



HAL
open science

Étude de l'ordre atomique local par EXAFS de transmission dans les alliages métalliques amorphes Fe₈₀B₂₀ et Fe₈₀P₂₀. Introduction à l'EXAFS de réflexion

Manuel Pedro F. Gomes da Costa

► **To cite this version:**

Manuel Pedro F. Gomes da Costa. Étude de l'ordre atomique local par EXAFS de transmission dans les alliages métalliques amorphes Fe₈₀B₂₀ et Fe₈₀P₂₀. Introduction à l'EXAFS de réflexion. Chimie. Université Paris VII - Denis Diderot, 1983. Français. NNT : . tel-04552643

HAL Id: tel-04552643

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04552643>

Submitted on 19 Apr 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE

présentée

à l'Université Paris VII
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX.

par

Manuel Pedro F. Gomes da Costa

Sujet de la thèse :

Etude de l'ordre atomique local par EXAFS de transmission
dans les alliages métalliques amorphes $Fe_{80}B_{20}$ et
 $Fe_{80}P_{20}$.
Introduction à l'EXAFS de réflexion.

Soutenue le 6 MAI 1983 devant la Commission composée de :

Président	M.	D. Calecki
Examineurs	Mme	J. Petiau
	M.	L. Bosio
	M.	A. Defrain

REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur D. Calecki qui a accepté que je m'inscrive dans le troisième cycle de Sciences des Matériaux et qui veut bien présider le jury de cette thèse.

Je remercie Madame le Professeur J. Petiau pour sa participation au jury de ma thèse.

Que Monsieur M. Froment, Directeur du Laboratoire de Physique des liquides et électrochimie trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur A. Defrain qui, à la lecture de mon manuscrit m'a fait de fructueuses remarques.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur L. Bosio, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a dirigé ce travail avec enthousiasme et compétence et pour avoir accepté d'en être le rapporteur.

Que Monsieur R. Cortes, Chargé de Recherches au C.N.R.S., trouve ici l'expression de toute ma gratitude, pour avoir guidé, analysé et critiqué avec patience cette étude du début jusqu'à son terme.

Je remercie Monsieur R. Vaesken pour l'aide efficace apportée lors de la réalisation pratique du manuscrit et Monsieur S. Mauro pour l'exécution des dessins de ce mémoire.

Ce travail n'aurait pu être fait sans l'attribution de temps de faisceau au L.U.R.E..

Je témoigne toute ma gratitude à cet Organisme pour son appui technique.

Je remercie aussi le personnel du Laboratoire de l'Accélérateur
Linéaire pour les sessions d'expériences dans l'anneau de
stockage D.C.I.

□
□ □

INTRODUCTION

Dans ce travail, notre but est d'utiliser les informations obtenues à partir de la structure fine du coefficient d'absorption des rayons X (EXAFS) selon deux techniques différentes :

- la méthode d'EXAFS de transmission, couramment mise en oeuvre, et dont le principe consiste à étudier les modulations d'intensité du faisceau transmis.

Nous nous efforcerons d'obtenir des données structurales sur des matériaux désordonnés comme les alliages amorphes, en particulier ceux à base de fer.

- la méthode de ReflEXAFS, spécialement adaptée à l'étude des surfaces, où les modulations sont observées sur le faisceau réfléchi spéculairement par la surface plane, le principal intérêt de cette méthode étant de permettre ultérieurement la réalisation des études in-situ d'échantillons immergés dans des solutions.

Le premier chapitre du mémoire est consacré aux rappels des généralités concernant l'EXAFS.

Nous avons spécialement développé le formalisme permettant de traiter l'information issue de l'expérience en insistant sur différentes méthodes utilisées pour circonvenir les difficultés rencontrées dans la détermination du seuil ou encore dans le cas d'une première couche de coordinance dont la fonction de distribution radiale est asymétrique.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le montage expérimental utilisé dans la méthode d'EXAFS de transmission, la préparation des échantillons et la technique de calcul permettant d'obtenir des renseignements structuraux à partir des mesures d'intensité du rayonnement X, après que celui-ci ait traversé l'échantillon.

Les programmes que nous avons écrits et les diverses étapes du traitement d'un spectre expérimental ont été testés en choisissant le cuivre auquel plusieurs publications ont déjà été consacrées.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs au fer et aux alliages métalliques amorphes $Fe_{80}B_{20}$ et $Fe_{80}P_{20}$. Ces expériences ont été réalisées par transmission en utilisant le rayonnement synchrotron de l'anneau D.C.I. d'Orsay (L.U.R.E.) sur les dispositifs EXAFS I et II.

Nous examinons les différentes hypothèses relatives à l'asymétrie du pic principal de la fonction de distribution radiale déterminée par EXAFS.

Le quatrième chapitre constitue une introduction au ReflEXAFS qui est une méthode d'EXAFS spécialement adaptée à l'étude des surfaces; elle est développée actuellement au Laboratoire pour l'étude in-situ des interfaces électrochimiques. On met à profit le fait que le rayonnement X ne pénètre que de quelques dizaines d'Angströms lorsque l'angle d'attaque est inférieur à un angle critique de l'ordre de 10 mrad, des informations structurales sur les couches superficielles peuvent ainsi être obtenues.

Après avoir décrit le principe de la méthode nous donnons quelques résultats concernant des surfaces d'échantillons de fer pur et de fer oxydé thermiquement.

1.1. ABSORPTION DES RAYONS X; oscillations de Kronig

Un faisceau de rayons X est affaibli quand il traverse la matière. Cette diminution de l'intensité des rayons X est due à la diminution du nombre des photons du faisceau incident pour les raisons suivantes :

a) les photons ont été déviés de leur trajet, soit sans perte d'énergie (rayonnement diffusé ou diffracté élastiquement), soit avec perte d'énergie, comme par exemple dans l'effet Compton.

b) les photons peuvent avoir été absorbés par les atomes : c'est l'effet photoélectrique. L'atome excité réémet des électrons ou des rayons X de fluorescence dont la longueur d'onde n'a pas de rapport avec la longueur d'onde primaire, mais est caractéristique de l'atome excité.

On se propose d'étudier l'absorption des rayons X par la matière. Imaginons un échantillon très mince et homogène; un faisceau monochromatique de section unité, en le traversant, y perd une intensité dI proportionnelle à la masse $dm = \rho dx$ de l'échantillon par unité de surface et à l'intensité incidente I :

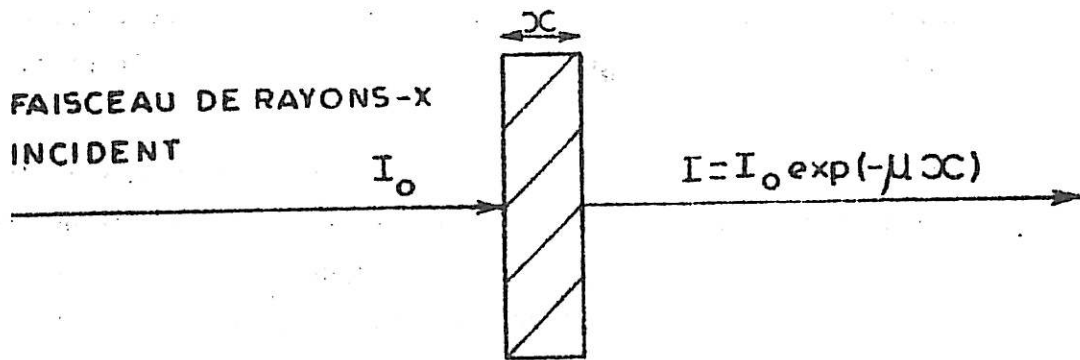
$$dI = - \mu_m \rho I dx \quad (1)$$

μ_m est le coefficient d'absorption massique, caractéristique d'une substance donnée, quel que soit son état physique, mais qui dépend de l'énergie des rayons X incidents. Pour un échantillon d'épaisseur finie x l'intégration de (1) donne le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente :

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = \exp(-\mu_m(E) \rho x) = \exp(-\mu(E)x) \quad (2)$$

où E est l'énergie des photons X incidents. $\mu(E) = \mu_m(E)\rho$ est le coefficient linéaire d'absorption qui dépend de la densité de l'échantillon et de l'énergie des rayons X incidents.

FIGURE 1.1.



1.1.1. Cas d'un atome isolé

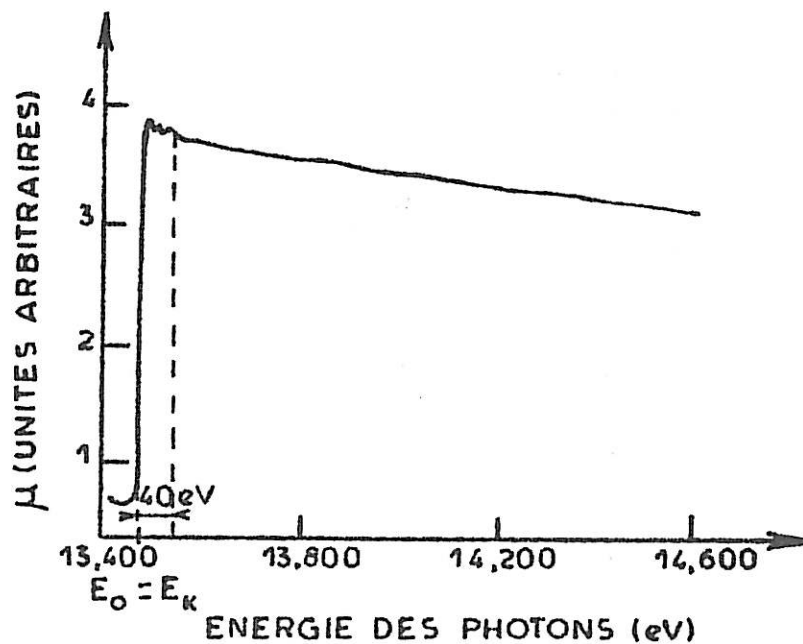
Par effet photoélectrique, un photon peut arracher un électron à un atome, pourvu que son énergie $\hbar\omega$ soit supérieure à l'énergie de liaison de l'électron.

Si, par exemple, un électron est dans la couche K d'un atome absorbant et si le photon incident a une énergie $E = \hbar\omega$ plus grande que E_K , l'énergie de liaison des électrons dans la couche K, des électrons de cette couche seront arrachés pour aller dans le continuum avec l'énergie cinétique $(\hbar\omega - E_K)$. Ceci se traduit par une discontinuité au seuil d'énergie E_K dans la courbe représentative du coefficient d'absorption μ exprimé en fonction de l'énergie (figure 1.2.).

