

FR 82 01121

DIFFRACTION DES ELECTRONS DE HAUTE ENERGIE

A. BOURRET

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble  
Département de Recherche Fondamentale  
Section de Physique du Solide  
85X - 38041 GRENOBLE CEDEX (France)

Ecole d'été de Microscopie électronique en sciences des  
matériaux.

Bombannes, France, 21 Septembre - 3 Octobre 1981.  
CEA - CONF 6000

## INTRODUCTION

Bien que la diffraction des électrons par un cristal ait été découverte il y a plus de 50 ans en même temps que celle des rayons X, elle n'a pas été aussi largement utilisée que cette dernière pour les études structurales. Si l'on fait exception des importants développements dus à Vainsthein (1) la contribution de la technique de diffraction des électrons a été assez faible. Ceci était dû à un certain nombre de désavantages difficiles à surmonter car l'interaction électron matière est forte. Ainsi cette interaction doit être traitée de manière dynamique pour être interprétée et il n'y a pas en général de relation simple entre les amplitudes diffractées (ou leur phase) et la structure. De plus la transparence de la matière aux électrons étant limitée (100 - 1000 Å) il est difficile d'obtenir des échantillons suffisamment uniformes (en épaisseur et en orientation) pour produire des résultats capables d'être confrontés à la théorie. C'est ainsi que les théories de la diffraction d'électrons se sont essentiellement développées pour expliquer les images obtenues au microscope électronique en transmission (MET) dans un mode d'observation simple à deux faisceaux prépondérants. Ce mode a permis tout le développement des études sur les défauts et leur caractérisation géométrique expérimentale (vecteurs de faute, vecteurs de Burgers...).

Des effets plus subtils (potentiels critiques) et la nécessité d'expliquer les images obtenues avec des électrons de plus haute énergie ont conduit aux développements de la théorie à N ondes. Parallèlement l'amélioration de la résolution l'apparition des premières images de structure, et le développement du microscope à balayage en transmission entraînaient l'apparition d'une approche différente de la diffraction des électrons basée sur l'optique physique développée essentiellement par l'école australienne de M. Cowley. Depuis de nombreux auteurs ont montré l'équivalence de ces deux approches, leurs mérites respectifs et ont fait ressortir les différents niveaux d'approximation requis.

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble - Département de Recherche Fondamentale,  
Section de Physique du Solide - 85 X - 38041 GRENOBLE, Cédex (France).

Pour notre part, nous nous contenterons de déduire les équations de base donnant l'onde à la sortie de la lame dans les deux types d'approche pour un cristal parfait et de montrer leur équivalence. Nous envisagerons ensuite le cas plus complexe du cristal imparfait dans ces deux approches.

Dans tous les cas nous nous limiterons à la diffraction des électrons de haute énergie ( $> 50$  keV) car la diffraction des électrons lents requiert une approche spécifique, la rétrodiffusion ne pouvant y être négligée.

De nombreuses revues sur la diffraction dynamique des électrons ont été écrites récemment. Citons par exemple les livres "Diffraction Physics" (2) et, "Electron Diffraction 1927-1977" (3).

#### LES DIFFERENTES HYPOTHESES DE BASE

La propagation d'une particule (électrons) dans un potentiel scalaire quelconque  $\phi(\vec{r})$  se traite en résolvant l'équation de Schrödinger avec les conditions aux limites appropriées. Dès maintenant cependant nous allons nous restreindre par souci de simplification à un certain nombre de conditions :

a) Nous considérons uniquement un potentiel non dépendant du temps négligeant ainsi les diffusions inélastiques. Bien que la théorie dynamique de la diffraction compte tenu des phénomènes inélastiques peut être déduite d'une équation de Schrödinger dépendante du temps sous la forme proposée par Yoshioka (4), très peu de travaux ont été effectués dans cette direction (5). Cependant l'effet des inélastiques sur la diffraction élastique peut être incluse de manière phénoménologique en introduisant un potentiel  $\phi(r)$  complexe. Ce traitement a été justifié par Yoshioka (4) et d'autres (6) et ce potentiel est souvent appelé potentiel optique soit  $\phi^{opt}(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + i\phi'(r)$  par analogie avec l'emploi d'une constante diélectrique complexe en optique ou en diffraction de rayons X. Beaucoup d'efforts ont été faits pour comprendre le sens physique des parties réelles et imaginaires de ce potentiel et d'en donner une bonne estimation. En principe le potentiel réel  $\phi(\vec{r})$  doit représenter l'interaction coulombienne plus l'échange : cependant le terme d'échange est négligeable à haute énergie (7) et le cristal est essentiellement coulombien. Mais les électrons rapides "voient" le potentiel cristallin total, celui-ci incluant les effets de liaisons de l'état solide et les effets d'échange et de corrélation entre électrons du solide. Ainsi le facteur de structure atomique de Born,  $f_e$ , souvent introduit comme description de  $\phi(\vec{r})$  n'en est qu'une première approximation et il faudrait y ajouter les effets de liaison. Ceci revient à dire que le potentiel du cristal n'est pas égal à la somme des potentiels d'atomes isolés centrés sur les positions atomiques. Ces effets bien que déjà mis en évidence par mesure des potentiels critiques (8) restent cependant faibles pour pouvoir être d'habitude négligés.

