phase va maintenant être présenté.

### 5.4.3 Un modèle naturel pour les ODC : le modèle de phase

Les modèles faisant intervenir la phase de l'ODC, et plus particulièrement sa dépendance spatiale, sont très courants dans ces systèmes. Nous allons présenter dans ce paragraphe le modèle des discommensurations, où cette dépendance apparaît clairement. Puis nous montrerons qu'un modèle de type réseau de solitons permet de rendre compte de nos mesures.

Dans un système à ODC, il existe deux interactions en compétition. Tout d'abord le potentiel périodique crée par le réseau cristallin, qui tend à rendre l'ODC commensurable, et l'élasticité de l'ODC qui empêche cette dernière de se déformer, et tend à lui faire conserver sa longueur d'onde, fixée par le remplissage de bande. Suivant le rapport de force de ces interactions, l'ODC va être trouvée soit incommensurable si l'élasticité domine, soit commensurable si le réseau soumet l'ODC à une force suffisante. Dans certains systèmes, lorsque un paramètre tel que la température est modifié, l'ODC va se fixer à des longueurs d'ondes commensurables avec le paramètre de réseau sur une plage de température jusqu'à ce qu'une autre longueur d'onde commensurable soit plus favorable, et dans ce cas l'ODC change de vecteur d'onde. Ainsi, on assiste à toute une série de palier de longueurs d'ondes commensurables, que l'on appelle escaliers du diable [129].

Dans d'autres cas, l'ODC reste incommensurable à toute température, refusant de s'accrocher à une valeur commensurable avec le réseau sous-jacent, celui-ci ne créant pas un couplage suffisant.

Enfin, dans d'autres situations, l'ODC préfère se placer dans une configuration commensurable dans certaines régions de l'échantillon, mais un excès ou un défaut de charge apparaîtrait si elle était parfaite sur tout l'échantillon, puisque le remplissage fixe la valeur

du vecteur d'onde. Elle va alors avoir tendance à créer des défauts de phase chargés, appelés discommensurations, qui vont former un réseau par interaction coulombienne. Dans ce paragraphe, nous allons décrire rapidement le mécanisme de formation d'un réseau de discommensurations, avant d'appliquer une telle structure au cas du bronze bleu, pour tenter d'expliquer l'apparition des satellites secondaires. Puis, nous verrons que la notion de commensurabilité doit être étudiée précisément. Enfin, nous présenterons un modèle de type réseau de solitons, qui permet de bien reproduire nos données expérimentales.

### Les discommensurations

Les réseaux de discommensurations sont introduits pour décrire des transitions de phase commensurable - incommensurable. Suivant le rapport des interactions élastique et de couplage avec le réseau, l'une ou l'autre phase sera plus favorable. Prenons un hamiltonien décrivant une chaîne d'atomes liés par des ressorts, de période moyenne  $a_0$ , soumise à un potentiel périodique de période  $b$ , et d'amplitude  $V$  [130] :

$$H = H_{el} + H_{res} = \sum_n \frac{1}{2b^2} (x_{n+1} - x_n - a_0)^2 + V \left( 1 - \cos \left( \frac{2\pi}{b} x_n \right) \right) \quad (5.3)$$

où  $x_n$  est la position d'un atome de la chaîne élastiquement liée. En réalité, nous n'avons pas affaire à une chaîne d'atomes mais à une ODC soumise au potentiel périodique du réseau, et il est plus pratique de décrire le système en terme de la phase  $\varphi_n$  de l'ODC, reliée à  $x_n$  par :

$$x_n = nb + \frac{b}{2\pi} \varphi_n \quad (5.4)$$

En passant à la limite continue ( $\varphi_{n+1} - \varphi_n = \frac{d\varphi}{dx}$ ), l'hamiltonien 5.3 se réécrit :

$$H = \int \left[ \left( \frac{1}{2} \frac{d\varphi}{dx} - \delta \right)^2 + V (1 - \cos(p\varphi)) \right] dx \quad (5.5)$$

où  $p$  définit le rapport de commensurabilité entrant en jeu, et  $\delta = \frac{2\pi}{b} (a_0 - b)$ . Par exemple, dans le bronze bleu, une valeur commensurable proche de la valeur  $2k_F = 0.748b^*$  est  $3/4b^* = 0.75b^*$ . Dans ce cas,  $p = 4$ , car en translatant l'ODC de trois périodes, on retombe en phase avec le réseau au bout de  $4b$  :  $3\lambda_{ODC} = 4b$ . Dans le cas du bronze bleu, une subtilité existe du fait de la présence d'un centre d'inversion, ce qui se décrit en prenant  $b/2$  comme périodicité du réseau ressentie par l'ODC. On alors  $3\lambda_{ODC} = 8(b/2)$ , ce qui donne  $p = 8$  [52].

La résolution de l'équation obtenue par minimisation de l'énergie représentée par le Hamiltonien de l'équation 5.5 est très compliquée. Pour simplifier le problème, nous calculons  $\frac{dH}{dx} = 0$  en négligeant le terme  $\delta$ . Dans ce cas, l'équation obtenue est celle du pendule, autrement appelée équation de Sine-Gordon :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pV \sin(p\varphi) \quad (5.6)$$

dont une solution est donnée par :

$$\varphi(x) = \frac{4}{p} \tan^{-1} \left[ e^{p\sqrt{V}x} \right] \quad (5.7)$$

qui décrit la présence d'une discommensuration. La figure 5.21a) représente la variation de  $\varphi(x)$  donnée par l'équation 5.7.

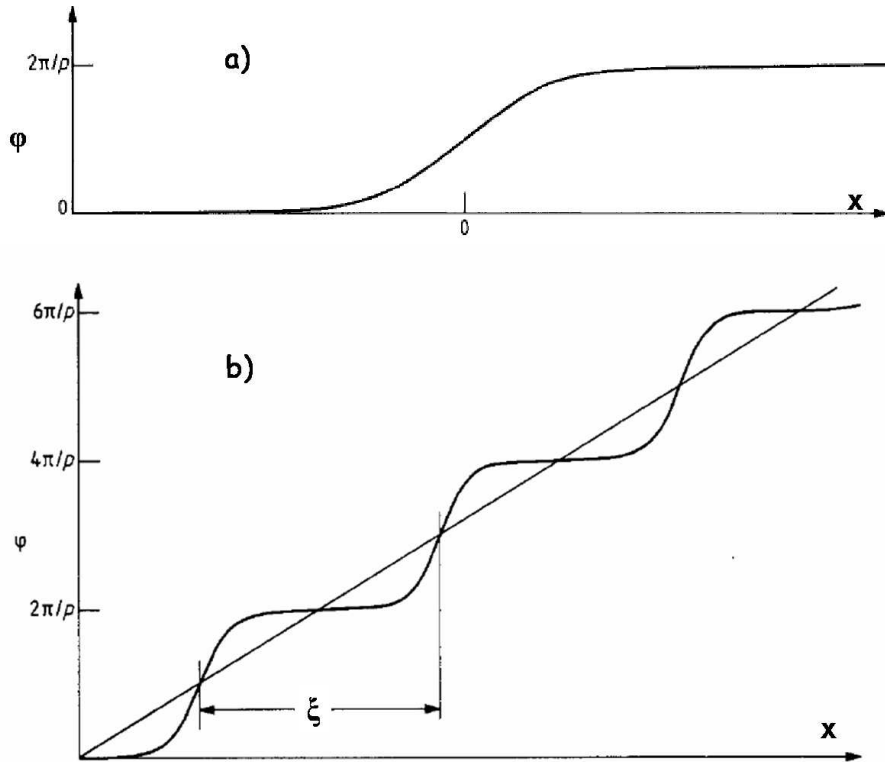


FIGURE 5.21 – a) Représentation d'une discommensuration telle que décrite par l'équation 5.7; b) Représentation d'un réseau de discommensurations de période  $L$ .

Un saut de phase de  $2\pi/p$  sépare deux régions commensurables. La taille d'un tel soliton est donnée par  $l_0 = 1/p\sqrt{V}$ . En réalité, lorsqu'on prend en compte le terme  $\delta$  de l'équation 5.5, plusieurs discommensurations se forment, séparées d'une distance  $\xi$  fixée par le saut de phase et l'écart à la commensurabilité du composé. On obtient un profil de phase en escalier, dont la pente moyenne est fixée par l'écart à la commensurabilité du système (voir figure 5.21b)).

Suivant la taille du saut de phase  $l_0$  par rapport à la période du réseau de discommensurations  $\xi$ , plusieurs configurations sont possibles. Si  $l_0 \ll \xi$ , les sauts de phase sont abrupts, et les régions situées entre les discommensurations sont parfaitement commensurables. Dans la limite inverse  $l_0 \gg \xi$ , les marches sont complètement lissées, et  $\varphi(x)$  est une droite de pente l'écart à la commensurabilité. Dans le cas du bronze bleu, l'écart du vecteur d'onde mesuré  $q = 0,748b^*$  à la position commensurable  $q_c = 0,75b^*$  est  $\delta q = -0,002b^*$ , ce qui donne une phase d'équation :  $\varphi(x) = \delta qx$ . Dans le régime intermédiaire  $l_0 \sim \xi$ , la phase a des variations périodiques lisses.



On dit que l'ODC présente des discommensurations [131] lorsqu'elle est ainsi dans une configuration commensurable dans des domaines de taille  $\xi$ , séparés par des sauts de phase de taille  $l_0$ . De telles discommensurations ont été souvent observées dans les composés présentant des transitions commensurable-incommensurable [48, 132].

Un tel arrangement de l'ODC a une conséquence sur les mesures de diffraction [133]. L'ODC est décrite à partir de son vecteur d'onde commensurable  $q_c$ , et contient une phase  $\varphi(x)$  :

$$\rho(x) = \rho_0 \cos(q_c x + \varphi(x)) \quad (5.8)$$

La figure 5.22 illustre les profils de diffraction attendus pour plusieurs fonctions  $\varphi(x)$ .

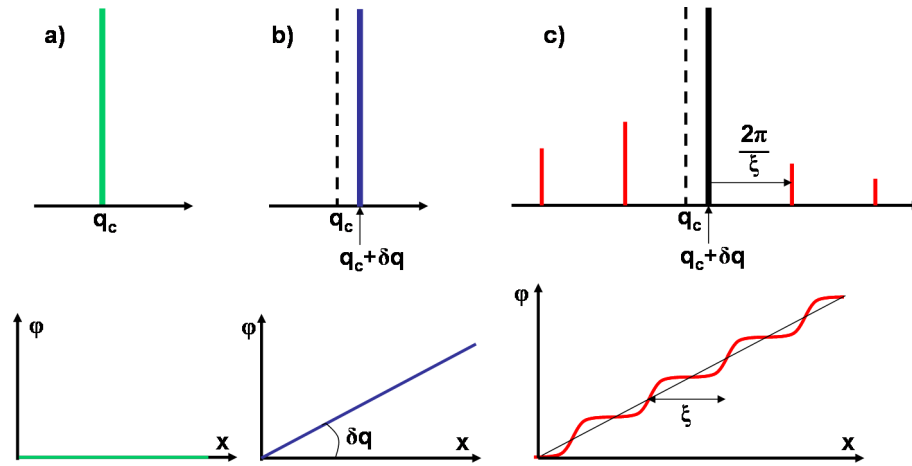


FIGURE 5.22 – Réflexions attendues en diffraction pour différentes phases  $\varphi(x)$ . a)  $\varphi(x) = 0$  : cas commensurable strict ; b)  $\varphi(x) = \delta q x$  : cas incommensurable ; c) Réseau de discommensurations.

Dans le cas où  $\varphi(x) = 0$ , on est dans le cas strictement commensurable, et on s'attend à trouver une réflexion en  $q = q_c$ . Lorsque  $\varphi(x) = \delta q x$ , le vecteur d'onde effectif est  $q_c + \delta q$ , c'est-à-dire le cas incommensurable, et on va trouver une réflexion en  $q = q_c + \delta q$ . Enfin, dans le cas de la présence d'un réseau de discommensurations de période  $\xi$ , la réflexion principale se trouvera en  $q = q_c + \delta q$ , mais des satellites seront trouvés tous les  $\pm \frac{2n\pi}{\xi}$  de la position incommensurable (avec  $n$  un entier naturel). Notons qu'une asymétrie de ces satellites est naturellement prévue par la simple présence de la phase en escalier, à l'inverse du modèle d'amplitude présenté au paragraphe 5.4.2.