Dans les systèmes simples monoatomiques peu denses (ex. le Krypton gazeux [19]), les variations du coefficient d'absorption μ ont l'allure représentée sur la figure 1.2. : pour les énergies supérieures de plus de 40 eV à l'énergie du seuil E_0 correspondant à l'extraction d'un photoélectron, μ varie d'une manière monotone.

FIGURE 1.2.

Coefficient d'absorption $\mu = \mu(E)$ pour le Krypton gazeux [19].



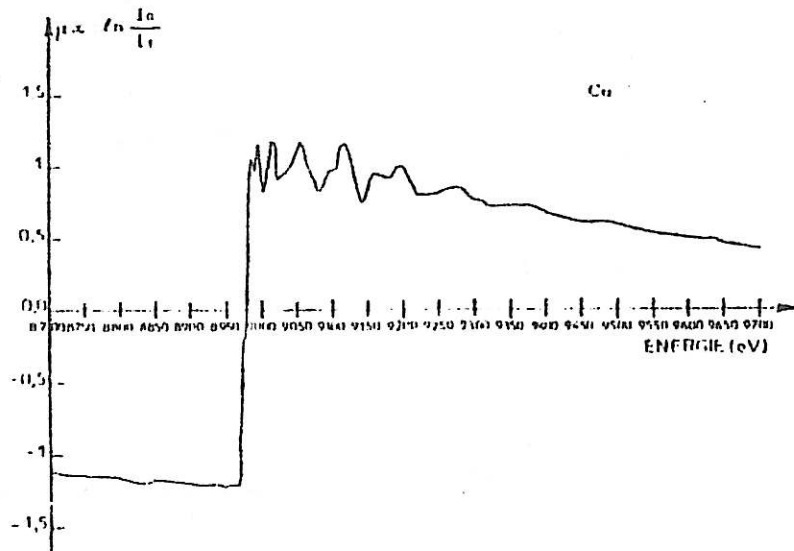
Les oscillations visibles au voisinage immédiat du seuil, appelées XANES ("X-Ray absorption near-edge structure") [16], dépendent de l'état électronique de l'atome photoexcité et ne seront pas étudiées dans ce travail.

1.1.2. Cas d'un système condensé

La figure 1.3. montre les variations du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E dans le cas du cuivre.

FIGURE 1.3.

Variations du coefficient d'absorption $\mu = \mu(E)$ dans le cuivre.



On observe des oscillations du coefficient d'absorption pour des énergies supérieures à E_k , dans un domaine énergétique de plusieurs centaines d'électron-volts. Ces oscillations, d'abord connues sous le nom d'oscillations de Krönig [41, 42] sont appelées maintenant oscillations EXAFS ("X-Ray absorption fine structure"). Puisque les oscillations EXAFS n'existent que dans les systèmes condensés, c'est-à-dire, lorsque l'atome absorbant est entouré d'autres atomes à courte distance,

on utilise les variations de μ en fonction de l'énergie pour obtenir des informations structurales.

1.1.3. Origine des oscillations EXAFS

La probabilité W_{if} pour la transition d'un électron de son état initial i , d'énergie E_i , à son état final f , d'énergie E_f , par absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$, est donnée par la règle d'or de Fermi [41, 42] :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (3)$$

V représente l'Hamiltonien qui donne l'interaction du photoélectron avec le champ électromagnétique de l'onde incidente et a la forme :

$$V = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \quad (4)$$

où \vec{A} est le potentiel vecteur magnétique et \vec{p} le moment de l'électron. Dans l'approximation dipolaire, le calcul de la section efficace à partir de (3) et (4) donne (voir annexe I) :

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_f |\langle f | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (5)$$

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ est la constante de structure fine, $\vec{\epsilon}$ le vecteur

polarisation du champ électrique et \vec{r} le vecteur position de l'électron. Si le nombre n de particules par unité de volume est connu, le coefficient d'absorption μ est accessible par l'expérience :

$$\mu = n \sigma \quad (6)$$

En supposant que l'élément matriciel produit des changements notables dans le coefficient d'absorption seulement dans les domaines où la densité des états finaux varie de façon monotone avec l'énergie, l'équation (6) peut s'écrire sous la forme :

$$\mu = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega n |M_{if}|^2 N(E) \quad (7)$$

Selon le traitement qu'on fait de (7), on aboutit soit à la théorie LRO (ordre à longue distance), si la structure fine de μ est attribuée à la densité des états finaux :

$$N(E) = \sum_f \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (8)$$

ou la théorie SRO (ordre à courte distance) si la structure fine de μ est attribuée à l'élément de matrice :

$$M_{if} = \langle f | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} | i \rangle \quad (9)$$

1.1.3.1. Théorie LRO ("Long range order")

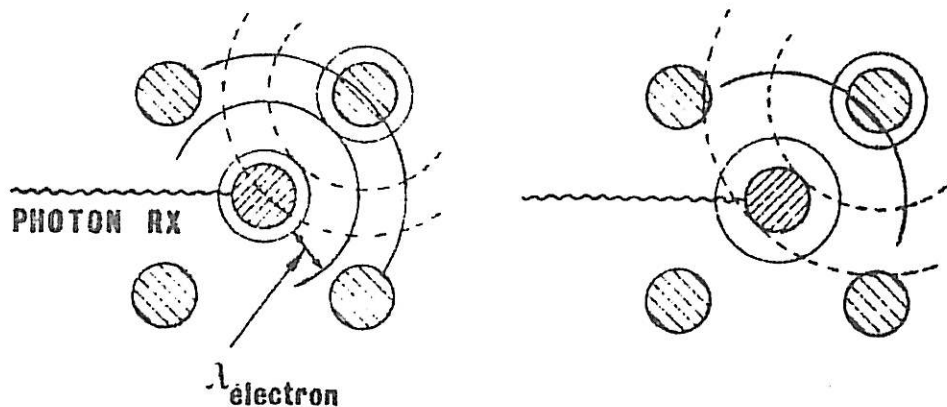
Dans les premiers travaux de Kronig [41, 42], la structure fine des substances cristallines est interprétée comme étant due à l'arrangement périodique des atomes et à la structure de bande qui en résulte. Ces fonctions d'onde des états finaux seront représentées par une fonction de Bloch. La structure fine résulterait d'une variation de la densité des états finaux sur le bord des zones de Brillouin. Or, on a remarqué que les oscillations EXAFS apparaissent dans les milieux ne comportant qu'un ordre local, comme c'est le cas dans les liquides et les matériaux amorphes. On peut donc conclure que l'hypothèse LRO est erronée.

1.1.3.2. Théorie SRO ("Short range order")

Dans la théorie SRO, dont le premier modèle a été établi par Hartree [30], on admet que la matrice de transition a un comportement oscillatoire. Pour comprendre ceci, considérons la figure 1.4. qui représente les ondes émises par l'électron photoexcité et rétrodiffusées par les premiers voisins.

FIGURE 1.4.

Les cercles en trait plein représentent l'onde photoélectronique émise par l'atome excité et ceux en pointillé les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins.



a) interférences constructives

b) interférences destructives

On considère que l'état initial $|i\rangle$ est invariant par rapport à ω , la fréquence des rayons X.

C'est donc l'état final $|f\rangle$ qui varie avec ω dans la bande de fréquences où apparaissent les oscillations du coefficient d'absorption, c'est-à-dire, la structure fine. $|f\rangle$ est la somme de deux parties, une fonction d'onde associée au photoélectron éjecté de l'atome cible et une fonction d'onde associée au photoélectron rétrodiffusé par les atomes les plus proches.

Si l'on a un atome isolé il n'y a qu'une onde émise. Dans ce cas M_{fi} n'a pas de structure fine et le coefficient d'absorption des rayons X varie de façon monotone avec ω ; ceci est le cas pour les gaz monoatomiques où le coefficient d'absorption ne présente pas d'oscillations (figure 1.2). Mais s'il y a d'autres atomes qui entourent l'atome absorbant, l'onde émergente de celui-ci est rétrodiffusée par les atomes voisins, produisant les ondes rétrodiffusées (en pointillés sur la figure 1.4).

Quand ω varie, c'est-à-dire, quand on fait varier l'énergie du photon X incident, on modifie la quantité de mouvement transférée du photon X au photoélectron. On change donc la longueur d'onde associée au photoélectron et, par conséquent, la phase entre l'onde rétrodiffusée et l'onde émergente de l'atome absorbant. Les ondes stationnaires produites par l'éjection d'un photoélectron dans un milieu dispersif constitué d'autres atomes sont affectées de déphasages complexes. (On verra que la détermination de ces déphasages constitue un problème important dans l'analyse des spectres EXAFS).

L'onde sortante et l'onde rétrodiffusée interfèrent selon leur différence de phase. Ce sont ces interférences constructives ou destructives qui augmentent ou diminuent respectivement $|M_{fi}|$.

La polémique entre les interprétations LRO et SRO a pris fin quand Stern [68] démontra que les deux théories donnaient les mêmes résultats si elles étaient correctement formulées, les différences provenant des mauvaises approximations faites dans les calculs. Il démontra que les théories LRO étaient incorrectes, car elles négligeaient un effet dominant, les variations avec ω dans l'élément de matrice de transition. Stern démontre aussi l'utilité des oscillations EXAFS pour déterminer certaines données structurales en utilisant une analyse de Fourier appropriée au spectre EXAFS, et l'avantage que celle-ci présente par rapport à d'autres techniques pour étudier la structure des matériaux; avec l'EXAFS on peut déterminer directement le voisinage de chaque constituant séparément, puisque l'on dispose d'une sonde locale.