La partie imaginaire  $\phi'(r)$  est caractérisée dans le cristal par ses coefficients de Fourier  $\phi'_0$  et  $\phi'_g$  correspondant au vecteur de diffraction  $g$ . La partie centrale  $\phi'_0$  décrit l'absorption des élastiques avec un libre parcours moyen  $\Lambda_0$  : la constante diélectrique complexe donne une bonne approximation de ce terme et elle représente des modes d'excitation collectifs tels que les plasmons (9). D'un autre côté la partie anormale  $\phi'_g$  provient surtout des diffusions à grand angle par phonons comme l'ont montré Hall et Hirsch (10). Deux tables différentes de  $\phi'_g$  ont été calculées : celle de Humphreys et Hirsch (11) et celle de Radi (12). Ces calculs conduisent tous à des ordres de grandeur tels que  $\phi'(\vec{r}) \sim 0,1 \phi(\vec{r})$ .

b) Les vibrations atomiques thermiques déjà incluses dans la partie imaginaire du potentiel affectent également la partie réelle. Un potentiel moyen  $\langle \phi(\vec{r}) \rangle$  est d'ordinaire introduit par convolution avec la fonction de distribution des vibrations thermiques. Dans un cristal les coefficients de Fourier  $\phi_g$  sont alors à multiplier par le facteur de Debye Waller usuel. Des calculs dynamiques exacts incluant les vibrations du cristal n'ont jamais été tentés excepté un seul cas (13) : les vibrations du cristal peuvent en effet être simulées par des déplacements aléatoires au cours d'un calcul utilisant la méthode multicouche.

c) Les effets relativistes doivent être inclus. Pour cela il a été montré qu'il était suffisant d'inclure dans les équations non relativistes les expressions relativistes pour la masse de l'électron  $m$  et le vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

Enfin nous allons voir que dans toutes les approches nous pouvons faire une simplification fondamentale avec les électrons de haute énergie : c'est l'approximation de diffusion vers l'avant. La forme particulière du potentiel centré autour de chaque atome (rayon d'action  $\sim a$ ) et l'ordre de grandeur de  $\lambda$  sont tels ( $\lambda \ll a$ ) que la diffusion présente un pic très important vers l'avant et nous pouvons négliger les retrodiffusés. Ceci permettra d'une part d'éliminer dans les solutions les ondes présentant des composantes selon le vecteur incident négatives rétrodiffusées et d'autre part d'effectuer l'approximation de Fresnel.

## CRISTAL PARFAIT

### 1 - Introduction

Bien qu'un cristal réel contienne de nombreux défauts il est souvent possible de considérer (petite dimension par exemple) que le cristal se comporte comme un cristal parfait idéal, c'est-à-dire un milieu tridimensionnel strictement périodique. Dès l'abord cependant nous nous apercevons qu'une dimension en général le long de la propagation des électrons (soit l'axe  $z$ ) est très limitée. L'épaisseur de l'échantillon  $z$  étant cependant grande devant les distances

atomiques et a fortiori la longueur d'onde, les perturbations dues aux surfaces seront négligées (ondes évanescentes et extension du potentiel en dehors du cristal). Il n'en reste pas moins que le milieu n'étant pas infini dans cette direction les points du réseau réciproque qui définissent les directions possibles de diffraction sont allongés parallèlement à  $z$ . Le facteur de forme en bâtonnet  $S(\vec{u})$  est égal à la T.F. de la fonction volume  $V(\vec{r})$ . Les conditions de diffraction seront obtenues pour une incidence donnée des électrons  $\vec{k}$  par la construction d'Ewald (fig. 1) : les vecteurs d'onde après diffusion élastique par le cristal

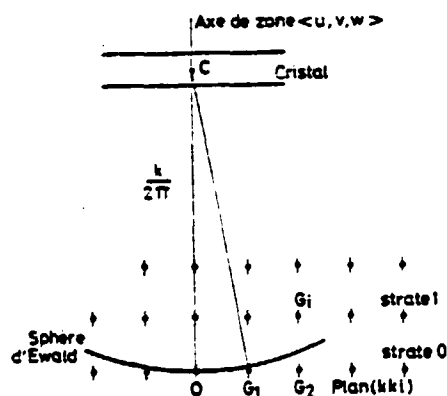


Fig. 1. Construction des faisceaux diffractés par un cristal parfait d'épaisseur  $z$ .

sont donnés par l'intersection de la sphère d'Ewald de rayon  $\frac{k}{2\pi}$  avec les bâtonnets  $S(u)$ . Tout le problème de la théorie de la diffraction dynamique revient maintenant à calculer les amplitudes et phases de ces divers faisceaux à la sortie de la lame, ou ce qui revient au même la fonction d'onde complexe  $\psi_0(\vec{x}, z)$  sur la face de sortie de la lame. Pour cela nous utiliserons successivement les approches "optique" et "mécanique quantique". L'espace réciproque est ainsi rendu discret et la décomposition en série de Fourier de  $\psi_0$  sera naturelle. De plus le rayon de la sphère d'Ewald étant grand les seules ondes excitées de manière notable se trouveront être celles données par un seul plan  $(hkl)$  du réseau réciproque, proche de la normale à  $\vec{k}$ .

## 2 - L'approche "optique physique"

Cette approche permet une compréhension globale du phénomène. Elle fut développée par Cowley en 1957 de manière intuitive en supposant que la propagation des électrons pouvait se traiter de façon quasi classique. Jusqu'à une date récente le lien entre cette approche et la nature exacte des approximations utilisées n'était pas bien compris. Cependant les travaux de Goodman et Moodie (14) et surtout de Van Dyck (15) devaient éclairer et justifier cette approche. Aussi est-il intéressant de la traiter complètement dans le cadre d'une approche classique réservant à plus tard une démonstration plus rigoureuse à partir de la mécanique quantique.

2.1. Formulation de base. Utilisant la formulation classique du phénomène de propagation au sens de Kirchhoff valable pour toute équation d'onde de la forme

$$(\Delta + k^2) \psi(\vec{r}) = 0$$

[1]

$\psi(\vec{x}, z)$  se propageant principalement selon la direction  $z$  se déduit de l'onde  $\psi(\vec{x}, 0)$  par une opération de convolution. Posant  $\psi(\vec{x}, z) = \exp ikz \tau(\vec{x}, z)$  pour sortir les principales variations en  $z$ , la propagation de  $\psi$  est donnée par l'équation en  $\tau$  :

$$\tau(\vec{x}, z) = -\frac{i}{\lambda z} \exp(i\pi \vec{x}^2 / \lambda z) \star_{\vec{x}} \tau(\vec{x}, 0) = P(\vec{x}, z) \star_{\vec{x}} \tau(\vec{x}, 0) \quad [2]$$

ou dans l'espace réciproque

$$\hat{\tau}(\vec{u}, z) = \exp(i\pi \lambda z \vec{u}^2) \cdot \hat{\tau}(\vec{u}, 0) = \hat{P}(\vec{u}, z) \cdot \hat{\tau}(\vec{u}, 0) \quad [3]$$

Nous appellerons  $P$  la fonction de propagation.

