

## Spectroscopie : des signatures électroniques et magnétiques mesurées en ultra-haute résolution

**Les spectroscopies dites « de cœur », comme la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), sont des outils désormais couramment utilisés en sciences des matériaux pour sonder l'environnement d'un élément chimique spécifique. Enregistrées sur une source de rayonnement synchrotron, les signatures spectrales résultent de la promotion d'un électron de cœur (1s, 2s, 2p ...) vers les premiers états vides. Ces signatures sont très riches mais complexes, car elles couplent des informations sur la structure cristallographique locale de l'atome absorbeur (distances interatomiques, symétrie) et sur sa structure électronique (degré d'oxydation, état de spin, covalence de liaison). Les progrès récents réalisés sur les sources synchrotron et les lignes de lumière ont permis d'améliorer considérablement la résolution instrumentale. Cependant, la durée de vie finie du trou de cœur, qui conduit aussi à un élargissement des spectres, constitue a priori une limitation difficilement dépassable. Des chercheurs de l'équipe MIMABADI sont parvenus à s'en affranchir en partie et à enregistrer des signatures spectrales avec une résolution sans précédent.**

Un spectre XAS est décrit par la règle d'Or de Fermi comme un ensemble de transitions discrètes (c'est-à-dire, se produisant à une énergie déterminée) correspondant chacune à une probabilité de transition entre l'état initial du système et un état final, qui est accessible à cette énergie et autorisé par des règles de sélection. Ces transitions sont en pratique élargies par deux phénomènes :

- un élargissement de type Gaussien, liée à l'utilisation dans l'expérience de dispositifs optiques et de détection possédant une résolution finie en énergie (appelé résolution instrumentale),
- un élargissement de type Lorentzien lié au fait que le trou de cœur créé possède une durée de vie finie.

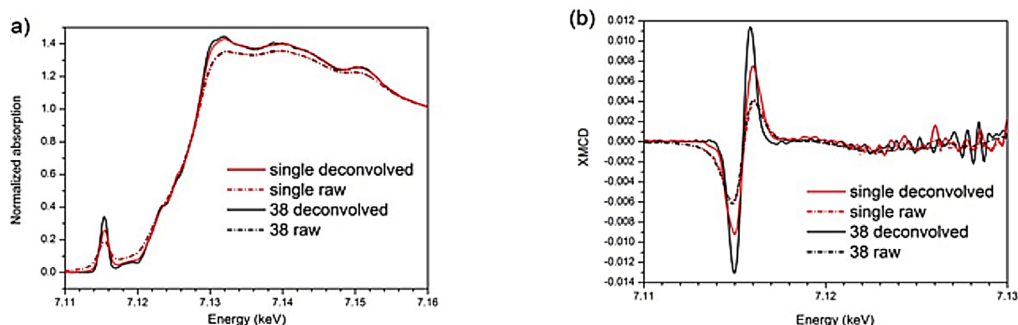
À cause de ces élargissements, il n'est souvent pas possible de séparer les contributions d'états finals qui sont proches en énergie et par conséquent d'accéder à la totalité des informations disponibles en théorie. Néanmoins, deux approches peuvent être envisagées pour s'affranchir d'une partie de l'élargissement dû au trou de cœur. La première est une déconvolution numérique appliquées au spectre XAS : pour que cela soit possible, le rapport signal sur bruit des données doit être de l'ordre de  $10^4$  voire  $10^5$ , ce qui requiert des conditions de mesures et de stabilité quasi-idéales qui sont assez rarement réunies.

La deuxième approche est expérimentale et consiste à mesurer le spectre XAS en analysant les photons de fluorescence d'une énergie donnée grâce à un spectro-

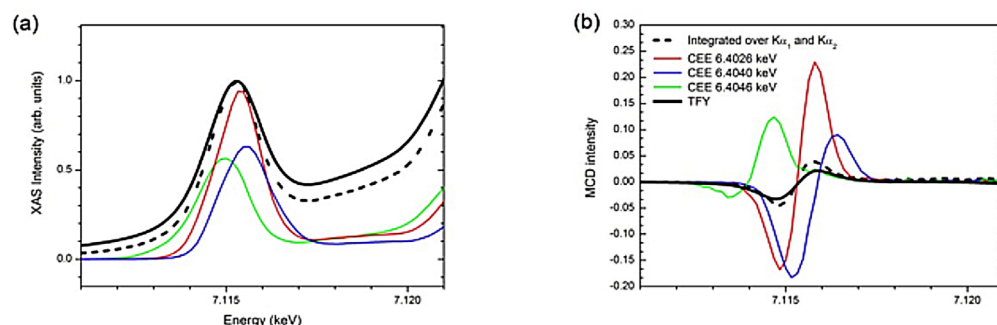
mètre. Cette technique appelée HERFD (High Energy Resolution Fluorescence Detection) est très utilisée en géosciences, en particulier, pour affiner les signatures spectrales. Cette spectroscopie est un processus résonant à deux photons (appelé RIXS) et elle n'est en général pas bien modélisée par l'expression décrivant la section efficace du XAS.