1.2. Formulation de la théorie de l'EXAFS

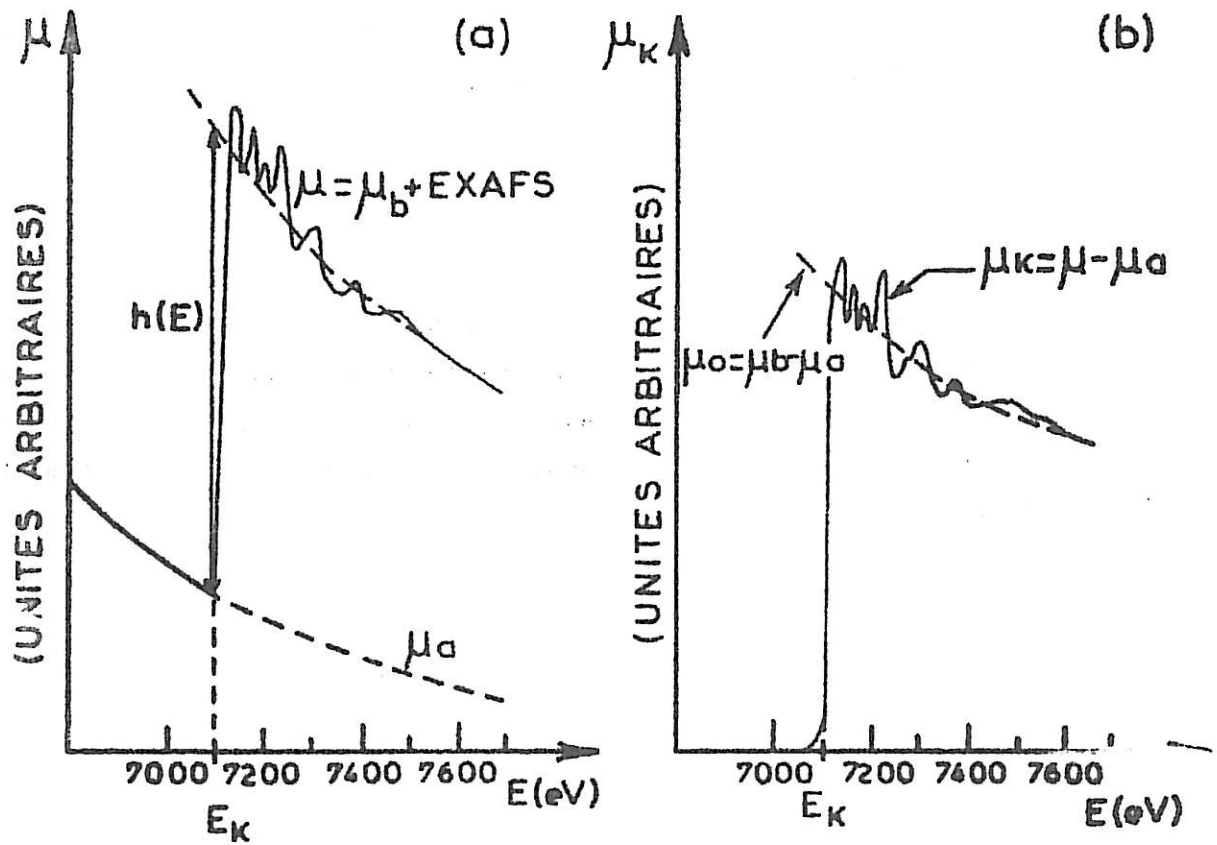
Il est habituel de définir la structure fine au-dessus du seuil d'énergie E_k par la fonction normalisée :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (10)$$

où $\mu_0(E)$ est le coefficient d'absorption de l'atome isolé, après soustraction du fond continu dû aux contributions des autres couches électroniques et éventuellement des autres éléments. C'est autour de la courbe représentative de $\mu_0(E)$ qu'oscille $\mu(E)$, comme le montre la figure 1.5.b).

FIGURE 1.5.

- a) coefficient d'absorption dans le fer pur
- b) coefficient d'absorption au voisinage du seuil K du fer après soustraction des contributions des autres seuils d'absorption.



Le nombre d'onde des photoélectrons est défini par la relation :

$$K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (11)$$

où m = masse du photoélectron

$E = \hbar\omega$ est l'énergie du photon incident

E_0 = seuil d'énergie au-delà duquel le photoélectron acquiert une énergie suffisante pour s'échapper du cortège électronique de l'atome cible.

En exprimant K en Å^{-1} et l'énergie E en eV la relation (11) s'écrit :

$$K = \sqrt{0,262513(E - E_0)} \quad (11a)$$

La relation (10) devient :

$$\chi(K) = \frac{\mu(K) - \mu_0(K)}{\mu_0(K)} \quad (12)$$

1.2.1. Formulation simplifiée (un seul voisin ou une distribution de voisins donnée par une gaussienne).

Dans ce qui suit on adoptera la notation et le formalisme de Lee et Pendry [46] : la structure fine dans l'élément de matrice (9) est causée par l'interférence des ondes émises par l'atome absorbant avec les ondes sphériques rétrodiffusées par les atomes voisins. A partir des relations (7) et (12) on obtient la forme générale de la structure fine (cas d'un seul atome voisin) :

$$\chi(k) = \frac{2 \operatorname{Re} \left(\sum_{m_0} \sum_{l_m} \sum_{l'm'} P_{l_0 m_0, l_m} Z_{l_m, l'm'} P_{l'm', l_0 m_0} e^{i(\delta_1' + \delta_1)} \right)}{\sum_{m_0} \sum_{l_m} |P_{l_0 m_0, l_m}|^2} \quad (13)$$

δ_1' , et δ_1 sont les déphasages subis par l'onde électronique quand celle-ci a été émise par l'atome absorbant et rétrodiffusée par l'atome voisin. La symétrie de l'état initial est représentée par les nombres quantiques l_0, m_0 , celle de l'onde émise par l'atome absorbant est représentée par les nombres quantiques l', m' et celle de l'onde rétrodiffusée par l, m . Les $P_{l_m, l_0 m_0}$ représentent les éléments de la matrice dipolaire radiale. La matrice $Z_{l_m, l'm'}$ contient toutes les informations relatives à la structure autour de l'atome absorbant. Elle est définie par :

$$Z_{l_m, l'm'} = v(-\vec{R}) \cdot S^{lm} \cdot T \cdot R^{l'm'} \cdot v(\vec{R}) \quad (14)$$

où les matrices S^{lm} , T et $R^{l'm'}$ et le vecteur v sont donnés par :

$$v_{l''m''}(\vec{R}) = h_{l''}^{(1)}(KR) Y_{l''-m''}(\Omega(\vec{R})) \quad (15)$$

$$(R^{l'm'})_{l''m'', l''m''} = 4\pi i^{l'-l''-l''} (-1)^{m''+m''} \int Y_{l'm'} Y_{l''m''} Y_{l''-m''} d\Omega$$

$$T_{l_m, l''m''} = \delta_{l l''} \cdot \delta_{m m''} \cdot i \cdot e^{i\delta_1} \sin \delta_1$$

$$(S^{lm})_{l''m'', l''m''} = 2\pi i^{l-l''-1} (-1)^{m''+m} \int Y_{l''m''} Y_{l''m''} Y_{l-m} d\Omega$$

$h_{l''}^{(1)}(KR)$ est une fonction de Hankel et les Y_{lm} des harmoniques sphériques.

Cette forme générale pour $\chi(K)$ est simplifiée grâce à deux approximations :

a) les ondes, émises et rétrodiffusées, sont assimilées à des ondes planes dans l'état final au voisinage de l'atome absorbant. Cette approximation est d'autant plus valable que l'action du potentiel s'exerce à une plus courte distance. Dans ce cas les éléments de matrice (14) se simplifient.

$$Z_{1m,1'm'} = 2 \pi^{1/2} Y_{1m}^* (-\hat{R}) Y_{1'm'}(\hat{R}) h_{1'}^{(1)}(KR) \sum_{l''} (2l''+1) i^{l''+1} x e^{i\delta_{1''}} \sin \delta_{1''} h_{1''}^{(1)}(KR) (-1)^{l''} \quad (16)$$

où $\delta_{1''}$ est le déphasage de la l'' ème onde partielle due au potentiel du centre diffuseur.

b) Dans une deuxième approximation on suppose que $KR \gg 1$, c'est-à-dire, que le moment de transfert a une valeur élevée. Dans ce cas, on obtient la fonction de Hankel par l'approximation asymptotique :

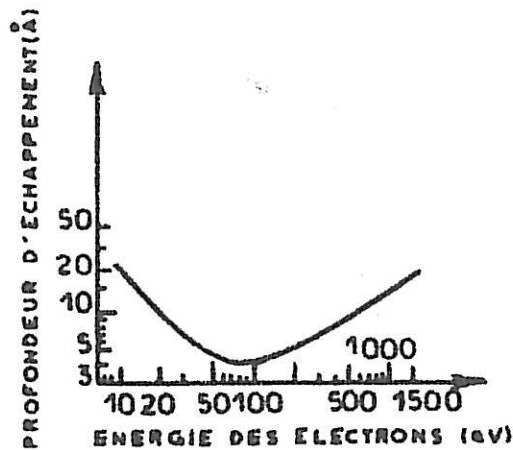
$$Z_{1m,1'm'} = -i 2\pi i^{l-1} Y_{1m}^* (-\hat{R}) Y_{1'm'}(\hat{R}) \frac{e^{i2KR}}{KR^2} f(\pi) \quad (17)$$

avec $f(\theta) = \frac{1}{K} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^{l\delta_1} \sin \delta_1 P_l(\cos\theta)$

Dans les équations précédentes, de (13) à (17), on n'a pas tenu compte de l'amortissement de l'onde photoélectronique par la diffusion élastique ou inélastique. Cet amortissement est décrit par un facteur $\exp(-2R/\lambda)$ où intervient le libre parcours moyen λ des électrons. La dépendance de λ avec l'énergie est représentée sur la figure 1.6. (d'après [59]) :

FIGURE 1.6.

Courbe donnant le libre parcours moyen des électrons en fonction de l'énergie



Ashley et Doniach [1] ont calculé la relation entre l'énergie et le libre parcours moyen des électrons pour le cuivre et ont trouvé que λ varie de 3 Å à 200 eV à 8 Å à 1000 eV au dessus du seuil. La valeur utilisée par Stern et al. [69] de $\lambda = 5,2$ Å pour le cuivre représente à peu près la moyenne de λ dans le domaine spectral examiné.

Cette approximation qui consiste à supposer que λ reste constant lorsque K varie, entraîne, en particulier, une différence entre l'amplitude des spectres EXAFS calculée, et celle déterminée par l'expérience, surtout aux basses énergies.

Etant donné que λ varie de façon monotone avec l'énergie des électrons (figure 1.6.), ce choix n'a aucune influence sur des paramètres qu'on peut déterminer par la périodicité de la modulation EXAFS.