Décomposons par la pensée un objet tridimensionnel éclairé par une onde d'entrée plane  $\psi^{(0)} = \exp ikz$  en une série de lames successives d'épaisseur  $\Delta z_i$ . Projétons également toute la matière contenue dans une lamelle  $i$  sur un plan et supposons que l'interaction électrons-matière se traduise par une transparence  $T_i(\vec{x})$ . L'épaisseur de la lame étant très faible l'approximation de Glauber de l'objet de phase est valable et fournit l'expression de cette transparence soit

$$T_i(\vec{x}) = \exp i \chi_i(\vec{x}) \quad [4]$$

$$\text{avec } \chi_i(\vec{x}) = -\frac{1}{\hbar v} \int_{z_i - \Delta z_i}^{z_i} e \phi(\vec{x}, z) dz = -\sigma \phi_i^P(\vec{x}) \Delta z_i \quad [5]$$

( $e \phi$  ou  $\sigma \phi^P$  sont négatifs pour les électrons).

$\sigma$  est la constante d'interaction très souvent utilisée dans la littérature.

Quelques expressions en sont  $\sigma = \frac{e}{\hbar v} = \frac{\pi e}{\lambda \epsilon} = \frac{2\pi m y e \lambda}{h^2}$  ( $\epsilon$  est l'énergie totale de l'électron relativiste).

$\phi_i^P(\vec{x})$  est le potentiel projeté moyenné sur l'épaisseur  $\Delta z_i$ .

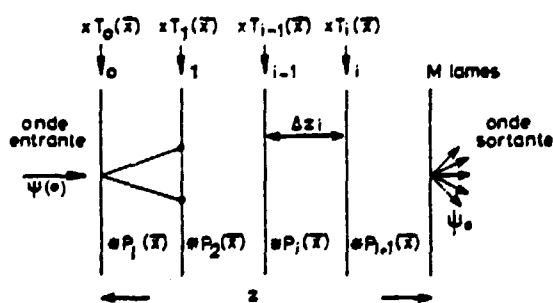


Fig. 2 : Schéma de la décomposition en couches successives d'un objet d'épaisseur  $z$ .  $T_i(\vec{x})$  est la fonction de transmission du plan  $i$  et  $P_i(\vec{x})$  le propagateur entre le plan  $i$  et  $i - 1$ .

L'onde à la sortie d'une lame  $i$  d'épaisseur très faible est postulée être égale à l'action séparée d'une transmission puis d'une propagation soit :

$$\psi_i(\vec{x}) = T_i(\vec{x}) \cdot [\psi_{i-1}(\vec{x}) \star_{\vec{x}} P_i(\vec{x}, \Delta z_i)]$$

soit sous forme plus explicite :

$$\psi_i(\vec{x}) = \exp -i\sigma \phi_i^P(\vec{x}) \Delta z_i [\psi_{i-1}(\vec{x}) \star_{\vec{x}} \frac{-i}{\lambda \Delta z_i} \exp(i\pi \vec{x}^2 / \lambda \Delta z_i)] \quad [6]$$

ou dans le réseau réciproque après Transformée de Fourier :

$$\hat{\psi}_i(\vec{u}) = \text{TF} [\exp -i\sigma \phi_i^P(\vec{x}) \Delta z_i] \star_{\vec{u}} [\hat{\psi}_{i-1}(\vec{u}) \cdot \exp(-i\pi \lambda \Delta z_i \vec{u}^2)] \quad [7]$$

L'application successive des formules de recurrence [6] ou [7] sur les M lames avec  $M \Delta z_1 = z$  fournit l'onde à la sortie. La propagation est multiplicative dans l'espace réciproque, alors que la transmission l'est dans l'espace réel. Cette dualité peut être exploitée dans les calculs numériques pour supprimer les opérations de convolution en travaillant alternativement dans l'espace réel et réciproque.

2.2. Cas du milieu périodique. Pour un cristal périodique les opérations de convolution se réduisent à des sommes d'éléments discrets. De plus pour simplifier il est agréable d'opérer sur des lamelles identiques (épaisseur et potentiel projeté) : alors (7) se réduit à :

$$\psi_g^{(i)} = \exp 2\pi i \Delta z s_g \cdot \sum_h \varrho_{g-h} \psi_h^{(i-1)} \quad [8]$$

où  $\varrho_p$  est l'élément p de la transformée de Fourier de la transmission de phase pure [4], et  $s_g = -\frac{\lambda}{2} \vec{g} \cdot \vec{g}$ . Cette valeur est approximativement égale à l'écart à la position de Bragg du point de diffraction G ou la distance de ce point à la sphère d'Ewald parallèlement à z.

Lorsque le vecteur incident est parallèle à un axe de zone  $\langle u, v, w \rangle$  du cristal (condition de Laue symétrique) les atomes forment des rangées périodiques parallèles à k et il est aisé de découper le cristal en lamelles identiques ne variant pas avec (i). Cependant l'épaisseur d'une lamelle n'est pas obligatoirement liée à la périodicité le long de l'axe de zone puisqu'on utilise un potentiel projeté : elle doit être la plus faible possible comme nous le verrons plus tard mais les impératifs de calculs numériques limitent cette valeur à quelques angströms.