Un tel modèle de discommensurations a été proposé pour expliquer nos observations de satellites secondaires [134], en supposant un accrochage à la valeur commensurable  $\lambda_{ODC} = \frac{4}{3}b$ , c'est-à-dire  $q_c = 0.75b^*$ . Dans ce cas, l'écart à la commensurabilité de l'ODC est  $\delta q = 0.002b^*$ , et les sauts de phase imposés valent  $2\pi/8$ , puisque, comme discuté précédemment, pour le bronze bleu  $p = 8$ . La distance entre les sauts  $\xi$  doit donc être donnée par :

$$\frac{2\pi}{8} = 0.002b^* \times \xi \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{1000\pi}{8b^*} = \frac{500b}{8} \sim 0.05\mu m \quad (5.9)$$

Or la distance déduite de nos mesures des satellites secondaires donne une longueur de corrélation de 0,5 à 1  $\mu m$ , ce qui est dix à vingt fois plus grand que ce que la théorie des discommensurations prédit : les satellites secondaires apparaîtraient, comme illustré sur la figure 5.22c) bien plus loin que la position commensurable  $q_c$ , ce qui n'est pas du tout le cas. Ou si on prend le problème dans l'autre sens, en partant des mesures, on s'attend à devoir faire  $N$  saut de phase de  $2\pi/8$  pour arriver à obtenir une longueur inter-solitons  $\xi \sim 1 \mu m$ , telle que :

$$N \frac{2\pi}{8} = 0.002b^* \xi \quad \Rightarrow \quad N \sim 20 \quad (5.10)$$

ce qui est une valeur qui fait sortir du domaine  $[0, 2\pi]$ , et paraît donc improbable. La théorie des discommensurations est pourtant élégante dans la mesure où elle s'appuie sur une réelle justification physique, et peut ainsi être déduite du calcul. Elle permet en outre d'expliquer un certain nombre de comportements observés, notamment le fait que la réflexion  $2k_F$  ne bouge pas, que des satellites secondaires apparaissent, avec une asymétrie d'intensité entre ceux situés en  $+\delta q$  et ceux en  $-\delta q$ . Par contre, elle ne reproduit pas l'écartement progressif de ces satellites secondaires avec le courant, car même en faisant plusieurs sauts de phase de  $2\pi/8$ , les satellites secondaires ne se décaleraient pas de manière continue du satellite  $2k_F$ . Pourtant, la théorie des discommensurations peut être poussée un peu plus loin.

### Quelle valeur pour la commensurabilité ?

En effet, tous les calculs précédents reposent sur le fait que la valeur de commensurabilité utilisée est  $\lambda_{ODC} = 4/3b$ . Cela se justifie par le fait que dans ce cas, l'accrochage au réseau est plus fort, puisqu'il dépend du rapport de commensurabilité  $p$  comme  $\eta^{p\varphi}$  où  $\eta$  est le paramètre d'ordre de la transition ( $\eta < 1$ ) [131]. Pour de grandes valeurs de  $p$ , la force d'accrochage est donc faible. Il est pourtant intéressant de noter, d'après les considérations du paragraphe précédent, que nous pouvons 'choisir' la valeur de commensurabilité  $p$  qui permette d'obtenir des satellites secondaires à des endroits plus proches de ceux mesurés. Par exemple, si on considère que la valeur de commensurabilité la plus stable n'est pas donnée par  $\lambda_{ODC} = 4b/3$ , mais par  $\lambda_{ODC} = 127b/95$  (c'est-à-dire  $q_c = 95b^*/127 \approx 0.7480315b^*$ ), alors l'écart de la valeur  $q_s = 0.748b^*$  à  $q_c$  vaut  $\delta q = 3 \times 10^{-5}b^* \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ , et la distance entre solitons vaudrait  $\xi \sim 0.2 \mu m$ , une valeur très proche de celles que l'on mesure lorsque l'échantillon est soumis à un fort courant. On peut aussi imaginer que la valeur de commensurabilité peut changer avec le courant, avec un comportement de type escaliers du diable, dont les marches sont très rapprochées, et qui rendrait compte de l'écartement des satellites secondaires.

Le modèle de discommensurations dépend donc fortement de la valeur de commensurabilité choisie, bien que les faibles valeurs de  $p$  soient plus favorables à la stabilisation d'un ordre commensurable.

### Modèle de type réseau de solitons

Le modèle que nous proposons ici est un modèle ressemblant à celui des discommensurations, mais qui n'oblige pas l'ODC à se bloquer dans un état commensurable. Nous

n'appellerons donc pas les sauts de phase discommensurations mais solitons. Nous partons d'une ODC décrite par une modulation en  $\cos(0.748b^*x + \varphi(x))$ , où  $\varphi(x)$  est une phase dépendant de la coordonnée d'espace sur la chaîne, et pour laquelle on impose une moyenne spatiale nulle. Il est intéressant de noter tout d'abord que pour reproduire nos données, il est indispensable que cette phase soit impaire, ou du moins qu'on ne puisse pas fixer l'origine des abscisses de telle sorte que cette phase soit paire. En effet, dans ce dernier cas, il est impossible de reproduire une quelconque asymétrie des satellites secondaires, tels qu'ils ont été observés. Cela se justifie facilement par le calcul (voir Annexe 5.5). Dans les simulations que nous avons effectuées, la périodicité de  $\varphi(x)$  est imposée par la position mesurée  $\delta_q$  des satellites secondaires. Nous permettons ensuite des sauts de phases d'amplitude quelconque, de même que la taille des solitons  $l_0$ . La phase  $\varphi(x)$  prend alors la forme :

$$\varphi(x) = \frac{\pi\alpha}{\xi} \left( x - \frac{L}{2} \right) - \sum_{n_i=0}^{N_i} 2\alpha \tan^{-1} \left[ e^{(x-n_i\xi)/l_0} \right] \quad (5.11)$$

où  $\alpha$  est l'amplitude du saut de phase,  $\xi$  la période du réseau de solitons, et  $N_i$  le nombre de sauts de phases dans le système de taille  $L$  considéré. Lorsque  $l_0 \ll \xi$ , cette équation représente une fonction en dents de scie. Lorsque  $l_0 \gg \xi$ , on atteint une limite sinusöidale. Pour chaque valeur de courant, les paramètres ont été ajustés pour reproduire nos données. La figure 5.23 représente les phases  $\varphi(x)$  obtenues pour les courants  $I > I_c$ .

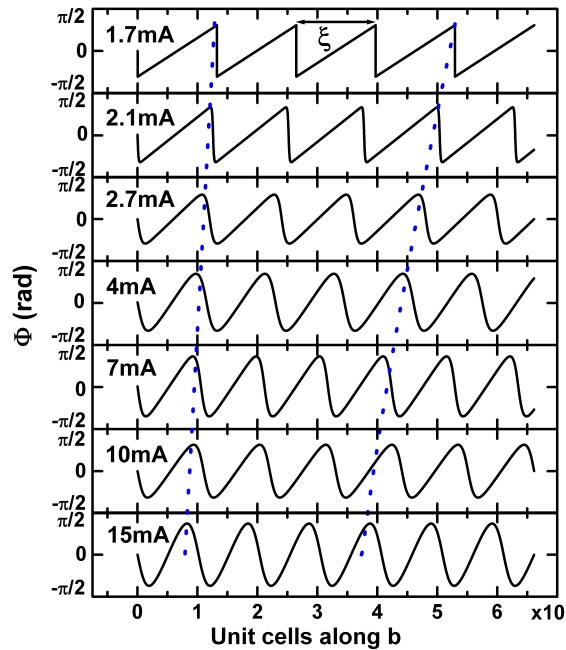


FIGURE 5.23 – Phase en dents de scie permettant un bon ajustement des données pour les différentes valeurs de courant.

On peut voir que la valeur de la périodicité des solitons prise en compte diminue

avec le courant, ce qui permet de rendre compte de l'écartement progressif des satellites secondaires de la valeur  $2k_F$ . Par ailleurs, pour des courants proches de la valeur seuil, les solitons sont de faible extension, et la phase a une allure en dents de scie prononcée. Au fur et à mesure que le courant est augmenté, l'extension des solitons augmente, de telle sorte qu'à forts courants la phase est presque sinusoïdale. Il est intéressant de noter par ailleurs que l'amplitude du saut ne varie quasiment pas avec le courant, valant environ  $3\pi/4$ . La figure 5.24 représente l'intensité calculée par transformée de Fourier d'une telle configuration spatiale :

$$I(q) = \left| \int_x e^{iq(x+u_x)} dx \right|^2 \quad (5.12)$$

où  $u_x = u_0 \sin(2k_F x + \varphi(x))$  sont les déplacements liés à la présence de la phase, d'amplitude  $u_0$ .

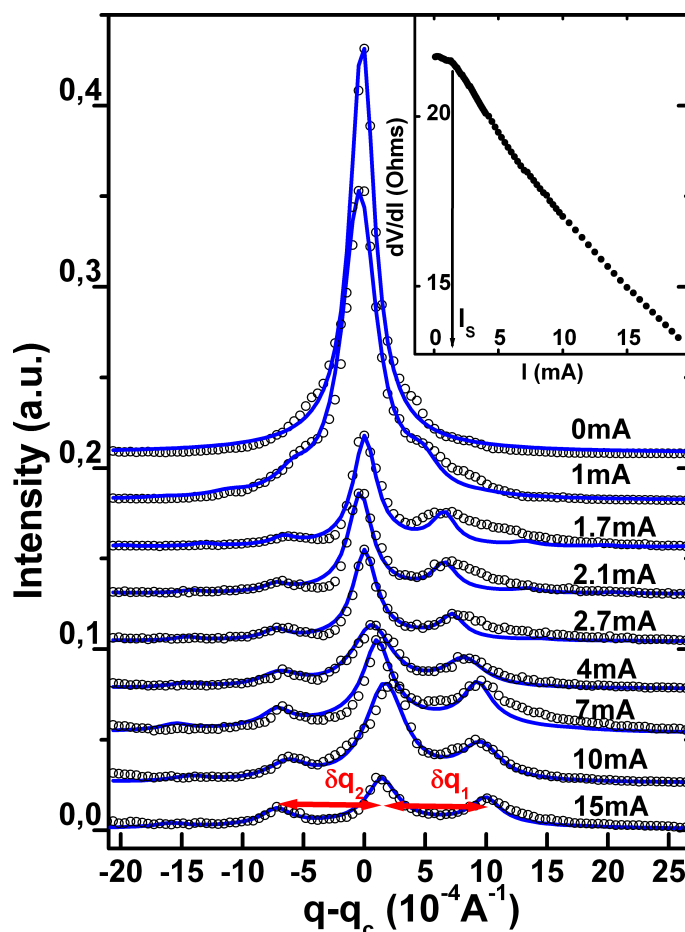


FIGURE 5.24 – Traits bleus : calcul des profils de la réflexion associée à l'ODC suivant  $\vec{b}^*$  en prenant les phases de la figure 5.23. Cercles : données expérimentales.

À noter que les profils d'intensité ont été convolués par une lorentzienne permettant de

s'affranchir des oscillations de taille finie de la boîte numérique utilisée.

La prise en compte d'une telle phase est en bon accord avec les mesures expérimentales. Elle permet de comprendre la position fixe du satellite  $2k_F$ , ainsi que de l'écartement progressif des satellites secondaires de cette position. Par ailleurs, l'intensité non négligeable des satellites secondaires sort naturellement d'un tel modèle, ainsi que leur asymétrie. En fait, l'asymétrie est directement reliée à la taille des solitons. La figure 5.25 compare l'évolution de la taille des solitons  $l_0$ , avec l'asymétrie des satellites secondaires, en fonction du courant.

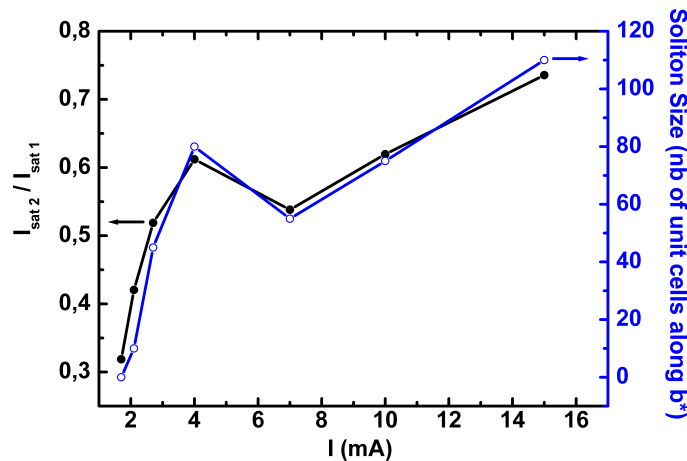


FIGURE 5.25 – Comparaison entre le rapport d'asymétrie des satellites secondaires et la taille des solitons.

Ces deux paramètres se correspondent de manière frappante, et seule la taille des solitons est responsable de l'asymétrie observée, car elle permet de passer d'une phase impaire à une phase paire.

Il existe cependant des imperfections dans l'ajustement obtenu par le calcul, concernant la largeur des satellites secondaires. Ceux-ci sont en réalité plus large que les satellites en  $2k_F$ , et notre modèle ne permet pas d'expliquer cela. Plusieurs choses ont été testées de manière à essayer de reproduire l'élargissement des satellites secondaires. Tout d'abord, en ajoutant un désordre de position des solitons. Deux types de désordre ont été considérés : un désordre de type Debye-Waller, qui conserve l'ordre à longue distance, en ne considérant que des fluctuations autour de la position moyenne donnée par la périodicité à longue distance. L'autre type de désordre est de type liquide, ou itératif, qui brise l'ordre à longue distance. Dans ce cas, on considère que chaque soliton est placé à une distance  $\xi$  de son voisin, plus un certain décalage aléatoire, et ainsi de suite pour les suivants. La figure 5.26 illustre l'effet de la présence des deux types de désordre sur les profils de diffraction.