A partir des relations (17) et (13), en ne considérant que les transitions électroniques d'un état initial de symétrie S (couche K ou L_I), on obtient (pour un atome rétrodiffuseur) :

$$\chi_1(K) \approx 3 \frac{(\hat{\epsilon} \cdot \hat{R})^2 |f(K, \pi)|}{K R^2} e^{-2R/\lambda(K)} \sin [2KR + \phi(K)] \quad (18)$$

$\hat{\epsilon}$ est le vecteur unitaire qui donne la direction de polarisation du rayon X et \hat{R} est le vecteur unitaire dans la direction \vec{R} qui donne la position de l'atome diffuseur par rapport à l'atome absorbeur. La phase $\phi(K)$ est constituée par la somme des contributions des atomes absorbant ($2\delta_1(K)$) et diffuseur ($\arg(f(K, \pi))$) :

$$\phi(K) = 2 \delta_1(K) + \arg(f(K, \pi)) - \pi \quad (19)$$

Pour les matériaux solides polycristallins, amorphes, les solutions et les gaz polyatomiques, on peut introduire, après avoir établi une moyenne dans toutes les directions, l'ensemble des atomes d'un même type se trouvant tous à la même distance R_j , N_j étant le nombre d'atomes dans la couche j. On a alors :

$$\chi_j(K) = \frac{N_j |f_j(K, \pi)|}{K R_j^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(K)}} \sin [2KR_j + \phi(K)] \quad (20)$$

où la moyenne de $3(\hat{\epsilon} \cdot \hat{R})^2$ a été prise égale à 1.

En faisant la somme sur toutes les couches de coordinance, (20) devient (dans le cas où tous les atomes d'une même couche sont exactement à la même distance R_j) :

$$\chi(K) = \sum_j \frac{N_j |f_j(K, \pi)|}{K R_j^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(K)}} \sin [2KR_j + \phi(K)] \quad (21)$$

Dans ce travail on ne considérera pas les transitions électroniques à partir des états initiaux à symétrie p (couches L_{II} et L_{III}), dont l'état final peut être de symétrie s ou d. La théorie EXAFS pour les couches L_{II} et L_{III} a été faite par Téo et Lee [72].

Pour établir (21), il a été admis que les atomes se trouvaient dans des positions discrètes et fixes R_j. Si l'on suppose une répartition continue des atomes autour de l'atome absorbeur pris comme origine, décrite par une fonction de distribution de paires D(R), on peut [18] écrire (21) sous la forme :

$$\chi(K) = \frac{|f(K, \pi)|}{K} \int_0^{\infty} \frac{D(R)}{R^2} e^{-\frac{2R}{\lambda(K)}} \sin(2KR + \phi(K)) dR \quad (22)$$

où D(R) = 4π R² ρg(R) et $\int_0^{\infty} D(R) dR = N$, le nombre total d'atomes dans l'échantillon et ρ est la densité numérique moyenne des atomes.

Remarquons que D(R) est la distribution de paires entre l'atome absorbant et tous ses atomes voisins et non la distribution de paires générale entre tous les couples d'atomes. Cela signifie que pour les mesures d'EXAFS le nombre de fonctions de distribution de paires d'un alliage à n constituants est donné par n, tandis que dans les techniques de diffraction chaque mesure est fonction de toutes les corrélations de paires atomiques, et D(R) est donné par la somme des $\frac{n(n+1)}{2}$ fonctions indépendantes entre chaque type d'atome. (Dans le cas des matériaux homoatomiques la fonction D(R) de l'EXAFS est identique à la fonction D(R) donnée par les techniques de diffraction).

Dans la plupart des cas et, notamment lorsque l'on étudie des substances cristallines, la distribution des atomes dans une couche de coordinance à la distance R_j de l'atome absorbant peut être représenté avec une très bonne approximation par :

$$D_j(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} e^{-\frac{(R-R_j)^2}{2\sigma_j^2}} \quad (23)$$

où σ_j est l'écart-type de la distribution autour de R_j .

Remarquons que dans le facteur de Debye-Waller habituellement utilisé dans la diffusion des rayons X, σ^2 donne l'écart quadratique moyen d'un atome autour de sa position moyenne, tandis qu'ici σ_j^2 mesure le déplacement relatif entre l'atome origine et la première couche de coordinance. Dans le modèle d'Einstein où les déplacements des atomes sont indépendants les uns des autres, $\sigma_j^2 = 2\sigma^2$ [69,60].

Dans le modèle de Debye, plus réaliste, on tient compte de la distance entre l'atome origine et l'atome rétrodiffuseur R_j et $\sigma_j^2 = 2\sigma^2(1-\gamma_j)$ [60], où γ_j est un coefficient fonction de R_j (inférieur à 0,5) et qui dépend aussi de la fréquence de la température et du nombre d'onde.

A partir des relations (22) et (23) on trouve :

$$\chi_j(K) = \frac{N_j |f_j(K, \pi)|}{K R_j^2} \exp(-2 \sigma_j^2 K^2) \exp\left(\frac{-2 R_j}{\lambda(K)}\right) \sin(2 K R_j + \phi(K)) \quad (24)$$

Cette expression, qui n'est valable que si σ_j^2 est suffisamment petit, donne le signal EXAFS pour une couche de coordinance située à une distance moyenne R_j et contenant N_j atomes.

1.2.2. Cas d'un système où la fonction de distribution de paires ne peut pas être assimilée à une somme de gaussiennes

Dans l'étude des matériaux amorphes, et ce sera l'objet du chapitre III de ce travail, on ne peut pas utiliser une fonction $D(R)$ de forme gaussienne centrée sur R_j et de variance σ_j^2 , car la distribution radiale atomique des matériaux étudiés est de forme asymétrique. Dans ce cas les calculs sont plus compliqués, surtout qu'on ne sait pas à priori si cette asymétrie n'est pas due à l'existence de plusieurs sous-couches d'atomes qui n'ont pas été déconvoluées.

Dans un premier temps, on verra les alternatives de calcul et en 1.4.3. on analysera les problèmes liés à la déconvolution du signal EXAFS. Ces alternatives sont :

A - On connaît la fonction de distribution radiale $D(R)$, calculée par une autre technique. Dans ce cas, il suffit d'introduire cette fonction de distribution de paires dans l'expression (22) pour calculer le signal EXAFS.

B - Une façon de simuler la fonction de corrélation de paires lorsque la distribution est asymétrique, consiste à additionner deux gaussiennes centrées sur deux distances R_j^1 et R_j^2 proches l'une de l'autre, avec un facteur de Debye-Waller qui en principe peut être le même [45].

Pour obtenir R_j^1 et R_j^2 il est nécessaire d'avoir une information supplémentaire, par exemple, la connaissance de $\langle R_j \rangle$ (valeur moyenne de R_j) et du nombre de coordination N_j correspondant à chaque gaussienne qui peut être donnée à partir de la diffraction des rayons X. On devra alors avoir :

$$\begin{aligned} N_j \langle R_j \rangle &= N_j^1 R_j^1 + N_j^2 R_j^2 \\ N_j &= N_j^1 + N_j^2 \end{aligned} \quad (25)$$

avec les deux couples N_j^1, R_j^1 et N_j^2, R_j^2 choisis de telle sorte que le signal EXAFS calculé soit en accord avec l'expérience.

C - Une autre façon de procéder consiste à introduire une distance moyenne $\langle R_j \rangle$ en (22), qui devient :

$$\chi_j(K) = \text{Im} \left\{ \frac{|f_j(K, \pi)|}{K} e^{i[2K\langle R_j \rangle + \phi(K)]} \int_0^\infty \frac{D_j(R)}{R^2} e^{\frac{-2\langle R_j \rangle}{\lambda(K)}} e^{2iK(R-\langle R_j \rangle)} d(R-\langle R_j \rangle) \right\} \quad (26)$$

Si $\tilde{D}_j(K)$ est défini comme étant la Transformée de Fourier d'une distribution radiale, modifiée par les facteurs $\frac{1}{R^2}$ et $e^{-2R/\lambda}$ autour de R_j :

$$\tilde{D}_j(K) = \int_0^\infty \frac{D_j(R)}{R^2} e^{-\frac{2R}{\lambda(K)}} e^{-2iK(R-R_j)} d(R-R_j) \quad (27)$$

la relation (26) devient :

$$\begin{aligned} \chi_j(K) &= \text{Im} \left\{ \frac{f_j(K, \pi)}{K} \tilde{D}_j^*(K) e^{i(2KR_j + \phi(K))} \right\} = \\ &= \text{Im} \left\{ \frac{f_j(K, \pi)}{K} |\tilde{D}_j(K)| e^{i(2KR_j + \phi(K) + \arg \tilde{D}_j(K))} \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

$$= \frac{f_j(K, \pi)}{K} |\tilde{D}_j(K)| \sin(2KR_j + \phi(K) + \arg \tilde{D}_j(K))$$

Le terme en sinus de $\chi_j(K)$ contient un terme additionnel, $\arg(\tilde{D}_j(K))$, ce qui veut dire que la périodicité dans l'espace K n'est pas seulement déterminée par la distance moyenne $\langle R_j \rangle$ et la phase $\phi(K)$ indépendante de la structure. Elle dépend aussi du terme $\frac{e^{-2R/\lambda(K)}}{R^2}$ et de la forme de $D_j(R)$.

Si $D_j(R)$ est une fonction de Dirac centrée sur R_j , le terme additionnel ($\arg(\tilde{D}_j(K))$) dans la phase est nul et on retrouve la relation (24). Pour tout autre forme de $D_j(R)$, $\arg(\tilde{D}_j(K)) \neq 0$. Si $D_j(R)$ est symétrique, c'est-à-dire, si ses moments d'ordre impairs $\sigma^{2n+1} = \langle (R_j - \langle R_j \rangle)^{2n+1} \rangle$ sont nuls, le terme correctif dans la phase, $\arg(\tilde{D}_j(K))$ est dû au facteur $\frac{e^{-2R/\lambda(K)}}{R^2}$; Lorsque $D_j(R)$ est asymétrique, $\arg(\tilde{D}_j(K))$ dépend de $\frac{e^{-2R/\lambda(K)}}{R^2}$ et des moments d'ordre impair $\langle (R_j - \langle R_j \rangle)^{2n+1} \rangle$ non nuls.