Si maintenant nous nous écartons d'une orientation cristallographique simple, les lamelles peuvent se déduire simplement l'une de l'autre par une translation perpendiculaire à z. Dans ces conditions [8] conserve la même forme mais  $s_g$  devient :

$$s_g = \frac{\lambda}{2} \vec{g} \cdot \left( \vec{g} + \frac{\vec{k}}{\pi} \right) \quad [9]$$

Cette valeur de  $s_g$  est encore approximativement égale à la distance du point G à la sphère d'Ewald dans le cas d'un faisceau incliné (fig. 3).

Enfin il est également possible de faire varier la fonction de transmission  $T_i(\vec{x})$  d'une lamelle à l'autre. Nous pouvons ainsi introduire des défauts plans parallèles à la face d'entrée (faute d'empilement, macles, joints). Mais nous pouvons également tenir compte des effets des zones de Laue supérieures sur les noeuds du plan (hkl) passant par l'origine : pour cela il faut effectuer un découpage en lamelles plus petites que la périodicité du cristal

le long de  $\langle u, v, w \rangle$ . Cependant cette approche est limitée à des cristaux peu épais (23).

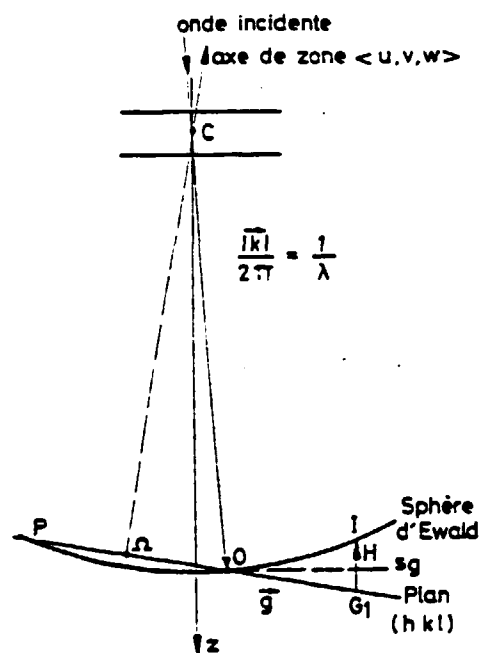


Fig. 3. Schéma montrant la définition de l'écart à la position de Bragg,  $sg$ , selon  $z$  pour un faisceau incident  $\vec{k}$  et un axe de zone  $\langle u, v, w \rangle$ .

### 3 - Approche par la mécanique quantique

Le point de départ initial de cette approche reste l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les raisons que nous avons déjà exposées plus haut. Cependant l'approximation de diffusion vers l'avant permet déjà de simplifier sa forme.

#### 3.1. Approximation de diffusion vers l'avant

Ecrivons l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m\gamma} \Delta \Psi(\vec{r}) + e \phi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad [10]$$

où  $\phi(\vec{r})$  est le potentiel optique du cristal précédemment discuté. Dans le vide les états propres d'énergie  $E$  sont les ondes planes  $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$  ou le vecteur d'onde vérifie la condition  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m\gamma} = E$ . Dans un milieu quelconque nous pouvons sans restreindre la généralité poser que le milieu module la fonction d'onde dans le vide dirigée au voisinage de  $z$  soit :

$$\Psi(\vec{r}) = \exp i k z \quad \tau(x, z) \quad [11]$$

Alors [10] devient en négligeant les dérivées secondes en  $z$  de  $\tau(\vec{x}, z)$  :

$$\frac{\partial \tau}{\partial z}(\vec{x}, z) = \frac{i}{2k} \Delta_{\vec{x}}^2 \tau(\vec{x}, z) - i\sigma \phi(\vec{x}, z) \tau(\vec{x}, z) \quad [12]$$

où nous avons utilisé la constante d'interaction  $\sigma$  précédemment définie. Négliger les dérivées secondes en  $z$  de  $\tau(\vec{x}, z)$  revient à négliger la rétrodiffusion (16) : en effet cela veut dire que  $\tau$  varie lentement avec  $z$  et que l'on peut négliger le "rayon de courbure" en tout point  $\vec{x}$ .

Deux méthodes peuvent ensuite être utilisées pour résoudre [12] dans un cristal : la méthode des ondes de Bloch et la méthode des ondes planes couplées.

#### 3.2. Méthode des ondes de Bloch.

Généralisant le premier traitement de la diffraction dynamique des électrons de Bethe (17) une solution de [12] dans un milieu périodique est donnée par une somme de  $N$  ondes de Bloch chacune d'elles étant une somme d'ondes planes soit :





hermitique puisque, en l'absence d'absorption, le potentiel est réel, et on a  $U_g = U_{-g}^*$ . Cette matrice de diffraction peut se décomposer en deux parties soit :

$$\bar{A} = \bar{P} + \bar{U}$$

où  $\bar{P}$  est une matrice diagonale contenant uniquement les  $s_{g_i}$  soit une matrice de propagation et  $\bar{U}$  contenant uniquement les  $U_g$ , soit une matrice d'interaction.

$\bar{A}$  admet des valeurs propres réelles  $\gamma^{(j)}$  et des vecteurs propres orthogonaux  $\bar{C}^{(j)}$  formant ainsi une base complète. La résolution numérique de la diffraction dynamique revient à diagonaliser la matrice  $\bar{A}$ . Cependant le problème n'est pas encore complètement résolu et parmi toutes les solutions possibles, combinaisons linéaires des  $N$  ondes de Bloch, il faudra choisir celle qui satisfait aux conditions aux limites à la face d'entrée de la lame. Cette condition donne, outre la continuité des composantes tangentielles déjà examinée :

$$\sum_{j=0}^N C_g^{(j)} \psi^{(j)} = \delta_{g,0} \quad [18]$$

car la fonction d'onde totale dans le cristal s'écrit :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{j=0}^N B^{(j)} \psi^{(j)} = \sum_{j=0}^N \sum_g \psi^{(j)} C_g^{(j)} \exp i(\vec{k}^{(j)} + 2\pi \vec{g}) \cdot \vec{r} \quad [19]$$