L'introduction d'un désordre type Debye-Waller ne modifie pas la largeur des réflexions, mais ajoute de la diffusion diffuse. Par contre, un désordre itératif permet d'élargir les satellites secondaires, en plus d'ajouter de la diffusion diffuse aux pieds des pics. Ce deuxième type de désordre serait donc plus probable si l'élargissement trouvait son origine dans le désordre. Mais l'élargissement n'est en fait pas suffisant pour reproduire les largeurs me-

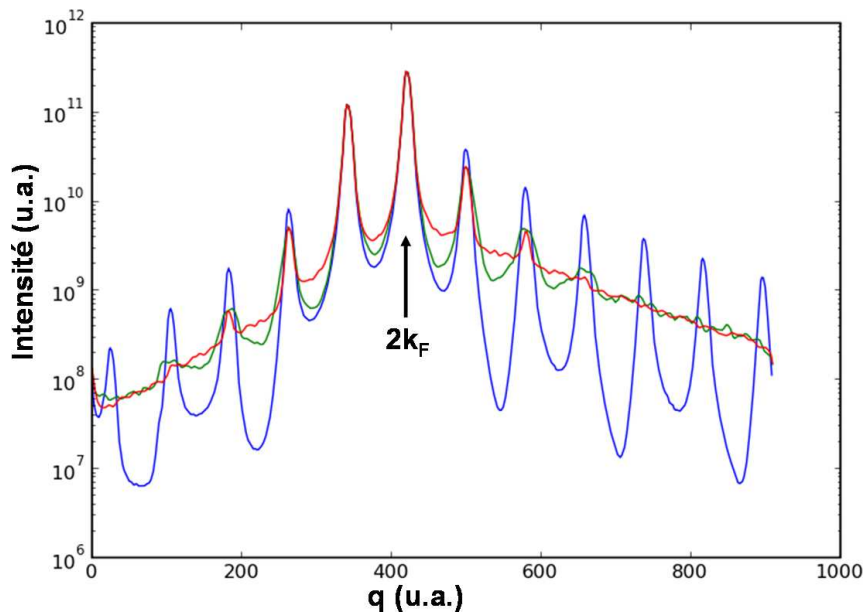


FIGURE 5.26 – Courbe bleue : Profil de diffraction calculé en présence d’un réseau de solitons, sans désordre ; Courbe rouge : Introduction d’un désordre de type solide désordonné (Debye-Waller) ; Courbe verte : avec un désordre de type liquide.

surées. Il faudrait introduire un désordre bien trop important pour arriver aux largeurs désirées, ce qui a également pour conséquence une très forte diminution de l’intensité des satellites secondaires.

Une autre hypothèse peut expliquer l’élargissement des réflexions satellites seulement : la présence de plusieurs périodes de modulation de  $\varphi(x)$  sur différentes chaînes. Il est tout à fait imaginable que dans certaines régions les chaînes présentent un réseau de solitons de période  $L_1$  et dans une autre, une période  $L_2$ , ce qui pourrait être lié à la présence d’impuretés et de champs seuils locaux différents. De cette manière, plusieurs profils se superposeraient, avec des satellites secondaires observés à des positions légèrement variables, ce qui aurait pour conséquence à la fois de conserver une largeur de satellite  $2k_F$  bien déterminée, avec satellites secondaires ayant une largeur plus importante. Des ajustements ont été réalisés en prenant plusieurs périodes de modulations pour  $\varphi(x)$ , et les profils obtenus sont représentés sur la figure 5.27. a

La prise en compte de plusieurs périodicités permet donc d’élargir les satellites secondaires, mais il est alors difficile de conserver le bon rapport d’asymétrie, ainsi qu’un bon profil au pied de la réflexion  $2k_F$ . La reproduction exacte de nos mesures est donc délicate. Par ailleurs, la question de l’arrangement transverse se pose : la prise en compte de plusieurs périodicités de réseaux de solitons de chaîne à chaîne ne correspond pas à l’augmentation des longueurs de corrélation dans la direction transverse dans le régime de glissement.

Il est également intéressant d’aller au-delà du modèle unidimensionnel utilisé dans nos simulations, et de s’interroger sur l’arrangement des solitons dans les directions transverses. Les satellites observés n’ont pas de composante transverse, ce qui signifie que les solitons

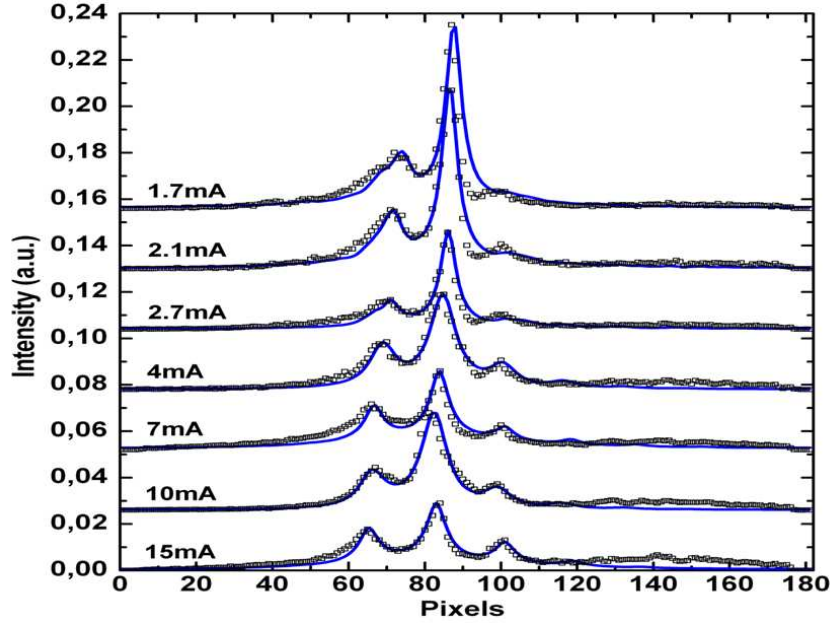


FIGURE 5.27 – Profils de diffraction obtenus en superposant les profils correspondant à plusieurs périodicités de réseaux de solitons.

sont placés en vis-à-vis sur toutes les chaînes, formant des plans de saut de phase perpendiculaires à la direction des chaînes  $\vec{b}$ . Il est tout de même légitime de s'interroger sur la stabilité énergétique d'une telle configuration. Pour répondre à cette question, il est important de comprendre la nature chargée d'un soliton. En effet, la densité de charge ne dépend pas seulement de la modulation sinusoïdale associée à l'ODC, mais aussi de la dépendance spatiale de la phase. Ainsi, la densité de charge prend la forme donnée à l'équation 3.20 que nous rappelons ici :

$$\rho(x) = \rho_0 \left( 1 + \frac{\Delta}{\hbar v_F k_F \lambda} \cos(2k_F x + \varphi(x)) \right) + \frac{e}{\pi} \nabla \varphi(x) \quad (5.13)$$

La présence d'un soliton a donc pour conséquence de faire apparaître une charge dans  $\rho(x)$  à travers le terme  $\nabla \varphi(x)$ . La figure 5.28 est un zoom sur un soliton, où la phase, les déplacements atomiques, et la charge supplémentaire créée par la présence du soliton sont illustrés.

À l'emplacement du soliton, une charge négative supplémentaire est observée, et dans les régions sans soliton, sur lesquelles la phase est croissante, une petite charge positive est également présente, de sorte que la somme totale des charges supplémentaires apportées par les variations de  $\varphi(x)$  est nulle :

$$\int \frac{e}{\pi} \nabla \varphi(x) dx = 0 \quad (5.14)$$

Cela a en fait été imposé dans notre modèle par la contrainte de périodicité de la phase :  $\int_{x_1}^{x_1+\xi} \frac{d\varphi}{dx} dx = \varphi(x_1) - \varphi(x_1 + \xi) = 0$ . Le fait que les solitons soient chargés fait qu'ils inter-



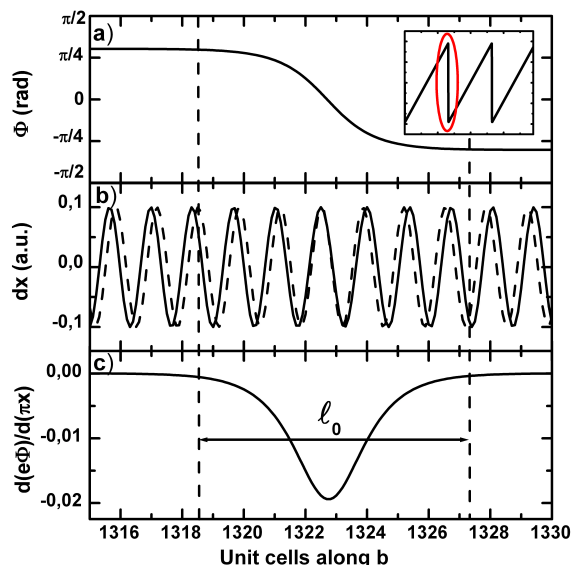


FIGURE 5.28 – a) Zoom sur un soliton ; b) Comparaison des déplacements atomiques en présence (traits pleins) et sans (pointillés) soliton ; c) Calcul de la charge supplémentaire induite par la présence du soliton.

agissent par répulsion coulombienne, ce qui les force à former un réseau dans la direction des chaînes. Par contre, dans la direction transverse, cette répulsion coulombienne n'est pas la seule interaction qui entre en jeu. Il faut également prendre en compte l'interaction entre les modulations associées à l'ODC sur tous les domaines hors solitons. Ainsi, on comprend qu'il est préférable de mettre les solitons en vis-à-vis dans la direction transverse plutôt que d'imposer à des domaines micrométriques d'ODC à ne pas être en phase. Les solitons vont donc s'organiser suivant des plans perpendiculaires à  $\vec{b}^*$ . La figure 5.29 illustre les fronts d'onde de l'ODC en présence de solitons, dans un plan  $(\vec{b}, \vec{a} + 2\vec{c})$ , pour différentes valeurs de courant.

Pour des valeurs de courant proches de la valeur seuil de dépiégeage, la faible extension des solitons impose des sauts de phase brutaux pour l'ODC, sur des plans transverses entiers. Au fur et à mesure que le courant est augmenté, les solitons sont de plus en plus étendus et les variations de courbure des fronts d'onde de l'ODC générés sont plus lentes.

Nos mesures montrent donc qu'une périodicité micrométrique vient s'ajouter à la structure de l'ODC du bronze bleu sous courant. La description de cet état nécessite donc 5 dimensions : 3 dimensions d'espace pour la structure atomique, 1 dimension supplémentaire pour décrire l'ODC incommensurable, et 1 dimension encore pour décrire le réseau de solitons. Il est intéressant de revenir à l'aspect dynamique du système. En effet, lorsque du courant est appliqué à un tel système, l'ODC peut glisser sur le réseau hôte, mais les solitons peuvent également avoir leur déplacement propre par rapport à l'ODC. Ainsi les dimensions associées à l'ODC et au réseau de solitons peuvent être découplées sous champ électrique, ce qui pourrait expliquer le fait qu'aucun speckle n'a été observé sur les satellites  $2k_F$  et les satellites secondaires lors du régime de glissement.

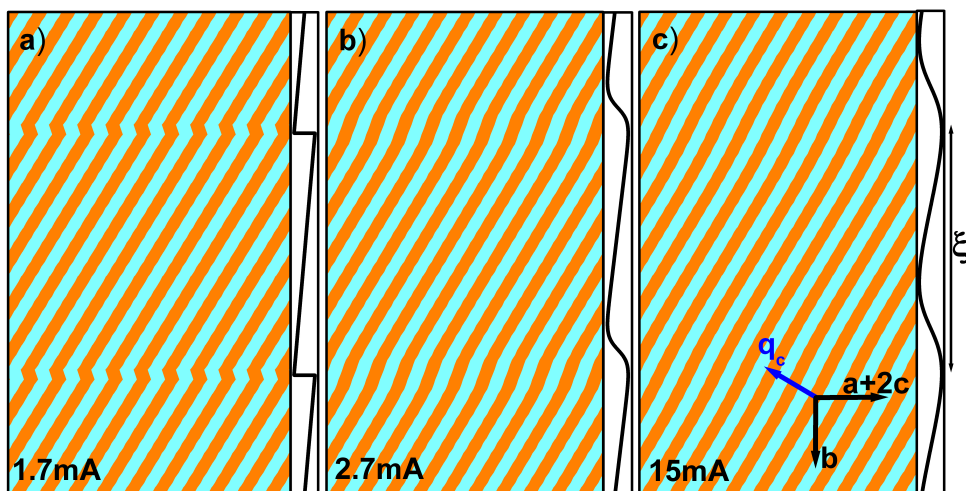


FIGURE 5.29 – Représentation du réseau de soliton en 2D pour trois valeurs de courant, dans le plan  $(\vec{b}, \vec{a} + 2\vec{c})$ .