On remarque, en outre, que l'amplitude et la phase du signal EXAFS (28) ne sont plus indépendantes l'une de l'autre comme en (24).

Si l'on définit $h_j(\langle R_j \rangle + x) = D_j(R_j) \exp(-2R_j/\lambda) / R_j^2$ [18]

et :

$$A_j(K) = \int_{-\infty}^{+\infty} h_j(\langle R_j \rangle + x) \sin(2Kx) dx \quad (29)$$

$$S_j(K) = \int_{-\infty}^{+\infty} h_j(\langle R_j \rangle + x) \cos(2Kx) dx$$

où $x = R_j - \langle R_j \rangle$, l'expression (28) devient, en considérant que la couche j contient N_j atomes voisins de l'atome absorbeur :

$$\chi(K) = \sum_j \frac{N_j e^{-\frac{2\langle R_j \rangle}{\lambda}}}{K \langle R_j \rangle^2} f_j(K, \pi) \left[S_j^2(K) + A_j^2(K) \right]^{1/2} \sin(2K \langle R_j \rangle + \phi(K) + \xi_j(K))$$

où $\xi_j(K) = \arctg(A_j(K) / S_j(K))$ (30)

Comme bien souvent $D_j(R)$ est inconnu, Eisenberger et Brown [18, 15] font les approximations suivantes :

$$\xi_j(K) \approx \frac{A_j(K)}{S_j(K)} = - \left(\frac{4 \sigma_j^2}{\langle R_j \rangle} \right) K - \left(\frac{8 \sigma_j^3}{15} \right) K^3 \quad (31)$$

$$\left[S_j^2(K) + A_j^2(K) \right]^{1/2} \approx \left[1 + \xi_j^2(K) \right]^{1/2} e^{-2K^2 \sigma_j^2}$$

qui sont valables tant que $K \sigma_j^2 / \langle R_j \rangle \ll 1$ et $K \sigma_j^3 \ll 1$.

Dans (31) on voit que le terme supplémentaire de déphasage $\xi_j(K)$ est constitué d'un terme linéaire et d'un autre terme cubique en K . Or, même dans le cas d'une distribution de paires symétrique ($\sigma_j^3=0$), cette méthode conduit à une erreur dans la détermination de $\langle R_j \rangle$ qui est égale à $\frac{-2\sigma_j^2}{\langle R_j \rangle}$, si on ne tient pas compte de ce terme linéaire supplémentaire dans le déphasage.

Avec les approximations introduites, on peut exprimer (30) en fonction des trois premiers moments de la fonction de corrélation de paires ($\langle R_j \rangle$, σ_j^2 , σ_j^3) :

$$\chi(K) = \sum_j \frac{N_j}{K \langle R_j \rangle^2} f_j(K, \pi) e^{-\frac{2 \langle R_j \rangle}{\lambda} - 2 K^2 \sigma_j^2} \left[1 + \xi_j^2(K) \right]^{1/2} \times$$

$$\times \sin \left[2 K \langle R_j \rangle + \phi(K) + \xi_j^2(K) \right] \quad (32)$$

Remarque : Dubois [15] introduit dans (32) un terme multiplicatif supplémentaire $A_o(K)$ pour tenir compte de la variation des processus inélastiques d'émission du photoélectron avec l'énergie et qu'il définit par :

$$A_o(K) = \left[1 + \alpha_o^2 + \frac{2}{\pi} (\alpha_o^2 - 1) \arctg (\alpha_o(K - K_c)) \right] / 2$$

où α_o, α_c et K_c sont des paramètres ajustables.

D - Certains auteurs utilisent pour la fonction de corrélation de paires de la première couche d'atomes voisins, des modèles approchés dans lesquels $g(R)$ est nul pour $R < R_o$, R_o pouvant être comparé à un rayon de "sphère dure".

Crozier et al. [11] admettent que la fonction de corrélation de paires peut être représentée par le modèle asymétrique suivant :

$$g(R) = \begin{cases} A (R - R_o)^2 \exp [-B(R - R_o)] & R \geq R_o \\ 0 & R < R_o \end{cases} \quad (33)$$

A, B et R_0 sont des paramètres ajustables. R_0 s'apparente au diamètre du coeur de l'atome absorbeur. La position du maximum de $g(R)$ correspond à $R_m = R_0 + \frac{2}{B}$ et sa valeur moyenne à $R = R_0 + \frac{3}{B}$.

L'expression du signal EXAFS est alors donnée par :

$$\chi(K) = \left[\frac{B \pi \rho A}{(B^2 + 4 K^2)^3} \right] \cdot \left[B (B^2 - 12 K^2) \sin 2 K R_0 + 2 K (3B^2 - 4K^2) \times \right. \\ \left. \times \cos 2 K R_0 \right] \quad (34)$$

Une autre approximation de la distribution radiale est donnée par Crescenzi et al. [9].

$$g(R) = \begin{cases} \frac{e^{- (R-R_j)/\sigma_D}}{\sigma_D} & R \geq R_j \\ 0 & R < R_j \end{cases} \quad (35)$$

où σ_D est la racine carrée du déplacement moyen autour de chaque position atomique et $2R_j$ la distance entre deux atomes. Le signal EXAFS est donné par :

$$K \cdot \chi(K) = \frac{f(K, \pi) e^{-2 \sigma_D^2 K^2} e^{-2 \bar{R}/\lambda(K)}}{\bar{R}^2} \cdot \frac{\sin(2K\bar{R} + \phi(K) + \epsilon(K))}{\sqrt{1 + 4 K^2 \sigma_D^2}} \quad (36)$$

avec $\epsilon(K) = \arctg \frac{2 K \sigma_D}{1 - 2K\sigma_D}$ et $\bar{R} = R_j + \sigma_j$.

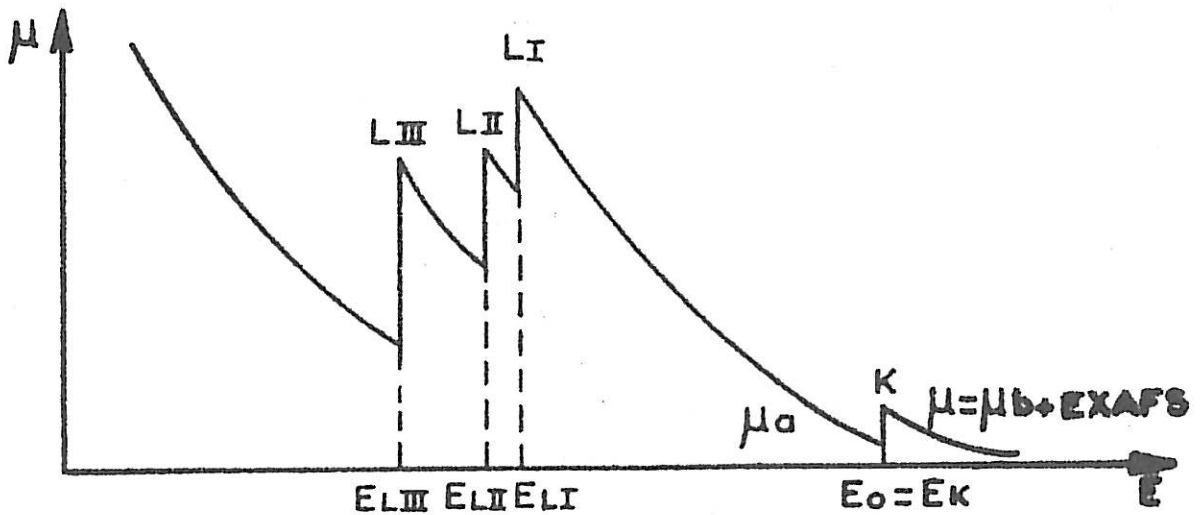
1.3. ANALYSE DES DONNEES

1.3.1. Soustraction du fond continu

L'existence de seuils d'absorption (K, L, etc) situés à des énergies plus faibles que celles où s'effectuent les expériences EXAFS (habituellement les seuils K), fait que l'absorption des rayons X n'est pas nulle avant E_0 (seuil K), comme le montre la figure 1.7 :

FIGURE 1.7.

Schéma général de la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie



Aussi, les formules donnant $\mu = f(E)$ ne peuvent être qu'empiriques, les relations habituellement utilisées étant celles de Victoreen [25], [tables internationales]. Mais, par ailleurs, la présence éventuelle d'atomes d'autre nature dans le matériau où les contributions des gaz traversés par le faisceau, complique l'emploi des relations de Victoreen, si bien que l'on utilise des polynômes dont les coefficients sont ajustés par moindres carrés [25] et dont la forme est :

$$\mu = C z^4 \lambda^3 - D\lambda^4 \quad (37)$$

où λ désigne la longueur d'onde associée au photon incident, Z le numéro atomique de l'atome cible et, C et D des paramètres ajustables. La longueur d'onde λ est donnée en fonction de l'énergie E par la relation :

$$\lambda = \frac{h c}{E} = \frac{12394}{E} \quad (38)$$

Le terme numérique de 12394 s'applique dans le cas où λ est exprimé en Angströms et l'énergie en électronvolts.

On se propose de décrire deux méthodes qui donnent l'expression du coefficient d'absorption $\mu_D(E)$ (figures 1.5 et 1.7) autour duquel oscille le signal EXAFS.

A - La méthode usuelle décrite dans la littérature pour soustraire μ_D , consiste à rechercher un polynôme de degré variable ($2 \leq n \leq 6$) tel que la courbe représentative soit une fonction monotone autour de laquelle oscille la courbe expérimentale contenant les oscillations EXAFS. Goulon [25] utilise des polynômes orthogonaux de Tchebycheff avec une préoptimisation de la contribution des premières couches d'EXAFS. Cette méthode peut être itérative quand on la combine avec un traitement complet du signal EXAFS. L'inconvénient de cette procédure est qu'elle est relativement longue et qu'elle risque d'introduire des oscillations parasites imputables à la troncature de la série de polynômes de Tchebycheff.

Lee et al. [45] suggèrent d'ajuster μ_D avec des fonctions "splines" [22] par une procédure de moindres carrés. Ces fonctions sont définies sur une série d'intervalles, chaque intervalle étant décrit par un polynôme. Les extrémités des intervalles sont choisies de sorte qu'il n'y ait pas de discontinuité aux extrémités. Le fait de diviser la suite des données à ajuster en intervalles présente l'avantage d'éviter qu'un point expérimental aberrant n'introduise des erreurs systématiques.