En notation matricielle [18] s'écrit :

$$\bar{C} \cdot \bar{\psi}^{(j)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Mais la matrice  $\bar{C}$  est unitaire car les ondes de Bloch sont orthogonales et normées donc  $\bar{C}^t = \bar{C}^{-1}$  d'où  $\psi^{(j)} = C_0^{(j)}$  et

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{j=0}^N \sum_{g=0}^N C_0^{(j)} C_g^{(j)} \exp i \vec{k}^{(j)} \cdot \vec{r} \exp 2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r} \quad [20]$$

Si nous regardons maintenant les conditions à la face de sortie (que nous supposons parallèle à l'entrée et normale à  $z$ ) nous obtenons de nouveau la continuité des composantes tangentielles de sorte que l'onde à la face de sortie de cote  $z$  s'écrit à un facteur de phase près :

$$\psi_0(\vec{x}, z) = \sum_{g=0}^N \sum_{j=0}^N C_0^{(j)} C_g^{(j)} \exp 2\pi i \gamma^{(j)} z \exp i(\vec{k} + 2\pi \vec{g}) \cdot \vec{x} \quad [21]$$

Lorsqu'on introduit l'absorption en utilisant un potentiel imaginaire on utilise souvent une méthode de perturbation car la partie imaginaire de  $\phi(r)$  est faible devant la partie réelle. Ceci introduit une valeur propre imaginaire  $\gamma^{(j)} + i q^{(j)}$  qui conduit à des atténuations différentes des ondes de Bloch et à :

$$\psi_0(\vec{x}, z) = \sum_{g=0}^N \sum_{j=0}^N C_0^{(j)} C_g^{(j)} \exp 2\pi i \gamma^{(j)} z \exp - q^{(j)} z \exp i(\vec{k} + 2\pi \vec{g}) \cdot \vec{x}$$

[21 bis]

Dans  $q^{(j)}$  on peut distinguer l'absorption normale et anormale. En pratique les vecteurs propres eux sont peu modifiés et on ne les recalcule pas.

### 3.3. Méthode des ondes couplées (type-Darwin).

Si nous utilisons la méthode de Darwin (18) il est utile d'écrire la fonction d'onde dans le matériau comme une somme d'ondes planes couplées dont les amplitudes varient avec la position  $z$ . Ceci est un artifice de calcul, ces ondes n'ont pas de réelle existence ni dans le cristal ni même à la sortie du cristal d'épaisseur  $z$ . Cependant cette forme est agréable puisqu'elle donne directement la décomposition en termes de Fourier de l'onde à la face de sortie de la lame. Ainsi comme l'ont proposé Tournarie (19) et Howie-Whelan (20) nous pouvons écrire :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z) \exp i \vec{k} \cdot \vec{r} \exp 2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r} \quad [22]$$

Le lien avec les formules précédentes en particulier [21] se fait aisément puisque :

$$a_{\vec{g}}(z) = \sum_{j=0}^N C_0^{(j)} C_{\vec{g}}^{(j)} \exp 2\pi i \gamma^{(j)} z \quad [23]$$

Portant [22] dans [12] et égalant les coefficients des exponentielles il vient :

$$\frac{d a_{\vec{g}}(z)}{dz} = 2\pi i s_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z) + i \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}-\vec{h}} a_{\vec{h}}(z) \quad [24]$$

soit en notation matricielle :

$$\frac{d}{dz} \bar{a}(z) = i \bar{A} \cdot \bar{a}(z) = i (\bar{P} + \bar{U}) \cdot \bar{a}(z) \quad [25]$$

où nous retrouvons la matrice de diffraction  $N \times N$ ,  $\bar{A}$  déjà définie. Ceci avec les conditions initiales  $a_{\vec{g}}(0) = \delta_{\vec{g},0}$  fournit une solution convenable du problème. Notons une propriété intéressante de [25] : elle conduit à une solution normalisée c'est-à-dire conservant la somme des intensités des faisceaux. En effet :

$$I(z) = \bar{a}^* \cdot \bar{a} \quad \text{soit} \quad \frac{dI}{dz} = \bar{a}^* \frac{d\bar{a}}{dz} + \frac{d\bar{a}^*}{dz} \bar{a}$$

Comme  $\frac{d\bar{a}^*}{dz} = i \bar{a}^* \bar{A}^*$ , il s'ensuit que  $\frac{dI}{dz} = 0$ .

Ceci est vrai quel que soit le nombre de faisceaux  $N$  considérés. Il devient clair avec cette formule [25] que les variations d'amplitude des ondes avec  $z$  résultent de la somme d'un processus de propagation ( $\bar{P}$ ) et d'interaction ( $\bar{U}$ ).

L'intégration formelle de [25] fournit une solution matricielle de la forme :

$$\bar{a}(z) = \exp i (\bar{P} + \bar{U}) z \cdot \bar{a}(0) \quad \text{où} \quad \bar{a}(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Cette solution est identique à la forme originale de Sturkey (21). Elle peut fournir le point de départ de méthodes numériques d'intégration ou de procédés itératifs. En particulier un développement de l'exponentielle fournit :

$$\bar{a}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} [i(\bar{P} + \bar{U})]^n \frac{z^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{a}_n(z)$$

et l'on obtient la relation de récurrence :

$$\bar{a}_n(z) = \frac{i(\bar{P} + \bar{U})z}{n} \bar{a}_{n-1}(z) \quad \text{et} \quad \bar{a}_0(z) = \bar{a}(0) \quad [27]$$

Cependant c'est la forme [25] qui a été la plus utilisée en particulier à 2 ondes et pour les cristaux déformés.

#### 4 - Equivalence des deux approches

Il reste maintenant à relier les deux approches et en particulier justifier le postulat qui sert de base à la méthode multicouche. Cette question étudiée en détail par plusieurs auteurs revient à démontrer les formules de récurrence [6] et [7] ou [8] en partant de l'équation de Schrödinger. Nous parlerons de deux approches complémentaires.