## 5.5 Cas de NbSe<sub>3</sub> : points communs et différences avec le Bronze Bleu

La même expérience sous courant a été réalisée dans NbSe<sub>3</sub>, à 90K, température à laquelle seules les chaînes de type III ont transité pour induire un état ODC de vecteur d'onde parallèle à l'axe des chaînes  $b^*$ . L'objectif était de vérifier si des satellites secondaires apparaissaient également dans la direction des chaînes dans ce composé. L'expérience a été réalisée sur la ligne ID20 à une énergie de 8 keV ( $\lambda = 1,54973 \text{ \AA}$ ), en utilisant des fentes source ouvertes à  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ , ce qui correspond à une longueur de cohérence transverse  $\xi_T = 5 \mu\text{m}$ , et les fentes de cohérence à  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Le détecteur bidimensionnel utilisé était une caméra CCD Princeton, ayant des pixels de  $22 \times 22 \mu\text{m}^2$ , placée à 2 m de l'échantillon. Le degré de cohérence total atteint par ce montage est de 8%, et la résolution dans la direction longitudinale est  $\Delta q = 4 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ .

Le satellite  $(0, 1.241, 0)$  a été étudié dans ces conditions sous courant. Rappelons que dans cet échantillon le courant seuil de glissement est très élevé, de l'ordre de 12,5 mA (voir figure 5.6). La figure 5.30 représente l'évolution du profil du satellite ODC sous courant.

À courant nul, la réflexion est unique et a une largeur de 9 pixels, c'est-à-dire  $3,5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à une longueur de corrélation de  $1,8 \mu\text{m}$ . Dans cette direction, la largeur doit correspondre à la taille du faisceau, puisque c'est un montage en transmission. La longueur de corrélation trouvée est inférieure aux  $10/\cos\theta = 10,4 \mu\text{m}$  attendus dans le cas où le volume sondé serait monodomaine pour l'ODC. Le courant a ensuite été augmenté à 11 mA et 12 mA, juste en-dessous de la valeur seuil de courant, et le profil n'évolue que très peu, avec l'apparition d'intensité dans le pied de la réflexion, de manière asymétrique. Par contre, en augmentant le courant au-dessus de  $I_c = 12,5 \text{ mA}$ , à 13 mA, un réel épaulement apparaît, dont la présence est confirmée à 14 mA. À 15 mA, l'épaulement est toujours présent, et bien reproduit par les fits gaussiens réalisés. On observe donc sur l'ODC

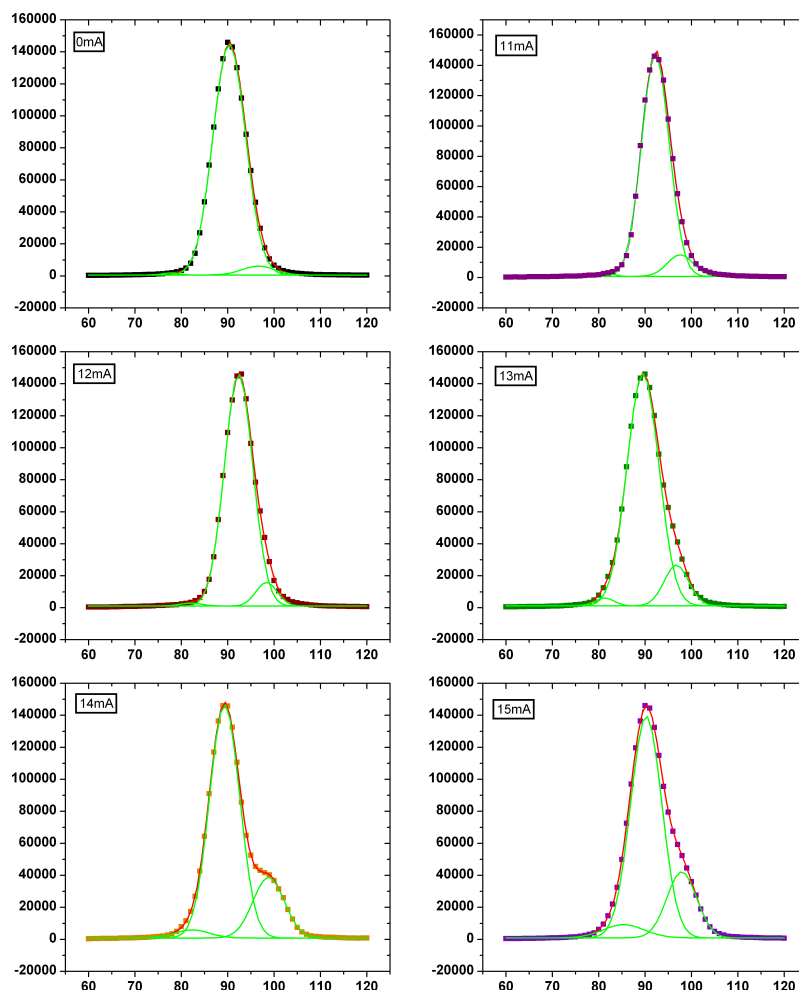


FIGURE 5.30 – Profils de diffraction normalisés du satellite  $(0, 1.241, 0)$  à plusieurs courants. Des fits de ces mesures sont présentés, résultant de la superposition de trois gaussiennes.

de  $\text{NbSe}_3$  le même type de satellites secondaires que ceux observés dans le bronze bleu. Pourtant l'étude détaillée de ces satellites secondaires montre un comportement différent de ceux observés dans le bronze bleu. La figure 5.31 représente un certain nombre de caractéristiques des satellites secondaires dans  $\text{NbSe}_3$ .

Tout d'abord, dans le bronze bleu, la position du satellite en  $2k_F$  ne variait pas dans la limite de la résolution expérimentale. Ici, on observe un changement de position du satellite au-dessus du champ seuil  $I_c = 12,5$  mA. Le déplacement est de l'ordre de  $1,2 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . Par ailleurs, la position des satellites secondaires qui apparaissent a une évolution en courant également différente de celle du bronze bleu. Ici, les satellites restent quasiment toujours à la même distance du satellite  $2k_F$  (voir figure 5.31b)). Une ressemblance avec le bronze bleu est le fait que les satellites secondaires augmentent en intensité relativement à celle de la réflexion  $2k_F$  avec le courant (figure 5.31c)), et ceux pour les satellites apparaissant à gauche et à droite du  $2k_F$ . Enfin, l'asymétrie observée entre les satellites secondaires

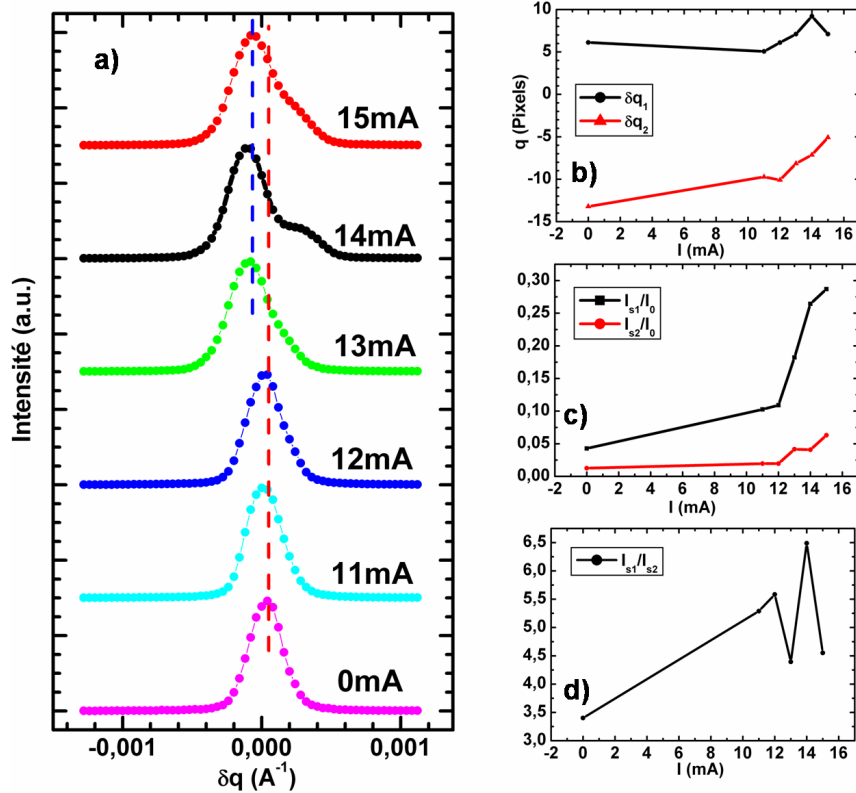


FIGURE 5.31 – a) Profils du satellite  $(0, 1.241, 0)$  en fonction du courant montrant le décalage en  $q$  au-dessus du champ seuil ; b) Décalages  $\delta q_1$  et  $\delta q_2$  des satellites secondaires par rapport à la position  $2k_F$  ; c) Évolution de l’intensité des satellites secondaires relativement à celle de la réflexion  $2k_F$  ; d) Évolution de l’asymétrie des satellites secondaires avec le courant.

en  $+\delta q$  et  $-\delta q$  n’évolue pas de manière significative avec le courant.

Ainsi, le modèle discuté pour le bronze bleu ne peut plus être appliqué dans le cas de  $\text{NbSe}_3$ . Ici, l’ODC reste à sa position en-dessous du champ seuil, et les satellites apparaissent réellement dès qu’il y a glissement, et sont associés à un déplacement de la réflexion satellite. Un effet de chauffage ne peut pas expliquer ce changement discontinu de position au champ seuil. En effet, dans ce cas, on aurait observé un changement continu de position, et l’effet aurait continué au-dessus de 13 mA.

Par ailleurs, si on considère que la réflexion satellite est dédoublée au-dessus du champ seuil, les deux pics ont la même largeur qu’à  $I = 0$  mA, ce qui rappelle l’effet de la présence de dislocations. Ainsi, ce profil suggère peut-être la présence de dislocations de l’ODC lorsque celle-ci glisse. Un processus de création et mise en ordre sous courant d’un réseau de dislocations pourrait rendre compte de ces mesures. En effet,  $\text{NbSe}_3$  ayant une petite section comparé au bronze bleu, les effets que l’on voit sont moins dominés par le volume, et la surface apporte une plus grande contribution. Or c’est proche de la surface que les dislocation pourraient apparaître et se mettre en ordre sous courant, ce qui se traduirait par

des dédoublements de réflexions satellites associées à l'ODC. Une autre différence notable entre le bronze bleu et  $\text{NbSe}_3$  est la nature des interactions transverses. L'ODC de  $\text{NbSe}_3$  a un vecteur d'onde parallèle à  $b^*$  alors que celle du bronze bleu a des composantes transverses dues aux interactions entre chaînes. Ceci pourrait également expliquer les différences de comportement sous courant.

Dans tous les cas, malgré une nature de l'ODC très similaire entre le bronze bleu et  $\text{NbSe}_3$ , les comportements de l'ODC sous courants semblent être très différents, et un approfondissement de ce travail est nécessaire pour bien comprendre la structure de l'ODC en mouvement.

# Conclusion générale et perspectives

L'ensemble de ce travail a pour fil conducteur l'utilisation de la diffraction cohérente des rayons X. Cette technique a été revue en détails, et de nombreuses caractérisations ont été réalisées sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL dans différentes configurations expérimentales, pour vérifier les grandeurs attendues, données par la théorie. Les calculs présentés permettent de bien comprendre les mesures réalisées par diffraction de fentes.

La diffraction cohérente est un technique de choix pour étudier les défauts de phase. Dans ces conditions, les défauts topologiques entraînant un saut de phase sont bien visibles par diffraction cohérente des rayons X. Nous avons montré quelle est la signature de la présence d'un défaut tel qu'une dislocation ou une faute d'empilement sur le profil de diffraction mesuré. La dépendance en position de la ligne de dislocation et des constantes de force du matériau ont de nettes conséquences sur le profil de diffraction, qui sont de nature différente suivant le paramètre modifié. Ainsi, la plupart du temps, un dédoublement du pic de Bragg est observé, et la direction du dédoublement dépend des éventuelles anisotropies du matériau. Par ailleurs, la symétrie du profil de diffraction dépend de la position de la ligne de dislocation dans le volume sondé. Une expérience menée sur un échantillon de silicium contenant des boucles partielles de dislocation liées à une faute d'empilement, et des boucles de dislocation parfaites, a permis de mettre en évidence les principaux effets attendus lorsqu'une ligne de dislocation se trouve dans le volume éclairé, notamment le dédoublement résultant de l'interférence destructrice entre deux volumes en opposition de phase. Les mesures ont montré que des lignes diffuses apparaissent également à proximité des lignes de dislocation. Elles peuvent être interprétées comme liées à une anisotropie différente du matériau à proximité d'une ligne de dislocation. Cela dit, l'apparition de cette ligne n'est pas bien comprise dans la mesure où le silicium ne présente pas une anisotropie suffisante pour expliquer la présence de cette tige. Une étude de l'influence de la surface de l'échantillon doit être menée en incluant la présence d'une dislocation image. Par ailleurs, une étude plus poussée sur les phénomènes locaux à proximité immédiate de la ligne de dislocation doit être faite. Enfin, les boucles de dislocation apparaissant dans le silicium sont déjà des objets très compliqués. Une étude de dislocation plus classique doit être menée, par exemple à l'interface entre deux composés dont les paramètres sont très proches mais incommensurables, où un réseau de dislocations bien connu apparaît.