Dans ce travail, ces deux approches ont été comparées de façon quantitative, pour la première fois, au seuil K du fer dans le cas d'un composé modèle, le YIG (pour Yttrium Iron Garnet, qui est un grenat de fer et d'yttrium). Dans un premier temps, les signatures électronique (XAS) et magnétique (XMCD) du fer dans ce composé ont été enregistrées avec un rapport signal sur bruit exceptionnel de l'ordre de quelques  $10^5$ . La déconvolution numérique a permis de s'affranchir d'environ 2/3 de l'élargissement dû au trou  $1s$  (1.25 eV FWHM), conduisant ainsi à l'affinement visible des structures du spectre et à l'augmentation du signal XMCD par un facteur  $\sim 2.5$  par rapport à une mesure standard (Figure 1, trait pointillé). Des calculs ont montré que ceci était équivalent à remplacer le trou de cœur  $1s$  par un trou de cœur  $2p$ .

Dans un deuxième temps, les cartes RIXS complètes ont été mesurées, de même que des spectres HERFD en sélectionnant un état final ayant un trou  $2p$ . Par rapport au cas où on collecte tous les photons de fluorescence, on observe une exaltation du signal XMCD. Son intensité est 5 fois plus grande que celle obtenue par la méthode de déconvolution mais la forme du signal dépend alors considérablement de l'énergie sélectionnée pour l'état final. L'interprétation des spectres HERFD et HERFD-MCD est donc plus complexe que celle des spectres XAS et elle nécessite le calcul de la section efficace du RIXS. On en a alors déduit que les spectres HERFD et HERFD-MCD ne pouvaient pas *a priori* être comparés directement à des sections efficaces d'absorption.



**Figure 1**  
Spectres XAS (a) et XMCD (b) mesurés au seuil K du fer dans le YIG : données « brutes » (trait pointillé) et déconvoluées (trait plein), comparés pour un rapport signal sur bruit de l'ordre de  $10^4$  (rouge) ou  $10^5$  (noir).



**Figure 2**  
Spectres d'absorption mesurés sur un spectromètre RIXS, HERFD (a) et HERFD-MCD (b), pour différentes énergies d'émission (rouge, bleu, vert), comparés à ceux enregistrés en collectant tous les photons de fluorescence (noir).

Cette étude a permis de mieux comprendre la complémentarité entre ces deux approches spectroscopiques, numérique ou RIXS, qui peuvent être mises en œuvre pour extraire un maximum d'informations spectrales en allant au-delà des mesures conventionnelles habituellement réalisées. Le choix de l'une ou de l'autre doit être dicté par le but recherché lors de l'expérience. Si l'objectif est de mesurer des signatures électroniques et magnétiques mieux résolues, plus intenses et directement comparables au XAS, l'approche fondée sur la déconvolution est certainement la meilleure. Néanmoins, elle nécessite d'accumuler un grand nombre de spectres avec un rapport signal sur bruit exceptionnel, ce qui n'est pour l'instant possible que sur un très petit nombre de lignes de lumière, comme c'est le cas sur la ligne ID12@ESRF. Si l'objectif est de mesurer des signatures électroniques et magnétiques dans toute leur richesse et d'accéder à des informations au-delà de celles accessibles par le XAS, alors la spectroscopie HERFD / RIXS doit être privilégiée. Cette spectroscopie à deux photons nécessite aussi un coût additionnel en termes de temps de mesure par rapport à un signal XAS classique et exige un gros effort théorique d'analyse.

#### **Référence**

X-ray magnetic circular dichroism measured at the Fe K-edge with a reduced intrinsic broadening: x-ray absorption spectroscopy versus resonant inelastic x-ray scattering measurements  
Amelie Juhin, Philippe Saintavit, Katharina Ollefs, Marcin Sikora, Adriano Filipponi, Pieter Glatzel, Fabrice Wilhelm, Andreï Rogalev.  
*Journal of physics-condensed matter* - 2016 - DOI: 10.1088/0953-8984/28/50/505202

#### **Contacts**

Amélie Juhin : Amelie.Juhin@impmc.upmc.fr

Philippe Saintavit : Philippe.Saintavit@impmc.upmc.fr