4.1. A partir de l'équation intégrale de Schrödinger. Cette méthode due à Ishizuka et al. (22) part de la forme intégrale de l'équation de Schrödinger pour laquelle on néglige la rétrodiffusion. Nous renvoyons à l'article original pour plus de détails. Notons que l'application successive de la méthode d'intégration des phases stationnaires permet de montrer que les formules de récurrence [6] et [7] s'obtiennent comme formule limite pour un nombre de couches  $M \rightarrow \infty$  et une épaisseur  $\Delta z \rightarrow 0$  avec  $M\Delta z \rightarrow z$ . Van Dyck (23) a obtenu le même résultat en utilisant le formalisme de Feynman. Les formules de récurrence deviennent valables si :

$$\Delta z \ll k d^2 \quad [28]$$

où  $d$  est la distance sur laquelle le potentiel  $\phi(\vec{r})$  varie lentement. Si nous admettons que les variations de potentiel décelables sont de toutes façons limitées par la résolution  $d_{\min}$  alors la condition [28] se réduit à la condition de validité de l'objet de phase (voir paragraphe 5).

4.2. A partir de l'intégration formelle. Dans le cas d'un objet périodique l'intégration formelle de [25] fournit une solution [26] dont la forme rappelle l'expression [8]. Guidé par cette analogie il faut essayer de mettre en facteur  $\exp i \bar{P} \Delta z$  dans l'expression (26). Pour cela il faut développer l'exponentielle de matrice selon le théorème de Zassenhaus (24) soit :

$$\exp(\bar{I} + \bar{J}) = \exp \bar{I} \exp \bar{J} \exp -\frac{1}{2} [\bar{I}, \bar{J}] \dots$$

ainsi [26] s'écrit pour une lamelle d'épaisseur  $\Delta z$

$$\bar{a}(z+\Delta z) = \exp i \bar{P} \Delta z \exp i \bar{U} \Delta z \cdot \bar{a}(z) \quad [29]$$

avec une erreur de l'ordre de  $-\frac{1}{2} [\bar{P}, \bar{U}] \Delta z^2$  où le symbole [ ] dénote le commutateur des deux matrices.

L'application de [29] à M couches fournit ainsi une solution identique à l'approximation multicouche. En effet nous avons pour l'élément g de la matrice colonne  $\bar{a}$  :

$$a_g^{(i)} = \exp 2\pi i s_g \Delta z^{(i)} \cdot \prod_{h=0}^{i-1} q_{g,h} a_h^{(i-1)} \quad [30]$$

où  $q_{g,h}$  est l'élément de matrice (g,h) de  $\exp i \bar{U} \Delta z$ .

On montre en développant les exponentielles que cet élément  $q_{g,h}$  pour une matrice infinie est identique à  $q_{g-h}$  et donc [30] est identique à [8].

. Cette approche est intéressante car elle permet d'obtenir des approximations à la théorie dynamique d'ordre supérieur en  $\Delta z$ . Par exemple Van Dyck (15) a pu optimiser l'emplacement exact du plan sur lequel on projette la structure pour obtenir une solution plus rapidement convergente en  $\Delta z$ . En effet si on écrit :

$$\bar{a}^{(i)} = \bar{a}^{(i-1)} \exp i \bar{P} \frac{\Delta z}{2} \exp i \bar{U} \exp i \bar{P} \frac{\Delta z}{2} \quad [31]$$

l'erreur introduite est en  $\Delta z^3$ . La relation [31] appliquée à une série de M lames revient à introduire une demi-lame en début et en fin de découpage.

. L'erreur introduite dans le développement au 2° ordre de l'exponentielle est négligeable si les termes du commutateur sont tous petits. Ceci conduit à une relation :

$$\Delta z^2 \frac{\pi \lambda}{2} g^2 U_g \ll 1 \quad [32]$$

avec les ordres de grandeur usuels à 100 keV,  $\Delta z \ll 50 \text{ \AA}$ . Ainsi une épaisseur de lames de 5 à 10 Å pour des résolutions de 2 Å est elle un bon choix pour appliquer la méthode multicouche.

5 - Domaine de validité des différentes approximations à la théorie dynamique.

La complexité de la théorie dynamique a toujours été un obstacle à une interprétation simple des images de cristaux : aussi différentes simplifications ont-elles été tentées pour obtenir une relation plus directe entre l'onde à la sortie de la lame et le potentiel optique. Nous parlerons des deux plus simples l'objet de phase et l'objet de phase faible.

5.1. Objet de phase. Dans l'approche optique la formule [6] se simplifie grandement si le terme de propagation est négligeable : l'objet se réduit alors à un

objet de phase sur toute son épaisseur. Ceci se produit si  $\frac{\lambda}{2} \Delta z u_{\max}^2 \ll 1$  où la fréquence maximum introduite pour former l'image est  $u_{\max}$ . Cette condition peut s'écrire avec la résolution  $d_{\min}$  :

$$\Delta z \ll \frac{2d_{\min}^2}{\lambda}$$

Une application numérique à 100 keV et  $d_{\min} = 2 \text{ \AA}$  fournit  $\Delta z \ll 200 \text{ \AA}$ .

Dans l'approche par la mécanique quantique nous retrouvons cette même approximation. Il suffit dans [12] de négliger le laplacien et d'intégrer en  $z$  ce qui fournit :

$$\vec{\tau}(\vec{x}, z) = \vec{\tau}(\vec{x}, 0) \exp i \chi(\vec{x}, z) \quad [34]$$

c'est-à-dire l'approximation de Glauber où le déphasage est donné par [5].

L'approximation de l'objet de phase est très utile car elle s'applique aussi bien aux objets cristallins qu'amorphes.