La diffraction cohérente a également été appliquée à l'étude de systèmes à Ondes de Densité de Charge (ODC) et à Onde de Densité de Spin (ODS). Le chapitre 3 a été l'occasion de rappeler les formalismes usuels décrivant l'apparition de l'état ODC, à travers le mécanisme de Peierls, et ODS, à partir d'un hamiltonien de Hubbard. Ces théories pure-

ment 1D expliquent les principaux éléments de mesure trouvés dans les systèmes étudiés, mais montrent également leurs limites à certains points de vue. Les systèmes à ODC étudiés dans ce travail, le bronze bleu  $K_{0.3}MoO_3$  et  $NbSe_3$  sont présentés. Leur structure quasi-1D est globalement en accord avec les théories de Peierls strictement 1D. Mais les couplages transverses doivent être pris en considération pour bien comprendre les phénomènes apparaissant dans le bronze bleu, ainsi que le rôle majeur des impuretés. Le chrome a ensuite été introduit, et ce composé est particulier dans la mesure où sa structure est tridimensionnelle, mais qu'un état ODS et ODC apparaît tout de même. Cela est lié à la géométrie très particulière de sa surface de Fermi qui permet un emboîtement entre poches d'électrons et poches de trous, créant une instabilité magnétique. Malgré tout, le mécanisme de formation des harmoniques paires chargées reste sujet à polémique. Il existe principalement deux théories donnant des interprétations différentes. La première évoque la propriété de magnétostriction du chrome, qui créerait une Onde de Déformation, associée à une ODC, de vecteur d'onde double de celle de l'ODS. Une autre théorie est basée sur la possibilité d'emboîter des poches de trous ayant subi un premier emboîtement pour créer l'ODS, qui créeraient une deuxième instabilité donnant naissance à l'ODC. Ainsi, on peut voir que les théories 1D ne s'appliquent pas parfaitement aux composés réels dans lesquels apparaissent une ODC et/ou une ODS, principalement de par leur structure tridimensionnelle et la présence de défauts.

Les mesures réalisées par diffraction cohérente sur le chrome ont permis de comparer les deux ordres ODS et ODC dans des géométries expérimentales différentes. Dans les deux cas, la réflexion associée à l'ODS est aussi fine que la réflexion de Bragg associée au réseau, alors que le pic d'ODC est toujours bien plus large, et contient du speckle. Cela est une preuve claire que les longueurs de corrélation entrant en jeu dans le cas des deux modulations diffèrent d'un facteur 2. L'ODC contient de nombreux défauts, alors que l'ODS a une longueur de corrélation de grande taille. Cela amène à repenser la question de l'origine de l'ODC dans le chrome. Selon nous, la théorie reposant sur la propriété de magnétostriction du chrome ne permet pas d'expliquer nos observations, dans la mesure où dans ce cas l'ODS et l'ODC devraient comporter la même quantité de défauts. La théorie basée sur des considérations d'emboîtement de poches de trous dans la surface de Fermi pourrait ne pas être en désaccord avec nos mesures. Dans tous les cas, des mesures supplémentaires sont nécessaires pour bien clarifier le lien existant entre ODS et ODC du chrome.

La diffraction cohérente des rayons X a également permis la détection d'une dislocation magnétique de l'ODS du chrome, isolée en volume, chose qu'il est difficile d'accomplir avec d'autres techniques, qui les détectent principalement en surface. Les calculs réalisés ont permis non seulement d'expliquer les profils de diffraction mesurés comme liés à la présence d'une dislocation magnétique, mais également de dégager des constantes de force de l'ODS du chrome. À notre connaissance, aucune mesure ne permet de donner l'anisotropie de l'ODS du chrome. Or nous trouvons une anisotropie très marquée, bien que la structure atomique soit presque isotrope. Des considérations théoriques trouvées dans la littérature évoquent des excitations de l'ODS qui pourraient attester d'une certaine anisotropie allant dans le même sens que celle que nous proposons, mais moins marquée. Des mesures supplémentaires, notamment par diffusion inélastique de neutrons, sont nécessaires pour confirmer l'anisotropie que nous déduisons de nos simulations. La comparaison avec des systèmes à ODC tels que le bronze bleu sont intéressantes dans la mesure où l'ODC de ce



dernier présente une forte anisotropie des constantes de raideur, mais est inverse de celle que l'on trouve pour le chrome. Il faut tout de même souligner les différences notoires entre les deux composés. L'un présente une modulation magnétique, l'autre purement électronique, régie par la répulsion coulombienne. L'un a une structure atomique quasi-1D, l'autre 3D. Enfin, les mécanismes d'apparition des modulations sont totalement différentes, avec l'activation d'un mode de phonon dans un cas et pas l'autre.

Enfin, une grande partie du travail a été consacrée à des mesures sur des systèmes à ODC, notamment sur le bronze bleu  $K_{0.3}MoO_3$  et, dans une moindre mesure, sur  $NbSe_3$ . Ces deux systèmes ont été étudiés dans leur régime de glissement, sous l'effet d'une champ électrique. Nous montrons que la diffraction cohérente des rayons X permet de suivre les différentes phases de déformation de l'ODC sous courant, à travers l'apparitions de speckle. L'ODC en mouvement passe tout d'abord par une phase de 'creep', pendant laquelle des potentiels d'accrochage liés aux impuretés piègent l'ODC en certains points. Celle-ci se déforme alors, puisque certaines parties sont mises en mouvement alors que d'autres sont piégées. Cela se traduit sur les profils de diffraction cohérente par la présence de speckle. Le satellite associé à l'ODC redevient fin et unique pour de plus fortes valeurs de courant. Dans ce régime, l'ODC a une énergie suffisante pour ne pas ressentir les effets des potentiels d'accrochage, et elle retrouve sa cohérence sur de longues distances.

Les mesures de cohérence permettant d'atteindre une haute résolution, nous avons également pu mesurer des satellites secondaires apparaissant autour du satellite  $2k_F$ , à des distances réciproques très petites, correspondant à des longueurs de corrélation micrométriques de l'ODC le long des chaînes, lorsque celle-ci est soumise à un courant. Plusieurs modèles sont proposés : tout d'abord, un modèle dynamique est décrit par la formation d'un mode de phason, et un modèle d'amplitude fait une analogie avec la phase mixte rencontrée dans les supraconducteurs de type II développant un réseau de vortex, qui correspondrait dans le cas du bronze bleu à un modèle en bande. Ensuite, un modèle de phase est considéré, celui des discommensurations. Celles-ci sont fréquentes dans les systèmes incommensurables, et la considération de ces théories est complètement justifiée. Elle permet de reproduire un grand nombre d'éléments observés dans nos mesures, mais n'est pas complètement satisfaisante dans la mesure où une valeur de commensurabilité d'ordre très élevée est nécessaire pour correspondre à nos mesures. Cet état ne paraît donc pas énergétiquement favorable. Nous proposons un alternative à ce modèle, en considérant un réseau de type solitons, avec une phase dépendant des coordonnées d'espace suivant une fonction en dent de scie. Les effets de désordre de type cristal désordonné et de type liquide sont considérés. Ce modèle permet de reproduire de manière satisfaisante nos données expérimentales, mais ne repose sur aucune justification théorique. Des études théoriques et expérimentales supplémentaires sont donc nécessaires pour bien caractériser ce phénomène nouveau, en étudiant par exemple la dépendance en  $\vec{q}$  et en température des satellites secondaires. Par ailleurs, l'étude de ce phénomène dans des composés dopés pourrait permettre de comprendre le rôle des impuretés. L'étude des réflexions de Bragg associées au réseau hôte doit également être réalisée proprement pour étudier toute variation d'intensité sous courant. Des satellites secondaires ont également été observés dans  $NbSe_3$ , mais leur comportement est différent de ceux mesurés dans le bronze bleu. Par conséquent, le même type de modèle ne paraît pas être justifié dans ce cas, où un réseau de dislocation pourrait être à l'origine des satellites secondaires. Il est nécessaire de comprendre aussi pourquoi les

ODC du bronze bleu et de  $\text{NbSe}_3$  ne se comportent pas de la même manière sous courant.

Nous avons donc vu tout au long de ce manuscrit que le diffraction cohérente des rayons X permet d'amener un regard nouveau sur une grande variété de systèmes physiques différents. Notamment, la présence de défauts de phase, autant dans les réseaux atomiques qu'électroniques modifie très nettement les profils mesurés et apportent des informations précieuses sur leur arrangement, leur nature statique ou dynamique, tout cela en volume. Elle représente ainsi une technique de choix que nous pouvons appliquer à d'autres systèmes dans lesquels les défauts jouent un rôle de premier plan dans la physique des phénomènes étudiés.

# Bibliographie

- [1] Friso van der Veen and Franz Pfeiffer. Coherent x-ray scattering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(28) :5003–5030, 2004.
- [2] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics*. Pergamon Press, 1975.
- [3] J. Als Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. New York : Wiley, 2001.
- [4] Frédéric Livet. Diffraction with a coherent x-ray beam : dynamics and imaging. *Acta Crystallographica Section A*, 63(2) :87–107, Mar 2007.
- [5] D. Le Bolloc'h. *Habilitation à Diriger les Recherches : "Etude de la Matière Condensée par Diffraction Cohérente des Rayons X"*. PhD thesis, Université Paris XI - Orsay (France), 2009.
- [6] D. Le Bolloc'h, F. Livet, F. Bley, T. Schulli, M. Veron, and T. H. Metzger. X-ray diffraction from rectangular slits. *Journal of Synchrotron Radiation*, 9(4) :258–265, Jul 2002.
- [7] J. Friedel. *Dislocations*. Pergamon Press, 1964.
- [8] M.A. Krivoglaz. *Théorie de la diffusion des rayons X et des neutrons thermiques par les cristaux réels*. Masson et Cie, 1969.
- [9] M. Sutton, S. G. J. Mochrie, T. Greytak, S. E. Nagler, L. E. Berman, G. A. Held, and G. B. Stephenson. Observation of speckle by diffraction with coherent x-rays. *Nature*, 352(6336) :608–610, August 1991.
- [10] S. Ravy, D. Le Bolloc'h, R. Currat, A. Fluerasu, C. Mocuta, and B. Dkhil. SrTiO<sub>3</sub> displacive transition revisited via coherent x-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 98(10) :105501, 2007.
- [11] Lorenz-M. Stadler, Ross Harder, Ian K. Robinson, Christian Rentenberger, H.-Peter Karnthaler, Bogdan Sepiol, and Gero Vogl. Coherent x-ray diffraction imaging of grown-in antiphase boundaries in Fe<sub>65</sub>Al<sub>35</sub>. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(1) :014204, 2007.
- [12] S. Streit, C. Gutt, V. Chamard, A. Robert, M. Sprung, H. Sternemann, and M. Tolan. Two-dimensional dynamics of metal nanoparticles on the surface of thin polymer films studied with coherent x rays. *Phys. Rev. Lett.*, 98(4) :047801–4, January 2007.
- [13] Yukio Takahashi, Yoshinori Nishino, Tetsuya Ishikawa, and Eiichiro Matsubara. Approach for three-dimensional observation of mesoscopic precipitates in alloys by coherent x-ray diffraction microscopy. *Applied Physics Letters*, 90(18) :184105, 2007.