Cette méthode a été utilisée dans notre travail pour des polynômes de degré n compris entre $n = 2$ et $n = 5$. Elle est à peu près équivalente à la méthode qui utilise les polynômes de Tchebycheff car, en effet, tout polynôme peut se décomposer en une somme de polynômes de Tchebycheff.

On a remarqué qu'un mauvais ajustement du polynôme $\mu_D(K)$ conduit, dans l'espace réel (après transformation de Fourier de $\chi(K)$), à l'apparition d'oscillations supplémentaires aux petites valeurs de R . Cependant, on peut utiliser une méthode itérative qui minimise l'amplitude de ces oscillations parasites.

B - Lengeler et al. [48] proposent une variante pour extraire le signal EXAFS; une loi est donnée pour la dépendance du fond continu dans le coefficient d'absorption pour des valeurs de K inférieures à 16 \AA^{-1} . Mais comme $\mu_D(K)$ n'est pas connu (figure 1.5. et 1.7.), la normalisation des oscillations ne peut pas être faite et le signal EXAFS dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Pour $K < 16 \text{ \AA}^{-1}$, on pose $\mu_o(K) x = (\mu_D - \mu_a) x \approx 1 - \frac{8}{3} K^2 a^2$ où $a^2 = \frac{h^2}{2mE_K}$.

Au seuil, la valeur absolue de $\mu_o(K)x$ est donnée par :

$$\mu_o(K) x = h \left(1 - \frac{8}{3} K^2 a^2 \right) \quad (39)$$

où $h = h(E_K)$ est la hauteur du seuil (figure 1.5).

1.3.2. Normalisation

Dans la formule (21) qui donne le signal EXAFS, on voit que le nombre de coordination N_j de la couche j peut être déduit de l'amplitude totale des oscillations.

Pour normaliser le spectre EXAFS expérimental, il faut tenir compte de la discontinuité de $\mu = f(E)$ au seuil d'absorption : la hauteur $h(E)$ (figure 1.5) de cette discontinuité dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce but, $\chi(k)$ est calculé à partir de la relation :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k)x - \mu_a(k)x - (\mu_b(k)x - \mu_a(k)x)}{\mu_b(k)x - \mu_a(k)x} = \frac{\mu(k) - \mu_b(k)}{\mu_b(k) - \mu_a(k)} \quad (40)$$

qui est équivalente à la relation (12) si l'on remplace $\mu(k)$ par $\mu(k) - \mu_a(k)$ et $\mu_o(k)$ par $\mu_b(k) - \mu_a(k)$

1.3.3. Détermination du seuil et calcul des distances

Pour séparer entre elles les contributions des différentes couches d'atomes voisins, on utilise la technique du filtrage des transformées de Fourier. Avant de calculer la première Transformée de Fourier de $\chi(k)$ qui donne le spectre EXAFS dans l'espace réel, beaucoup d'auteurs préfèrent multiplier le signal $\chi(k)$ par un facteur de type k^3 . Celui-ci diminue la dépendance en $\frac{1}{k}$ dans $\chi(k)$ et le comportement en $\frac{1}{k^2}$ de $|f_j(k, \pi)|$ pour les grandes valeurs de k .

La Transformée de Fourier de $k^3\chi(k)$ donne un poids plus grand aux oscillations EXAFS existant aux grandes valeurs de k et annule l'effet des oscillations XANES [16] qui ne peuvent pas être traitées par la formule (22) relative à l'EXAFS.

On verra plus loin que les rayons de coordinance R dépendent essentiellement de la fréquence des oscillations aux grandes valeurs de K et ne dépendent absolument pas de l'amplitude des oscillations (c.f. § (22)).

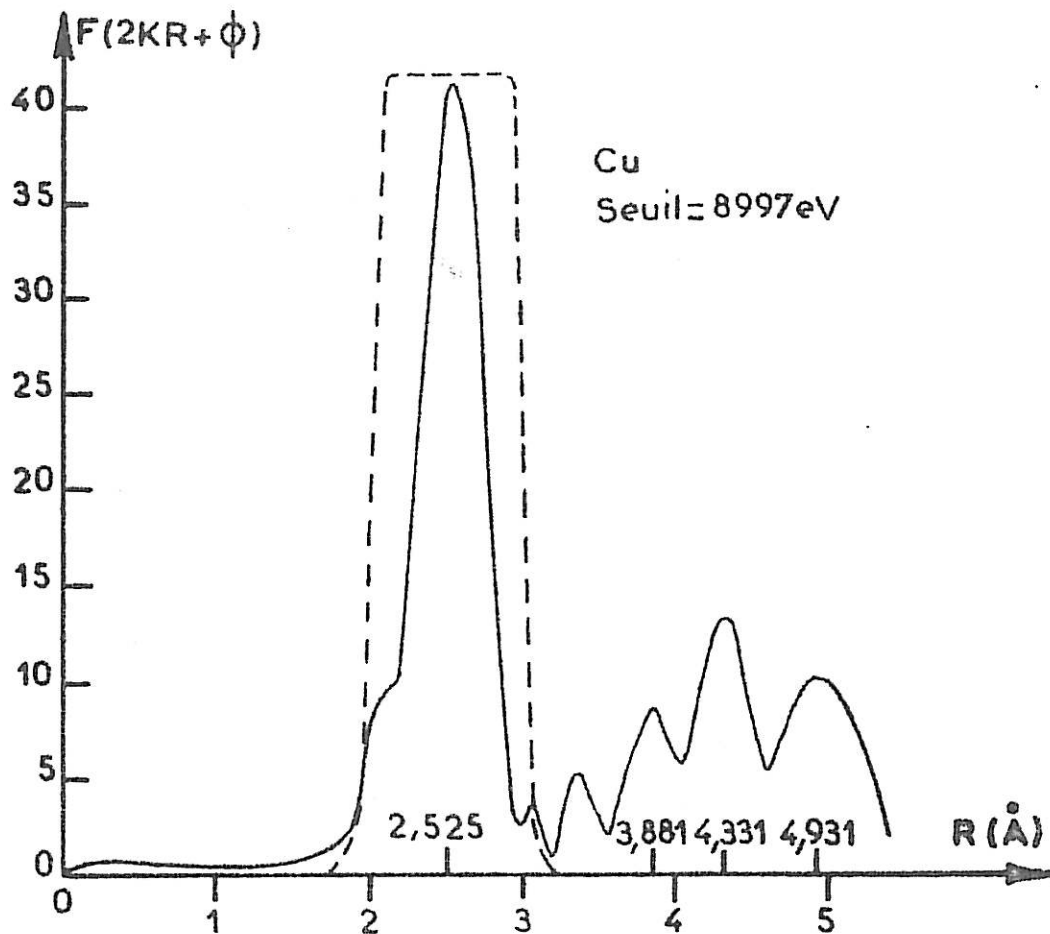
Téó et Lee [72] ont proposé de multiplier $\chi(K)$ par K^n , où n prend les valeurs de 3, 2 ou 1 selon que les atomes diffuseurs proches voisins ont des nombres atomiques Z tels que $Z \leq 36$, $36 \leq Z \leq 57$ et $57 \leq Z \leq 86$ respectivement. Cette pondération renforce l'importance relative des différentes régions de K sans trop déformer l'enveloppe de l'amplitude.

En effet, pour des diffuseurs légers pour lesquels l'amplitude de rétrodiffusion est très rapidement atténuée, essentiellement à cause de $|f_j(k, \pi)|$ et du facteur de Debye-Waller, le choix d'une valeur élevée pour n dans $K^n \chi(K)$ fait ressortir le domaine des grands K , tandis que pour les diffuseurs lourds ayant une forte rétrodiffusion, une faible valeur de n servira à préserver la structure fine de l'amplitude et déphasage de rétrodiffusion. Dans notre travail, où nous n'avons étudié que des éléments de numéro atomique $Z < 36$, nous avons pris $n = 3$.

Après avoir multiplié $\chi(K)$ par K^3 , les contributions des différentes couches de coordinance sont analysées dans l'espace direct. La figure 1.8. montre, par exemple, le module de la Transformée de Fourier $(F(2KR+\phi))$ de $K^3 \chi(K)$ du cuivre.

FIGURE 1.8.

Représentation de la Transformée de Fourier concernant les quatre premières couches du cuivre dans l'espace direct. La ligne en pointillés est une fenêtre d'apodisation qui sélectionne la première couche.



Les différents maxima de cette courbe correspondent aux couches de coordination centrées aux distances de coordination R . Pour obtenir cette représentation on a multiplié le spectre EXAFS par un facteur $e^{-i\phi(k)}$ avant de calculer la Transformée de Fourier dans l'espace R .

Ce facteur sert à annuler le déphasage dans le terme $\sin [2 K R_j + \phi(K)]$. On notera dans la suite de ce travail $F(2KR+\phi)$ la Transformée de Fourier dans la représentation où les maximums des couches sont centrés à R.

Il a été dit (fin § 1.3.1.) que la qualité de la Transformée de Fourier dépend beaucoup de la bonne ou mauvaise soustraction du fond continu. Il faut ajouter que le manque d'information pour les grandes valeurs de K, surtout dû au facteur de Debye-Waller, limite la résolution de la Transformée de Fourier et rend difficile la séparation des couches de coordination voisines (c.f. cas du fer § Chap. III).

Il faut remarquer aussi que la position des maximums dans $F(2KR+\phi)$ (figure 1.8.) ne coïncide pas toujours avec les vraies distances de coordination.

Pour qu'il y ait un bon accord entre les rayons de coordination et les abscisses des pics de $F(2KR+\phi)$, il faut que la valeur du seuil d'énergie E_0 soit correctement déterminée. Or, on ne peut pas déterminer avec précision E_0 simplement d'après la forme de la courbe $\mu(E)$, ne serait-ce qu'à cause de la largeur du seuil (figure 1.3.).