5.2. Objet de phase faible. Le développement au premier ordre de [34] fournit l'approximation cinématique ou de phase faible. Elle est analogue à l'approximation de Borri au premier ordre. Pour une onde plane unité à l'entrée :

$$\vec{\tau}(\vec{x}, z) = 1 + i \chi(\vec{x}, z) \quad \text{avec } \chi(\vec{x}, z) \text{ donné par (5).}$$

Cette approximation est valable si  $\chi \ll 1$ , c'est-à-dire avec les ordres de grandeur typiques (100 keV - 2 Å résolution) pour des épaisseurs inférieures à 5 - 20 Å selon le numéro atomique. L'utilisation d'électrons de très haute énergie n'améliore pas beaucoup cette limite car  $\sigma$  tend vers une limite  $\frac{e}{hc}$ . Ce n'est pas le cas de l'approximation de phase pure qui est la solution dynamique rigoureuse quand  $\lambda \rightarrow 0$ .

5.3. Ondes de Bloch à deux dimensions. Il faut signaler plusieurs tentatives récentes utilisées dans le cas de propagation des électrons le long des axes cristallographiques denses. En effet les méthodes développées pour la théorie des liaisons de valences peuvent s'y appliquer car les énergies cinétiques transverses des électrons sont faibles. L'avantage d'un raisonnement dans l'espace réel est de profiter de la symétrie quasi cylindrique du potentiel autour de chaque colonne atomique (potentiel "muffin tin"). Les ondes de Bloch à deux dimensions sont développées soit sous forme d'ondes planes (méthode APW) ou en onde cylindriques avec un développement en moment angulaire (25). Cette approche a permis de développer une vue nouvelle sur les états liés ou antiliés le long des colonnes d'atomes (26).

#### EXTENSION AU CRISTAL IMPARFAIT

Il est possible d'étendre les analyses précédentes aux potentiels non périodiques. La plupart des efforts effectués jusqu'à maintenant se sont portés

sur les potentiels périodiques déformés par la présence de défauts. La théorie de la perturbation au premier ordre s'avère le plus souvent inadéquate pour les électrons de haute énergie et là encore deux approches sont possibles.

1 - Approche par les ondes couplées

L'introduction d'une déformation se fait de manière très naturelle dans les équations couplées d'Howie et Whelan [24]. En effet nous définissons le nouveau potentiel dans le cristal déformé  $\phi'(\vec{r})$  comme étant égal au potentiel dans le cristal parfait au point  $\vec{r} - \vec{R}(\vec{r})$  où  $\vec{R}(\vec{r})$  est le vecteur déplacement de l'atome par rapport à sa position dans le cristal parfait. Cette approximation s'appelle l'approximation de l'ion déformable. Dans ces conditions d'après les propriétés des transformées de Fourier on a :

$$U'_g(\vec{r}) = U_g \exp - 2\pi i \vec{g} \cdot \vec{R}(\vec{r}) \quad [35]$$

Si l'on utilise maintenant des amplitudes modifiées  $a'_g(z) = a_g(z) \exp 2\pi i \vec{g} \cdot \vec{R}$  en reportant dans [24] nous obtenons un système d'équations couplées :

$$\frac{da'_g(z)}{dz} = 2\pi i [s_g + \beta_g(z)] a'_g + i \sum_h U_{g-h} a'_h \quad \text{avec} \quad \beta_g = \frac{d}{dz} (\vec{g} \cdot \vec{R}) \quad [36]$$

pour l'obtention duquel nous avons négligé toutes les dérivées de  $\vec{R}$  par rapport à  $x$  et  $y$  : c'est l'approximation de la colonne qui n'est valable que pour des déformations lentement variables avec  $x$  et  $y$ .

L'intégration du système couplé [36] conduit au résultat recherché. Pour le défaut plan (faute d'empilement, macles...) il est souvent intéressant de raisonner en utilisant une écriture matricielle car le déplacement change brusquement à la coordonnée  $z$  du défaut plan introduisant de simples déphasages. Pour les dislocations, les précipités cohérents... l'intégration de [36] fournit une bonne approximation des variations de contraste à longue distance du défaut. En effet près du cœur on ne peut plus négliger les dérivées premières en  $x$  et  $y$  de  $a_g$ . Il faut alors utiliser les équations de Howie et Basinski (27) :

$$\frac{\partial}{\partial z} a'_g(\vec{r}) = 2\pi i s_g a'_g(\vec{r}) - \left( \frac{k_x + 2\pi g_x}{k} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{k_y + 2\pi g_y}{k} \frac{\partial}{\partial y} \right) a'_g(\vec{r}) + i \sum_h U'_{g-h}(\vec{r}) a'_h(\vec{r})$$

avec  $U'_g$  donné par [35], ceci avec les mêmes changements de variables que précédemment, se réduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} a'_g(\vec{r}) = & 2\pi i (s_g + \beta_g^z) a'_g(\vec{r}) - \frac{1}{k} [(k_x + 2\pi g_x) \frac{\partial}{\partial x} + (k_y + 2\pi g_y) \frac{\partial}{\partial y}] a'_g(\vec{r}) \\ & + \frac{2\pi i}{k} [(k_x + 2\pi g_x) \beta_g^x + (k_y + 2\pi g_y) \beta_g^y] + i \sum_h U_{g-h} a'_h(\vec{r}) \quad [37] \end{aligned}$$

L'intégration de [37] conduit à des calculs très complexes dont la convergence est d'ailleurs difficile car les fonctions  $a'_g(\vec{r})$  varient trop rapidement

près du coeur d'un défaut.

Ainsi la méthode d'extension périodique du défaut couplée avec la méthode multicouche doit être utilisée (28).