- [14] Henry N. Chapman, Anton Barty, Michael J. Bogan, Sebastien Boutet, Matthias Frank, Stefan P. Hau-Riege, Stefano Marchesini, Bruce W. Woods, Sasa Bajt, W. Henry Benner, Richard A. London, Elke Plonjes, Marion Kuhlmann, Rolf Treusch, Stefan Dusterer, Thomas Tschentscher, Jochen R. Schneider, Eberhard Spiller, Thomas Moller, Christoph Bostedt, Matthias Hoener, David A. Shapiro, Keith O. Hodgson, David van der Spoel, Florian Burmeister, Magnus Bergh, Carl Caleman, Gosta Huldt, M. Marvin Seibert, Filipe R. N. C. Maia, Richard W. Lee, Abraham Szoke, Nicusor Timneanu, and Janos Hajdu. Femtosecond diffractive imaging with a soft-x-ray free-electron laser. *Nat Phys*, 2(12) :839–843, December 2006.
- [15] G. J. Williams, M. A. Pfeifer, I. A. Vartanyants, and I. K. Robinson. Three-dimensional imaging of microstructure in au nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 90(17) :175501–, April 2003.
- [16] I. K. Robinson, I. A. Vartanyants, G. J. Williams, M. A. Pfeifer, and J. A. Pitney. Reconstruction of the shapes of gold nanocrystals using coherent x-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 87(19) :195505–, October 2001.
- [17] M. Pfeifer, G. Williams, I. Vartanyants, R. Harder, and I.K. Robinson. Three-dimensional mapping of a deformation field inside a nanocrystal. *Nature*, 442 :63, 2006.
- [18] A. A. Minkevich, M. Gailhanou, J.-S. Micha, B. Charlet, V. Chamard, and O. Thomas. Inversion of the diffraction pattern from an inhomogeneously strained crystal using an iterative algorithm. *Phys. Rev. B*, 76(10) :104106–5, September 2007.
- [19] J. R. Patel and A. Authier. X - ray topography of defects produced after heat treatment of dislocation - free silicon containing oxygen. *Journal of Applied Physics*, 46(1) :118–125, 1975.
- [20] H. Frohlich. On the theory of superconductivity : The one-dimensional case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 223(1154) :296–305, 1954.
- [21] T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, S. Shin, T. Hanaguri, M. Nohara, and H. Takagi. Charge-order-maximized momentum-dependent superconductivity. *Nat Phys*, 3(10) :720–725, October 2007.
- [22] I. Guillamon, H. Suderow, S. Vieira, L. Cario, P. Diener, and P. Rodiere. Superconducting density of states and vortex cores of 2h-nbs[<sub>sub</sub> 2]. *Phys. Rev. Lett.*, 101(16) :166407–4, October 2008.
- [23] L.P. Gork'ov and G. Grüner. *Charge Density Waves in Solids*. Elsevier Science, 1989.
- [24] G. Grüner. *Density Waves in Solids*. Addison Wesley, 1994.
- [25] W. Kohn. Image of the fermi surface in the vibration spectrum of a metal. *Phys. Rev. Lett.*, 2(9) :393–, May 1959.
- [26] B. Renker, L. Pintschovius, W. Gläser, H. Rietschel, R. Comès, L. Liebert, and W. Drexel. Neutron-scattering study of the structural phase transition in the one-dimensional conductor k<sub>2</sub>pt(cn)<sub>4</sub>br<sub>0.3</sub>;3d<sub>2o</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 32(15) :836–, April 1974.

- [27] M. Héritier. *Cours "Physique statistique et transitions de phases" du parcours "Physique de la Matière Condensée" du Master 2 Recherche "Concepts Fondamentaux de la Physique", chapitre 6 : "Le gaz d'électrons" - <http://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article1356&lang=fr>*.
- [28] C. Schlenker, J. Dumas, C. Escribe-Filippini, and H. Guyot. Charge density wave instabilities and transport properties of the low-dimensional molybdenum bronzes and oxides. In C. Schlenker, editor, *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*. Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [29] P. A. Lee, T. M. Rice, and P. W. Anderson. Fluctuation effects at a peierls transition. *Phys. Rev. Lett.*, 31(7) :462–, August 1973.
- [30] G.A. Toombs. Quasi-one-dimensional conductors. *Physics Reports*, 40 :181, 1978.
- [31] D. Jérôme and H.J.Schulz. Organic conductors and superconductors. *Advances in Physics*, 31 :299, 1982.
- [32] G. Montambaux. *Cours de l'Ecole Polytechnique : "Physique à Basse Dimension - Conducteurs Quasi-Unidimensionnels"*, 2000.
- [33] S. Ravy, S. Rouziere, J.-P. Pouget, S. Brazovskii, J. Marcus, J.-F. Berar, and E. Elkaim. Disorder effects on the charge-density waves structure in v- and w-doped blue bronzes : Friedel oscillations and charge-density wave pinning. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(17) :174102, 2006.
- [34] D. Feinberg and J. Friedel. Elastic and plastic deformations of charge density waves. *J. Phys. France*, 49(3) :485–496, 1988.
- [35] Thierry Giamarchi and Pierre Le Doussal. Elastic theory of flux lattices in the presence of weak disorder. *Phys. Rev. B*, 52(2) :1242–1270, Jul 1995.
- [36] P. A. Lee and T. M. Rice. Electric field depinning of charge density waves. *Phys. Rev. B*, 19(8) :3970–r, April 1979.
- [37] R. M. Fleming and C. C. Grimes. Sliding-mode conductivity in nbse3 : Observation of a threshold electric field and conduction noise. *Phys. Rev. Lett.*, 42(21) :1423–, May 1979.
- [38] Z. Z. Wang, M. C. Saint-Lager, P. Monceau, M. Renard, P. Gressier, A. Meerschaut, L. Guemas, and J. Rouxel. Charge density wave transport in (tase4)2i. *Solid State Communications*, 46 :325, 1983.
- [39] P. Beauchene, J. Dumas, A. Janossy, J. Marcus, and C. Schlenker. Cdw transport in a0.30moo3 : Crystal quality, inhomogeneous conductivity and contact geometry. *Physica B+C*, 143 :126, 1986.
- [40] J.P. Pouget. Structural instabilities. In E.M. Conwell, editor, *Semiconductors and Semimetals, vol. 27*. Academic Press 1988, 1988.
- [41] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribaud, and K. Bechgaard. Superconductivity in a synthetic organic conductor (tmtsf)2pf6. *Journal de Physique Lettres*, 41 :95, 1980.
- [42] J.P. Pouget and S. Ravy. Structural aspects of the bechgaard salts and related compounds. *Journal de Physique I*, 6 :1501, 1996.

- [43] S.S.P. Parkin, F. Creuzet, D. Jérôme, J.M. Fabre, and K. Bechgaard. Pressure-temperature phase diagrams of several (tm<sub>2</sub>tf)<sub>2</sub>x compounds : stabilisation of a highly conducting metallic state under pressure in (tm<sub>2</sub>tf)<sub>2</sub>br. *Journal de Physique*, 44 :975, 1983.
- [44] B. Dumoulin, C. Bourbonnais, S. Ravy, J. P. Pouget, and C. Coulon. Fluctuation effects in low-dimensional spin-peierls systems : Theory and experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 76(8) :1360–, February 1996.
- [45] S. Tomic, J. R. Cooper, D. Jérôme, and K.g Bechgaard. Non-ohmic electrical transport in the spin-density-wave state of tetramethyltetraselenafulvalinium nitrate, (tm<sub>2</sub>sf)<sub>2</sub>no<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 62(4) :462–, January 1989.
- [46] A. Zettl, G. Grüner, and A. H. Thompson. Charge-density-wave transport in orthorhombic tas<sub>3</sub>. i. nonlinear conductivity. *Phys. Rev. B*, 26(10) :5760–, November 1982.
- [47] A. Zettl, C. M. Jackson, and G. Grüner. Charge-density-wave transport in orthorhombic tas<sub>3</sub>. ii. frequency-dependent conductivity. *Phys. Rev. B*, 26(10) :5773–, November 1982.
- [48] C. H. Chen, J. M. Gibson, and R. M. Fleming. Direct observation of charge-density-wave discommensurations and dislocations in 2h-tase<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 47(10) :723–, September 1981.
- [49] M. Greenblatt. Transition metal oxides bronzes with quasi low-dimensional properties. In Claire Schlenker, editor, *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*. Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [50] J. Graham and A.D. Wadsley. The crystal structure of the blue potassium molybdenum bronze, k<sub>0.28</sub>moo<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica*, 20 :93, 1966.
- [51] J. P. Pouget, B. Hennion, C. Escribe-Filippini, and M. Sato. Neutron-scattering investigations of the kohn anomaly and of the phase and amplitude charge-density-wave excitations of the blue bronze k<sub>0.3</sub>moo<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 43(10) :8421–, April 1991.
- [52] J.P. Pouget. Structural instabilities in the low dimensional molybdenum bronzes and oxides. In C. Schlenker, editor, *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*. Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [53] J.P. Pouget, S. Kagoshima ans C. Schlenker, and J. Marcus. Evidence for a peierls transition in the blue bronzes k<sub>0.30</sub>moo<sub>3</sub> and rb<sub>0.30</sub>moo<sub>3</sub>. *Journal de Physique Lettres*, 44 :113, 1983.
- [54] G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus, and C. Schlenker. The blue bronze k<sub>0.3</sub>moo<sub>3</sub> : A new one-dimensional conductor. *Solid State Communications*, 37(7) :599 – 603, 1981.
- [55] A. Tomeljak, H. Schafer, D. Stadter, M. Beyer, K. Biljakovic, and J. Demsar. Dynamics of photoinduced charge-density-wave to metal phase transition in k<sub>0.3</sub>moo<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 102(6) :066404–4, February 2009.
- [56] C. Brun, J. C. Girard, Z. Z. Wang, J. Marcus, J. Dumas, and C. Schlenker. Charge-density waves in rubidium blue bronze rb<sub>0.3</sub> mo o<sub>3</sub> observed by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 72(23) :235119–, December 2005.

- [57] B. Hennion, J. P. Pouget, and M. Sato. Charge-density-wave phase elasticity of the blue bronze. *Phys. Rev. Lett.*, 68(15) :2374–, April 1992.
- [58] Sylvain Ravy, Herwig Requardt, David Le Bolloc'h, Pascale Foury-Leylekian, Jean-Paul Pouget, Roland Currat, Pierre Monceau, and Michael Krisch. Inelastic x-ray scattering study of charge-density-wave dynamics in the rb0.3moo3 blue bronze. *Phys. Rev. B*, 69(11) :115113–, March 2004.
- [59] J. Dumas, C. Schlenker, J. Marcus, and R. Buder. Nonlinear conductivity and noise in the quasi one-dimensional blue bronze k0.30moo3. *Phys. Rev. Lett.*, 50(10) :757–, March 1983.
- [60] P. Ségransan, A. Jánossy, C. Berthier, J. Marcus, and P. Butaud. Nmr evidence of the fröhlich mode in rb0.30moo3. *Phys. Rev. Lett.*, 56(17) :1854–, April 1986.
- [61] A. Jánossy, C. Berthier, P. Ségransan, and P. Butaud. Measurement of the sliding charge-density-wave phase velocity in rb0.3moo3. *Phys. Rev. Lett.*, 59(20) :2348–, November 1987.
- [62] R.C. Rai, V.A. Bondarenko, and J.W. Brill. Electro-reflectance spectra of blue bronze. *The European Physical Journal B*, 35(2) :233–238, sep 2003.
- [63] T. Tamegai, K. Tsutsumi, S. Kagoshima, Y. Kanai, M. Tani, H. Tomozawa, M. Sato, K. Tsuji, J. Harada, M. Sakata, and T. Nakajima. X-ray evidence for a deformation of cdw during the sliding motion in k0.30moo3. *Solid State Communications*, 51(8) :585 – 589, 1984.
- [64] R. M. Fleming, R. G. Dunn, and L. F. Schneemeyer. Field-induced disorder in the charge-density-wave state of k0.30moo3. *Phys. Rev. B*, 31(6) :4099–, March 1985.
- [65] Chao hung Du, Yen-Ru Lee, Chung-Yu Lo, Hsiu-Hau Lin, Shih-Lin Chang, Mau-Tsu Tang, Yuri P. Stetsko, and Jey-Jau Lee. Direct measurement of spatial distortions of charge density waves in k0.3moo3. *Applied Physics Letters*, 88(24) :241916, 2006.
- [66] R. M. Fleming. Electric-field depinning of charge-density waves in nbse3. *Phys. Rev. B*, 22(12) :5606–, December 1980.
- [67] G. Grüner, L. C. Tippie, J. Sanny, W. G. Clark, and N. P. Ong. Frequency-dependent conductivity in nbse3. *Phys. Rev. Lett.*, 45(11) :935–, September 1980.
- [68] E. Sweetland, A. C. Finnefrock, W. J. Podulka, M. Sutton, J. D. Brock, D. DiCarlo, and R. E. Thorne. X-ray-scattering measurements of the transient structure of a driven charge-density wave. *Phys. Rev. B*, 50(12) :8157–8165, Sep 1994.
- [69] K. L. Ringland, A. C. Finnefrock, Y. Li, J. D. Brock, S. G. Lemay, and R. E. Thorne. Scaling in charge-density-wave relaxation : Time-resolved x-ray scattering measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 82(9) :1923–1926, Mar 1999.
- [70] D. DiCarlo, E. Sweetland, M. Sutton, J. D. Brock, and R. E. Thorne. Field-induced charge-density-wave deformations and phase slip in nbse3. *Phys. Rev. Lett.*, 70(6) :845–, February 1993.
- [71] H. Requardt, F. Ya. Nad, P. Monceau, R. Currat, J. E. Lorenzo, S. Brazovskii, N. Kirova, G. Grübel, and Ch. Vettier. Direct observation of charge density wave current conversion by spatially resolved synchrotron x-ray studies in nbse3. *Phys. Rev. Lett.*, 80(25) :5631–, June 1998.