Une méthode (qu'on appellera par la suite méthode A) couramment utilisée pour trouver E_0 est celle qui consiste à ajuster le pic de la partie imaginaire de la Transformée de Fourier du spectre EXAFS au module de cette même Transformée de Fourier [15]. Quand on calcule la Transformée de Fourier de $K^3 \chi(K)$ dans l'espace direct (en tenant compte du déphasage $\phi(K)$) on démontre (c.f. Annexe II) Les relations suivantes :

$$\text{Im}F(2 KR+\phi(K)) = \frac{1}{2(R_j-R)} \cos [(K_{\max} + K_{\min}) (R_j-R)] \sin [(K_{\max}-K_{\min}) (R_j-R)] \quad (41)$$

$$\text{Re}F(2 KR+\phi(K)) = \frac{1}{2(R_j-R)} \sin [(K_{\max}+K_{\min}) (R_j-R)] \times \sin [(K_{\min}-K_{\max}) (R_j-R)] \quad (42)$$

$$\left| F(2 KR+\phi(K)) \right| = \left| \frac{1}{2(R_j-R)} \sin [(K_{\max}-K_{\min}) (R_j-R)] \right| \quad (43)$$

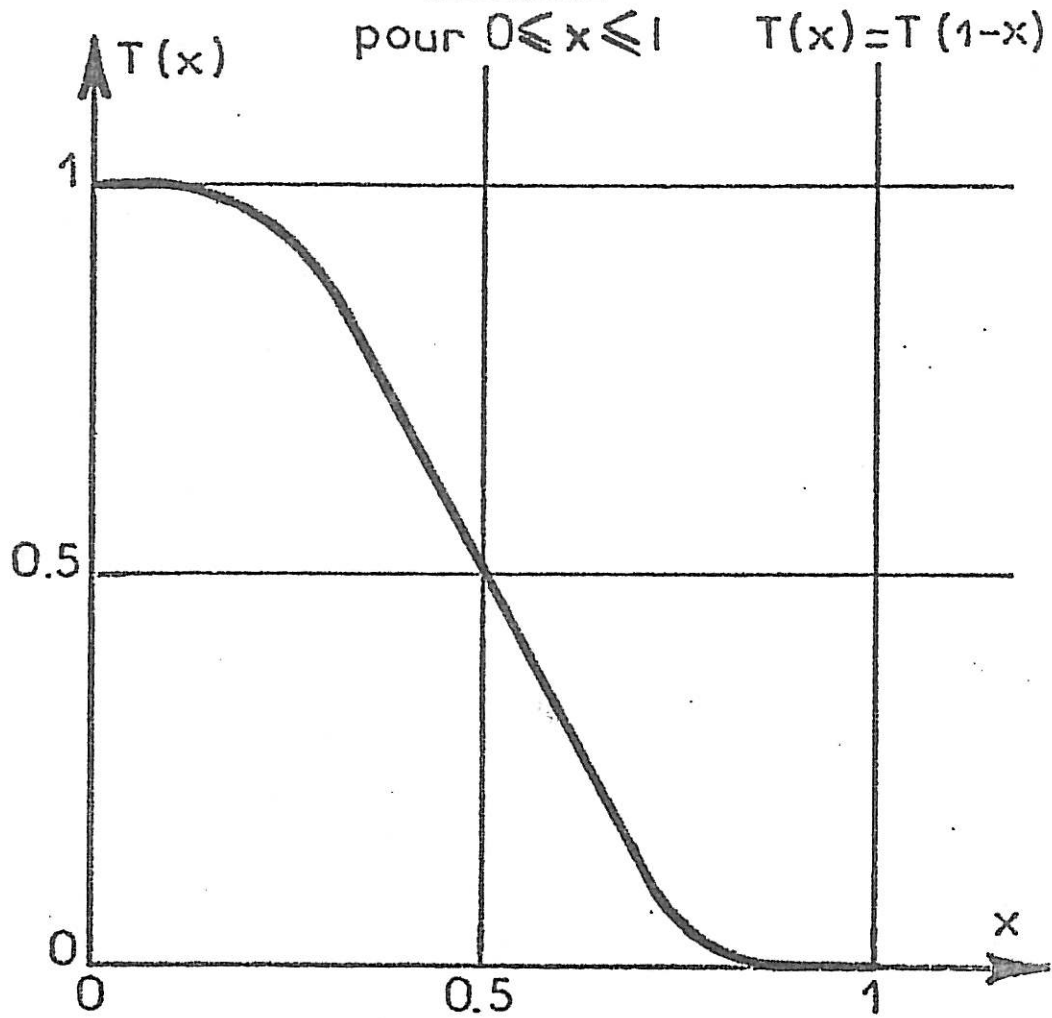
De (41), (42) et (43) on voit que le module de la Transformée de Fourier et sa partie imaginaire ont une amplitude maximale pour $R=R_j$, tandis que la partie réelle est nulle pour $R=R_j$, R_j étant la distance de coordination de la couche que l'on étudie. Cet accord se produit si le seuil E_0 a été bien choisi. Si ce n'est pas le cas, la position du seuil intervenant dans le déphasage, il apparaît un déplacement en sens opposé des maxima de la partie imaginaire et du module de la Transformée de Fourier de part et d'autre de la position correcte R_j .

On a ainsi démontré que l'ajustement des maxima peut être utilisé pour ajuster le seuil E_0 . Cependant, cette méthode n'est pas toujours applicable. Elle ne peut pas être utilisée, par exemple dans l'étude du Fer α , comme on le verra dans le chapitre III, car le pic principal de $F(2KR+\phi)$ contient deux sous-couches qui ne sont pas résolues. D'autres méthodes existent pour trouver la valeur de E_0 , mais elles sont liées à la détermination de la distance de coordination à travers le signal EXAFS dans l'espace réciproque.

La courbe en pointillés dans la figure 1.8. est une fonction fenêtre pour isoler une couche de coordination donnée. La Transformée de Fourier $F(2KR+\phi)$ multipliée par la fonction fenêtre, est une courbe $\chi_f(K)$ filtrée donnant le signal EXAFS relatif à la couche sélectionnée.

Le choix de la fonction fenêtre peut affecter l'allure de la Transformée de Fourier $\chi_f(K)$. On sait, par exemple, que l'emploi d'une fenêtre rectangulaire conduira à la convolution de $\chi_f(K)$ par la fonction d'Airy. Dans notre travail nous avons utilisé la fonction de Tournarie, représentée sur la figure 1.9., à chacune des deux extrémités de la fonction fenêtre, pour limiter les oscillations parasites dues à une coupure brutale.

FIGURE 1.9.



$40 x$	$T(x)$	$40 x$	$T(x)$
0	1		
1	0,999999	11	0,902570
2	0,999982	12	0,869477
3	0,999802	13	0,834400
4	0,998935	14	0,791630
5	0,996528	15	0,746528
6	0,991527	16	0,689910
7	0,982960	17	0,649790
8	0,970900	18	0,599980
9	0,953040	19	0,550780
10	0,930555	20	0,500000

Fonction de Tournarie

A ce stade, il est possible d'extraire les données structurales en comparant, pour le seuil choisi, la formule théorique du signal EXAFS (20) avec le signal expérimental filtré. Deux méthodes sont utilisées :

Méthode B : A partir de la position des zéros du spectre expérimental filtré $\chi_f(K)$ il est possible de déterminer R, à condition de connaître $\phi(K)$ et réciproquement.

On fait varier E_0 et, pour chaque valeur de E_0 on essaie d'ajuster les zéros de la courbe $\chi_f(K)$ à ceux de la courbe $\chi(K)$ théorique. Un ajustement par moindres carrés permet, en général, de déterminer le seuil E_0 et le rayon de coordination R, celui-ci avec une précision de 0,02 Å.

Méthode C : Alors que la méthode B peut aussi être utilisée pour ajuster l'ensemble des valeurs de $\chi_f(K)$ aux valeurs calculées de $\chi(K)$ (à condition de connaître l'ordre de grandeur des paramètres σ , N, λ et $|f_j(K, \pi)|$), la méthode qu'on va décrire à présent ne dépend que du terme $\sin [2KR + \phi(K)]$ (c.f. formule (24)) et, ne peut donc être utilisée qu'avec les valeurs de K où le spectre $\chi_f(K)$ passe par zéro.

La figure 1.10. montre $K^3\chi_f(K)$ pour les données correspondant à celles de la figure 1.8. Si le déphasage $\phi(K)$ est connu, on peut obtenir R par résolution et affinement par moindres carrés du système d'équations :

$$i\pi - \phi(K) = f(R), i=1, \dots, n \quad (44)$$

où i est l'ordre des zéros de la fonction $K^3\chi_f(K)$ et n le nombre total de zéros. La figure 1.11. représente schématiquement la forme de la fonction f(R) en fonction de K. On voit que c'est presque une droite de pente 2K.

FIGURE 1.10.

$K^3\chi(K)$ correspondant à la Transformée de Fourier inverse de la première couche de coordinance du cuivre après multiplication par une fonction fenêtre. La ligne en pointillés représente l'enveloppe de l'amplitude; les $K_1, K_2,$ etc sont les zéros de $K^3\chi(K)$.

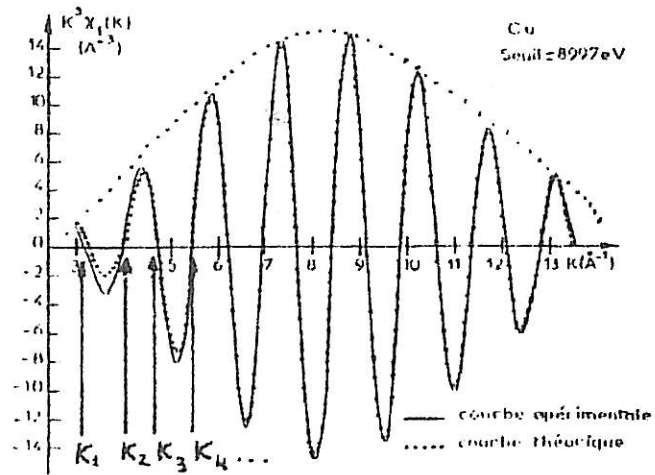
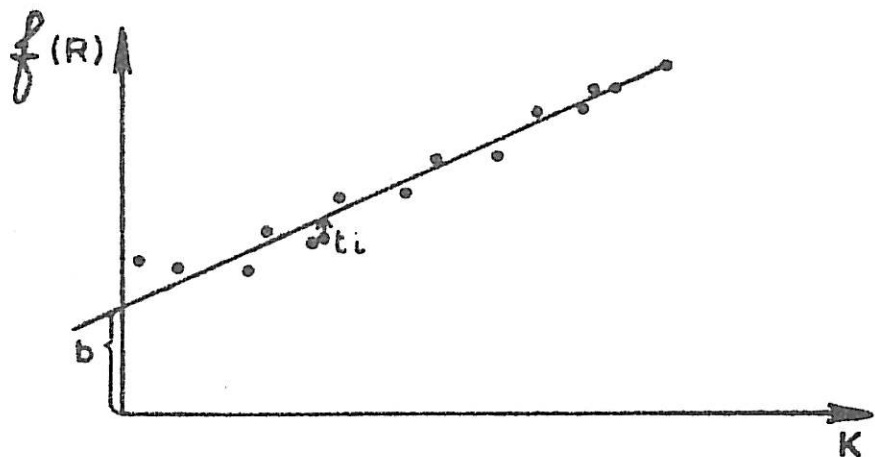


FIGURE 1.11.