## 2 - Extension périodique

La remarque fondamentale qui conduit à l'extension périodique est de réaliser que la forme [22], où les amplitudes des ondes diffractées  $a_g$  ne dépendent que de  $z$ , est assez simple à traiter. Il faut donc essayer de se ramener même dans le cas d'un défaut à cette forme simple en rendant périodique l'objet entier contenant le défaut. Ceci revient à chercher en un certain nombre de points intermédiaires du réseau réciproque les amplitudes diffusées par le défaut. Ainsi en prenant une maille géante pour contenir le défaut, nous pouvons en résolvant le système [24], obtenir les amplitudes diffractées vers tous les points discrets du plan 0 du réseau réciproque de la maille géante : bien entendu ceci représente en fait la diffraction par un réseau de défauts identiques (fig. 5).

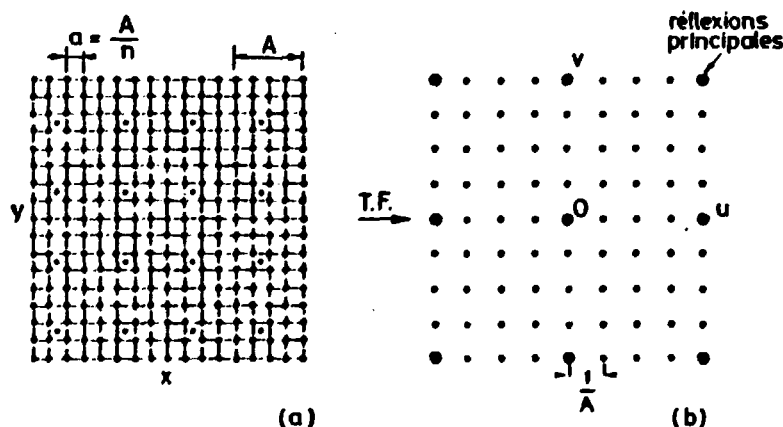


Fig. 5 : Extension périodique a) réseau réel projeté, b) réseau réciproque à deux dimensions.

Au lieu de résoudre [24] il est équivalent d'employer la méthode multicouche en général plus rapide et qui permet de travailler alternativement dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. En particulier la convolution avec le potentiel, compliquée dans l'espace réciproque, se transforme en simple produit dans l'espace réel : de plus  $\phi(r)$  dans l'espace réel est plus approprié car on peut utiliser une approximation de l'ion rigide bien meilleure aux fortes déformations. Celle-ci se définit par un potentiel égal à la somme des potentiels de chaque atome dans le cristal distordu, soit :

$$\phi_{\text{déformé}} = \sum_i \phi_i [\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}(\vec{r})] \quad [38]$$

Bien entendu cette méthode est également généralisable aux objets complètement désordonnés. De plus, elle ne fait pas intervenir l'approximation en colonne.



## CONCLUSION

La théorie dynamique de la diffraction des électrons bien que très ancienne et développée sous de multiples aspects par de nombreux auteurs continue à faire l'objet de recherches. La prise en compte d'un nombre de faisceaux de plus en plus élevés, grâce à des techniques rapides de calcul sur ordinateur permet de simuler des images dans des conditions très variées et pour des situations jugées naguère impossibles. En particulier l'usage généralisé de la Transformée de Fourier Rapide a donné un net avantage pratique à la méthode multicouche; mais d'autres algorithmes pour résoudre les équations linéaires couplées pourraient être aussi puissants.

## REFERENCES

- (1) VAINSTHEIN B.K., Structure analysis by electron diffraction, Pergamon, Oxford, 1964.
- (2) COWLEY J.M., Diffraction Physics, North Holland, Amsterdam, 1975.
- (3) Electron Diffraction 1927-1977. Int. Phys. Conf. Ser. N° 41. The Institute of Physics, Bristol and London, Ed. P.J. Dobson, J.B. Pendry, 1978.
- (4) YOSHIOKA H.J. Phys. Soc. Japan, 12, 618, 1957.
- (5) REZ P. Electron diffraction 1927-1977, op. cit. p. 61-67.
- (6) DEDERICHS P.H., Solid Stat. Phys. 27, 135, Academic Press, New York, 1972.
- (7) REZ P., D. Phil. Thesis, University of Oxford, 1976.
- (8) SMART D.J., HUMPHREYS C.J., Electron Diffraction 1927-1977, op.cit, p.145-149.
- (9) HOWIE A., STERN R.M., Z. Naturf. A 27, 382, 1972.
- (10) HALL C.R., HIRSCH P.B., Proc. Roy. Soc. A 286, 158, 1965.
- (11) HUMPHREYS C.J., HIRSCH P.B., Phil. Mag. 18, 115, 1968.
- (12) RADI G., Acta Cryst. A26, 41, 1970.
- (13) BURSILL L.A., Nobel Symposium 47 Chemica Scripta 14, 1978-79.
- (14) GOODMAN P., MOODIE A.F. Acta Cryst. A30, 280, 1974.
- (15) VAN DYCK D., Phys. Stat. Sol (a) 52, 283, 1979.
- (16) VAN DYCK D. Phys. Stat. Sol. (b) 77, 301, 1976.
- (17) BETHE H.A., Ann. Phys. Lpz 87, 55, 1928.
- (18) DARWIN C.G., Phil. Mag. 27, 315, 1914
- (19) TOURNARIE M. J. Phys. Soc. Japan, 17, 98, 1962.
- (20) HOWIE A., WHELAN M.J., Proc. R. Soc. A 263, 217 1961.
- (21) STURKEY L. Proc. Phys. Soc. 80, 321, 1962.
- (22) ISHIZUKA K., UYEDA N. Acta Cryst. A33, 740, 1977.
- (23) VAN DYCK D. Phys. Stat. Sol. (b), 72, 321, 1975.
- (24) WILCOX R.M., J. Math. Phys. 8, 962, 1967.
- (25) OZORIO DE ALMEIDA A.M., Acta Cryst. A31, 435, 1975.
- (26) BUXTON B.F., LOVELUCK J.E., STEEDS J.W. Phil. Mag. 38, 259, 1978.
- (27) HOWIE A., BASINSKY Z.S., Phil. Mag. 17, 1039, 1968.
- (28) ANSTIS G.R. Acta Cryst. A33, 844, 1977.