- [72] S. Brazovskii, N. Kirova, H. Requardt, F. Ya. Nad, P. Monceau, R. Currat, J. E. Lorenzo, G. Grübel, and Ch. Vettier. Plastic sliding of charge density waves : X-ray space resolved-studies versus theory of current conversion. *Phys. Rev. B*, 61(16) :10640–, April 2000.
- [73] R. Danneau, A. Ayari, D. Rideau, H. Requardt, J. E. Lorenzo, L. Ortega, P. Monceau, R. Currat, and G. Grübel. Motional ordering of a charge-density wave in the sliding state. *Phys. Rev. Lett.*, 89(10) :106404–, August 2002.
- [74] A. Ayari, R. Danneau, H. Requardt, L. Ortega, J. E. Lorenzo, P. Monceau, R. Currat, S. Brazovskii, and G. Grübel. Sliding-induced decoupling and charge transfer between the coexisting q1 and q2 charge density waves in nbse3. *Phys. Rev. Lett.*, 93(10) :106404, Sep 2004.
- [75] A. W. Overhauser and A. Arrott. Mechanism of antiferromagnetism in chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 4(5) :226–, March 1960.
- [76] M. Héritier. *Cours "Transitions de phases, Magnétisme et Supraconductivité" du parcours "Physique de la Matière Condensée" du Master 2 Recherche "Concepts Fondamentaux de la Physique", chapitre 10 : "Magnétisme itinérant" - <http://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article1356&lang=fr>, 2005.*
- [77] A. Kotani. Theory of the incommensurate sinusoidal spin-density-wave in chromium and its alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 38 :974, 1975.
- [78] Eric Fawcett. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Rev. Mod. Phys.*, 60(1) :209–283, Jan 1988.
- [79] W M Lomer. Electronic structure of chromium group metals. *Proceedings of the Physical Society*, 80(2) :489–496, 1962.
- [80] J. L. Fry, N. E. Brener, D. G. Laurent, and J. Callaway. Fermi surface of paramagnetic and antiferromagnetic chromium. *Journal of Applied Physics*, 52(3) :2101–2103, 1981.
- [81] A. Arrott, S. A. Werner, and H. Kendrick. First-order magnetic phase change in chromium at 38.5°C. *Phys. Rev. Lett.*, 14(25) :1022–, June 1965.
- [82] G. E. Bacon. A neutron-diffraction study of very pure chromium. *Acta Crystallographica*, 14(8) :823–829, Aug 1961.
- [83] P. C. de Camargo, I. Mazzaro, C. Giles, F. Yokaichiya, A. J. A. de Oliveira, H. Klein, and J. Baruchel. Origin of single q charge-density wave domains in chromium. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 233(1-2) :65 – 68, 2001.
- [84] R. Street, B. C. Munday, B. Window, and I. R. Williams. Spin-density-wave distributions in chromium and chromium alloys. *Journal of Applied Physics*, 39(2) :1050–1056, 1968.
- [85] V.N. Bykov, V.S. Golovkin, N.V. Ageev, V.A. Levдик, and S.I. Vinogradov. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 128 :1153, 1959.
- [86] L. M. Corliss, J. M. Hastings, and R. J. Weiss. Antiphase antiferromagnetic structure of chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 3(5) :211–, September 1959.
- [87] G. Shirane and W.J. Takei. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17, Suppl. B-111 :35, 1962.

- [88] Doon Gibbs, K. M. Mohanty, and Jakob Bohr. High-resolution x-ray-scattering study of charge-density-wave modulation in chromium. *Phys. Rev. B*, 37(1) :562–, January 1988.
- [89] R. Pynn, W. Press, S. M. Shapiro, and S. A. Werner. Second and third harmonics of the spin density wave in chromium metal. *Phys. Rev. B*, 13(1) :295–, January 1976.
- [90] C.Y. Young and J.B. Sokoloff. The role of harmonics in the first order antiferromagnetic to paramagnetic transition in order. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 4 :1304, 1974.
- [91] R. S. Fishman and S. H. Liu. Magnetic structure and paramagnetic dynamics of chromium and its alloys. *Phys. Rev. B*, 47(18) :11870–, May 1993.
- [92] R. S. Fishman and S. H. Liu. Goldstone modes and low-frequency dynamics of incommensurate chromium alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 76(13) :2398–, March 1996.
- [93] Y. Tsunoda, M. Mori, N. Kunitomi, Y. Teraoka, and J. Kanamori. Strain wave in pure chromium. *Solid State Communications*, 14(3) :287 – 289, 1974.
- [94] C. Nourtier. Modulation magnétostrictive du paramètre de réseau dans des métaux antiferromagnétiques sinusoïdaux. *Journal de Physique*, 34(1) :57–65, 1973.
- [95] S. Nakajima and Y. Kurihara. Itinerant electron theory of strain wave in chromium. *Journal of the Physical Society of Japan*, 38 :330, 1975.
- [96] Y. Tsunoda, Y. Nakai, and N. Kunitomi. Phase relation between sdw and strain wave in chromium. *Solid State Communications*, 16(4) :443 – 445, 1975.
- [97] W.B. Cowan. Strain and the spin-flip transition in chromium : Laudau theory. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 8 :423, 1978.
- [98] M Mori and Y Tsunoda. Searching for charge density waves in chromium. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 5(7) :L77–L84, 1993.
- [99] R. S. Fishman and S. H. Liu. Effect of impurities on the magnetic ordering in chromium. *Phys. Rev. B*, 45(21) :12306–, June 1992.
- [100] E. Kravtsov, R. Brucas, B. Hjorvarsson, A. Hoser, A. Liebig, G. J. McIntyre, M. A. Milyaev, A. Nefedov, L. Paolasini, F. Radu, A. Remhof, V. V. Ustinov, F. Yakhov, and H. Zabel. Onset of spin-density-wave antiferromagnetism in cr/v multilayers. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(2) :024421, 2007.
- [101] A. M. N. Niklasson, Börje Johansson, and Lars Nordström. Spin density waves in thin chromium films. *Phys. Rev. Lett.*, 82(22) :4544–, May 1999.
- [102] Ravi K. Kummamuru and Yeong-Ah Soh. Electrical effects of spin density wave quantization and magnetic domain walls in chromium. *Nature*, 452(7189) :859–863, April 2008.
- [103] J. Unguris, R. J. Celotta, and D. T. Pierce. Magnetism in cr thin films on fe(100). *Phys. Rev. Lett.*, 69(7) :1125–, August 1992.
- [104] I. D. Parker and A. Zettl. Spin-density-wave pinning in chromium. *Phys. Rev. B*, 44(10) :5313–, September 1991.
- [105] G. Grüner. The dynamics of spin-density waves. *Rev. Mod. Phys.*, 66(1) :1–, January 1994.

- [106] P. J. Metaxas, J. P. Jamet, A. Mougin, M. Cormier, J. Ferre, V. Baltz, B. Rodmacq, B. Dieny, and R. L. Stamps. Creep and flow regimes of magnetic domain-wall motion in ultrathin pt/co/pt films with perpendicular anisotropy. *Phys. Rev. Lett.*, 99(21) :217208–4, November 2007.
- [107] M. Kleiber, M. Bode, R. Ravlic, and R. Wiesendanger. Topology-induced spin frustrations at the cr(001) surface studied by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 85(21) :4606–, November 2000.
- [108] K. Chesnel, M. Belakhovsky, G. van der Laan, F. Livet, A. Marty, G. Beutier, S. P. Collins, and A. Haznar. Tracking the local reversal processes in nanostructures by magnetic speckles. *Phys. Rev. B*, 70(18) :180402, Nov 2004.
- [109] L. Paolasini, C. Detlefs, C. Mazzoli, S. Wilkins, P. P. Deen, A. Bombardi, N. Kernavanois, F. de Bergevin, F. Yakhou, J. P. Valade, I. Breslavetz, A. Fondacaro, G. Pepellin, and P. Bernard. Id20 : a beamline for magnetic and resonant x-ray scattering investigations under extreme conditions. *Journal of Synchrotron Radiation*, 14(4) :301–312, 2007.
- [110] V. L.R. Jacques, D. Le Bolloc’h, S. Ravy, C. Giles, F. Livet, and S. B. Wilkins. Spin density wave dislocation in chromium probed by coherent x-ray diffraction. *Eur. Phys. J. B*, 70(3) :317–325, 2009.
- [111] F. de Bergevin and M. Brunel. Diffraction of x-rays by magnetic materials. i. general formulae and measurements on ferro- and ferrimagnetic compounds. *Acta Crystallographica Section A*, 37(3) :314–324, May 1981.
- [112] M. Blume and Doon Gibbs. Polarization dependence of magnetic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 37(4) :1779–1789, Feb 1988.
- [113] Christian Vettier. Resonant x-ray scattering from magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 129(1) :59 – 65, 1994.
- [114] D. Mannix, P.C. de Camargo, C. Giles, A.J.A. de Oliveira, F. Yokaichiya, and C. Vettier. The chromium spin density wave : magnetic x-ray scattering studies with polarisation analysis. *The European Physical Journal B*, 20(1) :19–25, 2001.
- [115] J. P. Hill, G. Helgesen, and Doon Gibbs. X-ray-scattering study of charge- and spin-density waves in chromium. *Phys. Rev. B*, 51(16) :10336–, April 1995.
- [116] F. Livet, F. Bley, M. Sutton, J. Mainville, E. Geissler, G. Dolino, and R. Caudron. Using direct illumination ccds as high-resolution area detectors for x-ray scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 451 :596, 2000.
- [117] S. K. Burke, W. G. Stirling, K. R. A. Ziebeck, and J. G. Booth. Magnetic excitations in the incommensurate phases of chromium metal. *Phys. Rev. Lett.*, 51(6) :494–, August 1983.
- [118] I.K. Robinson, Y. Da, T. Spila, and J.E. Greene. Coherent diffraction patterns of individual dislocation strain fields. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38 :A7, 2005.
- [119] D. Le Bolloc’h, S. Ravy, J. Dumas, J. Marcus, F. Livet, C. Detlefs, F. Yakhou, and L. Paolasini. Charge density wave dislocation as revealed by coherent x-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 95(11) :116401, 2005.

- [120] P.G. Evans, E.D. Isaacs, G. Aepli, Z. Cai, and B. Lai. X-ray microdiffraction images of antiferromagnetic domain evolution in chromium. *Science*, 295 :1042, 2002.
- [121] V.L.R. Jacques, D. Le Bolloc'h, and S. Ravy. Density wave defects in chromium probed by coherent x-rays. *Physica B : Condensed Matter*, 404(3-4) :573 – 575, 2009. Proceedings of the International Workshop on Electronic Crystals on Strongly Correlated Electron Systems.
- [122] Z. Boekelheide, E. Helgren, and F. Hellman. Spin-density wave in polycrystalline cr films from infrared reflectivity. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(22) :224429, 2007.
- [123] J.P. Jamet and P. Lederer. Observation of a new memory effect in a modulated structure. *Journal de Physique Lettres*, 44 :L257, 1983.
- [124] J. Dumas, B. Laayadi, and R. Buder. Metastable electron-paramagnetic-resonance spectra in the charge-density-wave state of pure and v-doped blue bronzes  $\text{a0.3moo3}$  ( $\text{a=k}$ ,  $\text{rb}$ ). *Phys. Rev. B*, 40(5) :2968–, August 1989.
- [125] D. Feinberg and J. Friedel. Imperfections of charge density waves. In Claire Schlenker, editor, *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*. Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [126] S. V. Zaitsev-Zotov, G. Remenyi, and P. Monceau. Strong-pinning effects in low-temperature creep : Charge-density waves in  $\text{tas3}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 78(6) :1098–, February 1997.
- [127] D. Le Bolloc'h, V. L. R. Jacques, N. Kirova, J. Dumas, S. Ravy, J. Marcus, and F. Livet. Observation of correlations up to the micrometer scale in sliding charge-density waves. *Physical Review Letters*, 100(9) :096403, 2008.
- [128] C. E. Sosolik, Joseph A. Stroscio, M. D. Stiles, E. W. Hudson, S. R. Blankenship, A. P. Fein, and R. J. Celotta. Real-space imaging of structural transitions in the vortex lattice of  $\text{v3si}$ . *Phys. Rev. B*, 68(14) :140503–, October 2003.
- [129] Per Bak and J. von Boehm. Ising model with solitons, phasons, and "the devil's staircase". *Phys. Rev. B*, 21(11) :5297–, June 1980.
- [130] P Bak. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase. *Reports on Progress in Physics*, 45(6) :587–629, 1982.
- [131] W. L. McMillan. Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge-density-wave phase transition. *Phys. Rev. B*, 14(4) :1496–, August 1976.
- [132] Yu. I. Latyshev, P. Monceau, S. Brazovskii, A. P. Orlov, and T. Fournier. Observation of charge density wave solitons in overlapping tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 95(26) :266402–, December 2005.
- [133] R.A. Cowley. Structural phase transitions i. landau theory. *Advances in Physics*, 29 :1, 1980.
- [134] N. Kirova. Long-range and local instabilities in sliding charge density waves. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 22(6) :559–563, August 2009.



