

Effets d'anisotropie sur les structures ELNES en spectroscopie de perte d'énergie des électrons : cas du trichroïsme

Vincent Mauchamp^a, Thierry Epicier^{a,*}, Jean Claude Le Bossé^a

^a MATEIS, umr CNRS 5510, INSA de Lyon, Bât. B. Pascal, F-69621 Villeurbanne Cedex

Résumé – Une théorie décrivant l'anisotropie de la section efficace de perte d'énergie en ELNES, dans les cas de très basses symétries autour du site de l'atome émetteur, est appliquée dans le cas du seuil K de l'oxygène dans la zirconite monoclinique. Le signal de perte d'énergie des électrons est acquis pour différentes conditions d'ouvertures du collecteur. Les variations de ce signal avec ces conditions sont en bon accord avec les prédictions de notre théorie.

1. Introduction

L'interprétation des structures fines proches des seuils (structures ELNES), en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) requiert, pour les systèmes anisotropes, la prise en compte exacte de l'orientation relative du faisceau d'électrons incident par rapport à l'échantillon, ainsi que des angles de convergence (α) et de collection (β) expérimentaux. Le cas du dichroïsme, où le groupe axial caractérisant la symétrie ponctuelle autour de l'atome émetteur contient un axe de rotation principal d'ordre supérieur ou égal à trois, est déjà bien connu^{1,2}. En revanche, le cas des groupes ponctuels de plus basse symétrie (cas de trichroïsme), requiert un traitement différent. Dans ces cas, on peut ainsi montrer qu'il est possible d'exprimer le courant collecté dans une direction quelconque, par une combinaison linéaire d'un certain nombre de sections efficaces calculées pour différentes orientations du vecteur d'onde transféré \mathbf{q} : 3, 4 ou 6 (composantes intrinsèques) suivant le degré de symétrie du groupe ponctuel de l'atome sondé³. Les poids de chacune des composantes de cette combinaison, qui dépendent de α et β , et de l'orientation du faisceau incident, rendent compte de façon exacte de la dépendance par rapport \mathbf{q} de la section efficace. En outre, nous tenons compte ici des effets liés à la vitesse relativiste de l'électron incident, qui se traduit par le remplacement du vecteur \mathbf{q} par un vecteur effectif \mathbf{q}^* ^{1,2}. Le but de cet exposé est de confronter cette théorie à l'expérience : comme premier exemple, nous avons choisi le seuil K de l'oxygène dans la zirconite monoclinique.

2. Seuil K de l'oxygène dans m-ZrO₂.

Dans la zirconite monoclinique, les deux atomes d'oxygène en positions inéquivalentes occupent des sites dont les groupes ponctuels associés sont C₁ (aucun élément de symétrie). Il s'agit là d'un cas de trichroïsme de type 'c' (d'après une classification antérieurement proposée dans la littérature⁴), dans lequel la section efficace de perte s'exprime à l'aide de six composantes intrinsèques. Notre théorie est testée en comparant la section efficace de perte (c. a. d. le courant qui serait collecté pour $\alpha=\beta=0$) calculée *ex abrupto* (\mathbf{q} parallèle au faisceau incident) à la section de perte calculée à partir des six composantes intrinsèques. Cette comparaison a été réalisée en utilisant les codes Feff8.2⁵ et WIEN2k⁶. La figure 1 est une illustration de cette comparaison dans le cas de l'azimut [120] de la zirconite. Si les sections efficaces "Feff" et "WIEN" sont différentes (ces deux codes n'utilisent pas le même type d'approximation), le développement de la section de perte pour une direction de \mathbf{q} , en fonction des composantes intrinsèques, s'avère tout à fait exact.

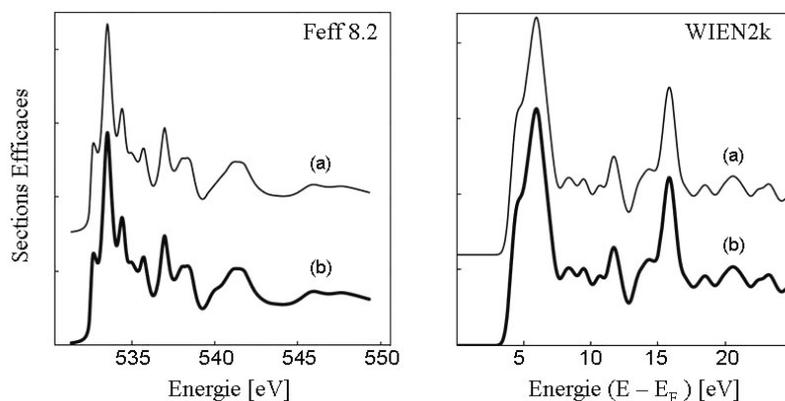


Figure 1: Comparaison des sections efficaces calculées suivant l'azimut [120], soit (a) directement, soit (b) en utilisant les composantes intrinsèques. Les spectres WIEN2k ont été convolués par une gaussienne de 0.75 eV.