# A. Calcul de l'angle azimuthal pour être en diffraction simultanée de l'ODS et de l'ODC du chrome

Cette expérience avait pour objectif de mettre les réflexions  $(0, 0, 1 - \delta)$  associée à l'ODS et  $(0, \bar{1}, 1 - 2\delta)$  associée à l'ODC en condition de diffraction simultanément. Pour cela, il faut tout d'abord placer la première réflexion  $(0, 0, 1 - \delta)$  en condition de diffraction, puis faire tourner l'échantillon autour de ce vecteur de diffraction de manière à faire tourner l'espace réciproque également autour de ce même vecteur, jusqu'à ce que la réflexion  $(0, \bar{1}, 1 - 2\delta)$  intercepte la sphère d'Ewald. Elle est alors à son tour en condition de diffraction, alors que la première n'a pas bougé. Le but de cette annexe est de montrer comment faire le calcul de l'angle de rotation azimuthal nécessaire pour se placer dans de telles conditions de diffraction simultanée, et des angles auxquels il faut placer le détecteur pour les observer, en utilisant un diffractomètre en 'bras levant', c'est-à-dire en utilisant deux angles de rotation pour le bras détecteur. Cette géométrie est intéressante car le volume sondé est alors identique pour les deux réflexions, et seul un déplacement du détecteur est nécessaire. Au-delà de la présente expérience, cette géométrie est très intéressante dans de nombreux cas, où les réflexions doivent être comparées en sondant le même volume de l'échantillon.

L'expérience a été réalisée à une énergie de 5,95 keV ( $\lambda = 2,0837 \text{ \AA}$ ), à 140 K, température pour laquelle le chrome se trouve dans une structure cubique centrée de paramètre de maille  $a = 2,88 \text{ \AA}$ . La petite valeur de  $a$  limite fortement le nombre de réflexions accessibles, et donc le nombre de possibilités pour la paire de réflexions en diffraction simultanée. Les deux réflexions choisies constitue la seule paire de réflexions accessibles.

Dans ces conditions, l'angle de Bragg de la réflexion associée à l'ODS est  $\theta_{ODS} = 20,13^\circ$ . Il faut ensuite tourner autour du vecteur  $q_{ODS} = (0, 0, 1 - \delta)$  d'un angle  $\alpha$  pour que la réflexion  $(0, \bar{1}, 1 - 2\delta)$  intercepte la sphère d'Ewald. Pour cela, il faut tout d'abord donner l'équation paramétrée de la sphère d'Ewald, dans le repère tracé sur la figure 4.18. En appelant  $x$ ,  $y$  et  $z$  les axes  $[H00]$ ,  $[0K0]$  et  $[00L]$  respectivement, on obtient comme équation paramétrée de la sphère d'Ewald :

$$\left(x + \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta\right)^2 + y^2 + \left(z - \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta\right)^2 = \frac{2\pi^2}{\lambda} \quad (15)$$

Il faut ensuite faire tourner le vecteur  $q_{ODC} = \frac{2\pi}{a} (0, 1, 1 - 2\delta)$  en effectuant une rotation

suivant l'axe  $z$ , d'angle  $\alpha$ , définie par la matrice de rotation  $\mathcal{R}(\alpha)$  :

$$\mathcal{R}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (16)$$

Le vecteur  $q'_{ODC}$  obtenu par rotation de  $q_{ODC}$  avec  $\mathcal{R}(\alpha)$  est donné par :

$$q'_{ODC} = \mathcal{R}(\alpha) q_{ODC} = \frac{2\pi}{a} (-\sin \alpha, \cos \alpha, 1 - 2\delta) = (x', y', z') \quad (17)$$

La condition sur  $\alpha$  pour que  $q'_{ODC}$  appartienne à la sphère d'Ewald est donc donnée par l'équation :

$$\left(x' + \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta\right)^2 + y'^2 + \left(z' - \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta\right)^2 = \frac{2\pi^2}{\lambda} \quad (18)$$

En remplaçant  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  par leur valeur en fonction de  $\alpha$ , et en résolvant cette équation, on obtient la formule suivante pour  $\alpha$  :

$$\alpha = \sin^{-1} \left[ \frac{\lambda}{2a \cos \theta} \left( 1 + \frac{a^2}{\lambda^2} \cos^2 \theta + \left( 1 - 2\delta - \frac{a}{\lambda} \sin \theta \right)^2 - \frac{a^2}{\lambda^2} \right) \right] \quad (19)$$

Avec les valeurs numériques  $\theta = 20, 13^\circ$ ,  $a = 2,88 \text{ \AA}$ , et  $\lambda = 2,08 \text{ \AA}$ , on obtient :

$$\alpha = 21,6^\circ \quad (20)$$

Une fois connue la disposition de l'échantillon pour que les deux réflexions soient simultanément en condition de Bragg, il faut calculer les angles auxquels le détecteur doit être placé pour les détecter. Pour la réflexion associée à l'ODS, la solution est triviale puisque la diffraction se fait en géométrie symétrique, dans le plan horizontal. On a donc tout simplement :  $2\theta = \text{Gamma} = 40,26^\circ$ . Par contre, la situation est plus compliquée pour la réflexion associée à l'ODC, qui est en géométrie asymétrique, et fait intervenir une combinaison de Delta et Gamma. Pour calculer ces deux angles dans le cas de cette réflexion, calculons l'intersection de la sphère d'Ewald avec le vecteur de diffusion  $q'_{ODC}$ . La sphère d'Ewald s'exprime en fonction des angles Delta et Gamma suivant l'équation paramétrée :

$$\begin{cases} x = \frac{2\pi}{\lambda} \cos(\text{Delta}) \cos(\text{Gamma} - \theta) - \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta \\ y = -\frac{2\pi}{\lambda} \sin \text{Delta} \\ z = \frac{2\pi}{\lambda} \cos(\text{Delta}) \sin(\text{Gamma} - \theta) + \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \end{cases} \quad (21)$$

Par ailleurs, le vecteur de diffusion  $q'_{ODC}$  a pour expression celle donnée à l'équation 17. En égalisant les deux composantes suivant  $y$ , on trouve :

$$\text{Delta} = \sin^{-1} \left( -\frac{\lambda}{a} \cos \alpha \right) \quad (22)$$

et en égalisant les composantes  $x$  et  $z$ , on trouve deux expressions équivalentes pour Gamma :



$$Gamma = \begin{cases} \theta + \cos^{-1} \left[ \frac{\cos \theta - \frac{\lambda}{a} \sin \alpha}{\cos Delta} \right] \\ \theta + \sin^{-1} \left[ \frac{\frac{\lambda}{a}(1-2\delta) - \sin \theta}{\cos Delta} \right] \end{cases} \quad (23)$$

L'application numérique donne :

$$\begin{cases} Delta = 42,1811^\circ \\ Gamma = 44,8755^\circ \end{cases} \quad (24)$$

On vérifie que  $\cos(Delta) \cos(Gamma) = \cos(2\theta)$ .



## B. Influence de la parité de la phase d'une ODC sur le profil de diffraction

Dans cette annexe, nous proposons de montrer l'influence de la parité de la phase introduite dans la modulation ODC sur le profil de diffraction. Plus précisément, nous allons voir que dans le cas où la phase est paire, la transformée de Fourier est symétrique en  $q$  autour de la réflexion satellite associée à l'ODC. Dans le cas d'une phase impaire, ceci n'est plus vrai.

Considérons donc une modulation de la charge à 1D du type :

$$\rho(x) = \rho_0 \cos(2k_F x + \varphi(x)) \quad (25)$$

L'amplitude diffusée en un vecteur d'onde  $q$  vaut alors :

$$F(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(2k_F x + \varphi(x)) e^{-iqx} dx \quad (26)$$

Ainsi, aux vecteurs d'ondes particuliers  $q = 2k_F \pm \delta q$ , on a :

$$F(2k_F \pm \delta q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(2k_F x + \varphi(x)) e^{-i(2k_F \pm \delta q)x} dx \quad (27)$$

**Cas où  $\varphi(x)$  est paire :**  $\varphi(-x) = \varphi(x)$  :

Commençons par calculer  $F(2k_F - \delta q)$  :

$$F(2k_F - \delta q) \stackrel{x' \equiv -x}{=} - \int_{+\infty}^{-\text{infy}} \cos(-2k_F x' + \varphi(-x')) e^{+i(2k_F - \delta q)x'} dx' \quad (28)$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\varphi(x') - \delta q x')} dx' + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i4k_F x'} e^{-i(\varphi(x') + \delta q x')} dx' \quad (29)$$

En outre :

$$F(2k_F + \delta q) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\varphi(x) - \delta q x)} dx + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i4k_F x} e^{-i(\varphi(x) + \delta q x)} dx \quad (30)$$

Les deuxièmes termes des équations 29 et 30 sont non nuls seulement si  $\pm \delta q$  vaut  $\pm 4k_F$ , ce qui correspond en fait à une intensité apparaissant en  $-2k_F$ . Les seuls termes importants sont donc les premiers termes de ces deux équations, qui sont strictement identiques.

L'intensité trouvée en  $2k_F + \delta q$  et  $2k_F - \delta q$  est donc strictement égale quand  $\varphi(x)$  est paire.

**Cas où  $\varphi(x)$  est impaire :  $\varphi(-x) = -\varphi(x)$  :**

Réitérons le même raisonnement en considérant cette fois le cas d'une phase impaire.

Alors :

$$F(2k_F - \delta q) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\varphi(x') + \delta q x')} dx' + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i4k_F x'} e^{-i(-\varphi(x') + \delta q x')} dx' \quad (31)$$

et :

$$F(2k_F + \delta q) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\varphi(x) - \delta q x)} dx + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i4k_F x} e^{-i(\varphi(x) + \delta q x)} dx \quad (32)$$

À nouveau, seul le premier terme des deux équations 31 et 32 est à considérer pour étudier le comportement de l'intensité autour de  $q = +2k_F$ . Dans le cas d'une phase impaire, et le cas  $\varphi(x) = 0$  mis à part, on voit que l'intensité ne prendra pas la même valeur en  $2k_F + \delta q$  et  $2k_F - \delta q$ .

Ces calculs montrent donc que s'il est possible de trouver une origine à la phase telle que celle-ci soit paire, alors aucune asymétrie des satellites secondaires en  $2k_F + \delta q$  et  $2k_F - \delta q$  ne pourra être reproduite. Par contre, une phase impaire est à même de faire sortir cette asymétrie de manière naturelle.

# Application de la diffraction cohérente des rayons X à l'étude de défauts topologiques dans les structures atomiques et électroniques

## Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour fil conducteur l'utilisation de la diffraction cohérente des rayons X pour mettre en lumière différents phénomènes physiques. La détection de défauts topologiques, auxquels les faisceaux cohérents sont très sensibles, permet de tirer des conclusions sur l'ordre ou le désordre trouvés dans les systèmes étudiés. La notion de cohérence des rayons X est tout d'abord exposée, puis la caractérisation de profils de diffraction cohérente en présence de défauts topologiques est présentée à travers une étude des boucles de dislocation dans le silicium. Cette technique a ensuite été appliquée à l'étude de composés présentant des ordres électroniques incommensurables, tels que les Ondes de Densité de Charge (ODC) et les Ondes de Densité de Spin (ODS). Plusieurs systèmes ont été étudiés : le chrome pur monocristallin, le bronze bleu  $K_{0.3}MoO_3$ , et  $NbSe_3$ . Dans le cas du chrome, les résultats obtenus posent la question du lien réel existant entre ODC et ODS. Par ailleurs, une dislocation magnétique isolée en volume a été détectée, et a permis de soulever la question des constantes de force de l'ODS du spin. Le bronze bleu et  $NbSe_3$  ont été étudiés sous champ électrique. Un ordre à très grande distance a été observé dans les ODC du bronze bleu et de  $NbSe_3$ , dans le régime de glissement. Nous proposons une description en termes de phase, à l'aide d'un modèle de type réseau de solitons.

**Mots Clés :** Diffraction cohérente des rayons X, dislocation, onde de densité de charge, onde de densité de spin, bronze bleu, chrome, silicium,  $NbSe_3$ .

## Abstract

In the present work, coherent x-ray diffraction has been used to highlight various physical phenomena. In most cases, the detection of topological defects allows drawing conclusions about the order or disorder in the periodic arrangements, and coherent x-ray diffraction is well suited for their detection. First of all, the notion of coherence will be exposed, and the main characteristics of the profiles obtained by coherent x-ray diffraction when a topological defect is present in the illuminated volume will be exposed through measurements carried out in a silicon sample containing well-known dislocation loops. This technique was then used for the study of electronic crystals, such as incommensurate Charge Density Wave (CDW) and Spin Density Wave (SDW) compounds. Several systems were studied : pure monocrystalline chromium, blue bronze  $K_{0.3}MoO_3$ , and  $NbSe_3$ . In the case of chromium, our results show that the SDW and the CDW behave differently, and are not organized the same way, which raises the question of the link between these two modulations. Besides, an isolated bulk magnetic dislocation was detected, and allowed to extract the SDW force constants of chromium. Blue bronze and  $NbSe_3$  were studied under electric field, in the sliding CDW state. A very long range order was observed in this regime. A description in terms of a soliton-like lattice is proposed.

**Key Words :** Coherent x-ray diffraction, dislocation, charge density wave, spin density wave, blue bronze, chromium, silicon,  $NbSe_3$ .