Dans un deuxième temps, des spectres expérimentaux enregistrés suivant différentes orientations du cristal et pour différents angles de collection ont été comparés aux spectres calculés obtenus par notre théorie, les composantes intrinsèques étant évaluées en utilisant soit le code WIEN2k, soit le code Feff82. Nous présentons en figure 2, une comparaison simulation (WIEN2k)/expérience obtenue lorsque le faisceau incident est orienté

* Auteur à contacter : vincent.mauchamp@insa-lyon.fr – Tel : 04 72 43 61 31

selon la direction [120] du cristal et avec différentes conditions d'acquisition du signal ($\beta=1.7$ mrad et $\beta=4.5$ mrad). Conformément à l'expérience, nous reproduisons par la théorie l'augmentation du premier pic due à la fermeture de l'angle de collection. Il est évident qu'une interprétation quantitative d'un tel spectre requiert la prise en compte de cet effet. Notons par ailleurs qu'un calcul WIEN "classique" rend compte de ces phénomènes par une prise en compte 'numérique' des angles de collection et de convergence (intégration sectorielle).

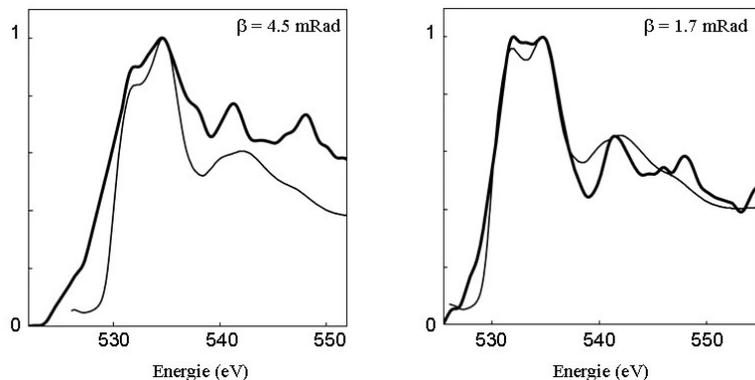


Figure 2 : Comparaison expérience (trait gras) / simulation (traits fins) au seuil K de l'oxygène suivant l'azimut [120] de la zircone. Les calculs (obtenus avec WIEN2k) ont été convolués par une gaussienne de 2eV de largeur à mi-hauteur.

Le programme Feff destiné aux calculs de la section d'absorption en XANES ne tient évidemment pas compte d'un angle d'acceptance du collecteur. Cependant, comme l'illustre la figure 3, même si l'accord simulation/expérience est globalement moins bon qu'avec les composantes intrinsèques calculées avec WIEN2k, la tendance caractérisée par une augmentation de l'intensité du premier pic lorsqu'on réduit l'angle de collection est également rendue avec les composantes intrinsèques issues d'un calcul Feff (traits pleins fins). Curieusement, l'accord expérience/théorie semble meilleur lorsqu'on ne considère que la section efficace ($\alpha=\beta=0$) calculée pour un vecteur \mathbf{q} parallèle à la direction [120] (traits pointillés).

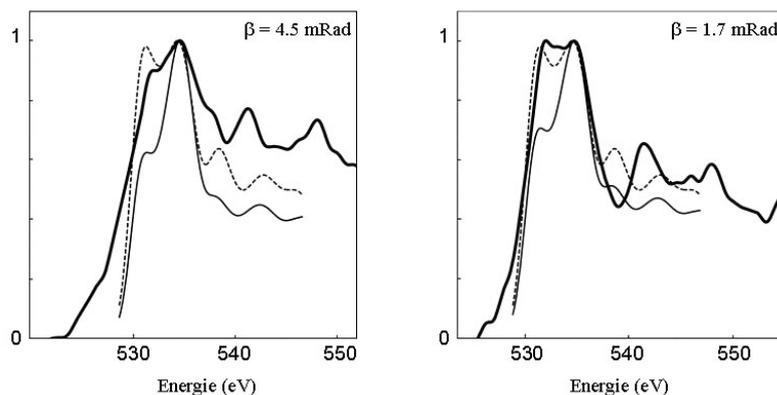


Figure 3 : Identique à la figure 2 en utilisant les composantes intrinsèques obtenues avec Feff8.2. Le calcul Feff "classique" est donné en pointillés. Tous les spectres théoriques ont été convolués par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est 2 eV.

3 - Conclusion

L'interprétation des structures fines des seuils d'ionisation d'atomes dans des matériaux de basse symétrie requiert un traitement particulier, tenant notamment compte des angles de convergence et de collection expérimentaux. Le traitement du seuil K de l'oxygène dans la zircone monoclinique est une illustration de la nécessité de ce traitement.

Références

- [1] J.C. Le Bossé *et al.*, *Polarization dependence in ELNES: Influence of probe convergence, collector aperture and electron beam incidence angle*, Ultramicroscopy **106** (2006) 449-460
- [2] P. Schattschneider *et al.*, *Anisotropic relativistic cross section for inelastic electron scattering, and the magic angle*, Phys. Rev. B **72** (2005) 045412
- [3] J.C. Le Bossé *et al.*, *Trichroism in ELNES spectroscopy: polarization dependence of Near Edge Fine Structures*, accepté à Phys. Rev. B
- [4] C. Brouder, *Angular dependence of x-ray absorption spectra*, J. Phys.: Condens. Matter **2** (1990) 701-738
- [5] A.L. Andukinov *et al.*, *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure*, Phys. Rev. B, **58**, (1998), 7565.
- [6] P. Blaha *et al.*, *Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*, Comput. Phys. Commun., **59**, (1990), 399