Tracé de $f(R) = i\pi - \phi(K)$ en fonction de K . b est l'ordonnée à l'origine.



L'échelle des K dépend de la valeur de l'énergie du seuil E_0 choisie (c.f. formule (11)). Pour chaque E_0 on détermine le rayon de coordinance R à partir de la relation :

$$R = \frac{n \sum_i [K_i (i \pi - \phi(K_i))] - \sum_i K_i \sum_i (i \pi - \phi(K_i))}{2 (\sum_i n K_i^2 - \sum_i K_i \sum_i K_i)} \quad (45)$$

où le n représente comme en (44) le nombre total de zéros K_i de $\chi(K)$.

Les distances t_i définies à partir de la figure 1.11. s'écrivent :

$$t_i = i \pi - \phi(K) - 2 K R - b \quad (i=1, \dots, n) \quad (46)$$

Donc, en faisant varier E_0 autour d'une valeur voisine du seuil d'absorption on calcule la variance :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (t_i)^2}{n} \quad (47)$$

La solution sera donnée par le couple (R, E_0) qui rend la variance la plus petite possible. Le tracé de la courbe représentative de la variance en fonction de E_0 donne une parabole concave où le minimum correspond au seuil E_0 choisi.

On a utilisé indépendamment les trois méthodes décrites dans cette section dans la détermination de E_0 et on a vérifié que le désaccord sur la valeur finale de E_0 ne dépassait jamais 2 eV.

L'utilisation simultanée des méthodes B et C dans la détermination du rayon de coordinance R, permet de détecter si une couche filtrée est simple ou si elle contient deux sous-couches qui ne sont pas résolues.

Ceci provient du fait qu'on ne peut pas remplacer deux sous-couches de voisins par une couche moyenne dans le signal EXAFS à cause de la présence des fonctions cosinus dans la relation suivante :

$$\begin{aligned} \sin(2K(R_1+R_2)+\phi(K)) = & \sin(2KR_1+\phi(K)/2)\cos(2KR_2+\phi(K)/2) + \sin(2KR_2+\phi(K)/2) \\ & \cos(2KR_1+\phi(K)/2) \quad (48) \end{aligned}$$

Cette information est capitale dans le cas des matériaux pour lesquels on ne peut pas disposer d'autres données structurales que celles déterminées par EXAFS.

1.3.4. Calcul du nombre de voisins

La détermination du nombre de voisins est directement liée à l'amplitude du signal EXAFS (24). Or celle-ci varie avec la température par l'intermédiaire du facteur de Debye-Waller. Le nombre de voisins dépend aussi de l'amplitude de rétrodiffusion $|f_j(K, \pi)|$, calculée à priori, par les tables de Teo et Lee [72] ou déterminée expérimentalement à partir d'une mesure EXAFS sur un composé de structure connue.

La précision sur le nombre de voisins dépend donc de la précision avec laquelle les facteurs de Debye-Waller et d'amplitude sont connus. Pour déterminer le nombre de voisins, on peut procéder de deux façons différentes :

Méthode D : Il s'agit d'une extension de la méthode B en 1.3.3. On essaie d'ajuster la courbe $\chi(K)$ expérimentale à la courbe $\chi(K)$ théorique avec, au départ, une estimation approchée des valeurs de N, σ, λ et $|f_j(K, \pi)|$. Ces valeurs peuvent être optimisées en sachant que N ne varie pas avec K et que le terme $e^{-2k^2\sigma^2}$ intervient essentiellement pour les grandes valeurs de K , alors que le libre parcours moyen $\lambda(K)$ n'intervient pas notablement dans l'ajustement de l'amplitude du signal.

$\lambda(K)$ peut être déterminé à l'aide de la figure 1.6. . La courbe EXAFS théorique qui s'ajuste au mieux avec $\chi(K)$ expérimental donne N .

Méthode E : On peut enfin utiliser un matériau de référence dont on connaît le nombre de coordination. En effet, la fonction amplitude (24) pour une seule couche de N atomes identiques est donnée par :

$$A(K) = \frac{N}{K R^2} |f(K, \pi)| e^{-2 K^2 \sigma^2} e^{-\frac{2 R}{\lambda(K)}} \quad (49)$$

En comparant le matériau étudié (indice i) avec un matériau de référence (indice c), si les atomes ont les mêmes voisins diffuseurs, le rapport du logarithme des amplitudes est :

$$\ln \left(\frac{A_c(K)}{A_i(K)} \right) = \ln \left(\frac{N_c}{N_i} \cdot \frac{R_i^2}{R_c^2} \right) + 2 K^2 (\sigma_i^2 - \sigma_c^2) + 2 \left\{ \frac{R_i}{\lambda_i(K)} - \frac{R_c}{\lambda_c(K)} \right\} \quad (50)$$

En supposant que $\lambda_i(K) \approx \lambda_c(K)$, c'est-à-dire, que les deux matériaux ont le même libre parcours moyen, et si $(R_i - R_c) \ll \lambda(K)$, le troisième terme dans (50) devient négligeable. Un graphe du logarithme du rapport des amplitudes en fonction de K^2 donne une droite dont la pente est $2(\sigma_i^2 - \sigma_c^2)$ et qui coupe l'axe des ordonnées à $\ln\left(\frac{N_c}{N_i} \frac{R_i^2}{R_c^2}\right)$

Comme N_c et σ_c sont connus et R_i et R_c aussi de l'analyse précédente, on trouve alors N_i et σ_i .

La grosse difficulté dans cette approche est la détermination expérimentale de $A(K)$. Si l'on dispose de peu de données dans l'espace K , ou si le rapport signal sur bruit n'est pas très bon, l'amplitude de la Transformée de Fourier sera plus affectée que sa phase et il en résultera une imprécision dans la détermination de N_i .

1.4. Limitations de l'EXAFS

1.4.1. Transférabilité de la phase

Les valeurs calculées pour les déphasages ne sont pas disponibles pour tous les matériaux dans la littérature [72]. Quand on ne connaît pas la valeur calculée on admet la transférabilité de la phase déterminée pour des matériaux similaires. Bien entendu, on suppose que les processus d'absorption et de diffusion sont les mêmes dans les matériaux qu'on compare.

La technique EXAFS ne peut mesurer que le déphasage total $\phi(k)$ constitué de deux termes : un déphasage associé à l'atome absorbant et un autre associé à la diffusion de l'atome voisin. Un problème qui se pose est d'examiner si l'environnement change les déphasages des atomes absorbants et diffuseurs et, dans quels cas, les déphasages mesurés dans un matériau peuvent être transférés à d'autres matériaux et utilisés pour calculer les distances de coordination.

Puisque pour des moments suffisamment grands du photoélectron ($k \gg 4$ eV) seuls les électrons des sous-couches intérieures de l'atome rétrodiffuseur sont responsables de la diffusion, on peut admettre que les changements de configuration électronique résultant d'une variation de voisinages chimiques ne jouent pas de façon importante sur le déphasage de rétrodiffusion. Cependant Stern et al. [69] démontrent qu'il faut être très prudent quand on transfère des déphasages à des atomes absorbants dans des états de valence différents. Ceci est compréhensible puisque la charge électrique change de façon notable les interactions au sein de l'atome, d'où une répercussion sur les ondes photoélectroniques sortantes et rétrodiffusées. Ceci sera le cas, par exemple, quand les atomes ont des degrés d'ionisation différents. Pour ne pas tomber en contradiction avec l'hypothèse de la transférabilité des déphasages, Stern et al. [69] se justifient en disant que la transférabilité convient bien pour les atomes se trouvant dans le même état de valence : ce sont toujours les électrons les plus internes qui sont responsables des déphasages, mais si l'état de

valence change, les potentiels électroniques sont écrantés de façon différente. Téó et Lee [72] ont calculé la contribution aux déphasages pour des atomes absorbants, Pd et Cu dans des états de valence différents. Dans tous les cas, les déphasages augmentent avec la population de l'orbitale S. Cette différence diminue avec le moment K du photoélectron.

Pour éviter le lourd travail qui consistait à mesurer et analyser les déphasages de tous les éléments existant, Téó et Lee [72] ont calculé à partir d'une théorie de diffusion électron-atome introduite par Lee et Beni [44] les déphasages de la moitié des éléments existant. Ils ont catalogué leurs résultats en fonction du nombre atomique Z, ce qui permet de calculer les déphasages des éléments intermédiaires par interpolation.

1.4.2. Transférabilité du seuil

La relation (11) montre que K est fonction de l'énergie, mais dépend aussi de l'énergie E_0 du seuil qui détermine l'échelle des moments K. Une erreur sur E_0 affecte les valeurs des données structurales qu'on veut extraire de la formule théorique de l'EXAFS (24), c'est-à-dire, la distance de coordination R et le déphasage $\phi(K)$. Il est donc important de trouver une valeur correcte pour le seuil d'énergie E_0 . Sur la figure 1.12. on voit que la variation discontinue de μ commence en E_{0_1} et se termine en E_{0_3} . On a vérifié dans tous nos calculs, que pour avoir un bon ajustement des courbes EXAFS théorique (24) et expérimentale résultant de la mesure du coefficient d'absorption, il nous a fallu décaler systématiquement E_0 initialement pris à E_{0_2} vers les grandes énergies (E_{0_4}) d'une dizaine de eV. Physiquement, ceci peut s'expliquer par le fait que dans la formule (11) on suppose que les électrons excités aux énergies supérieures à E_0 sont dans le continuum.

Or, quand les électrons quittent les atomes par l'effet photoélectrique, ces atomes se chargent positivement, ce qui fait que les électrons ne sont pas dans le continuum, mais dans des états liés, avec une quantité de mouvement K plus petite, qu'on peut corriger dans la pratique en rendant le seuil E_0 un peu plus grand [66] .

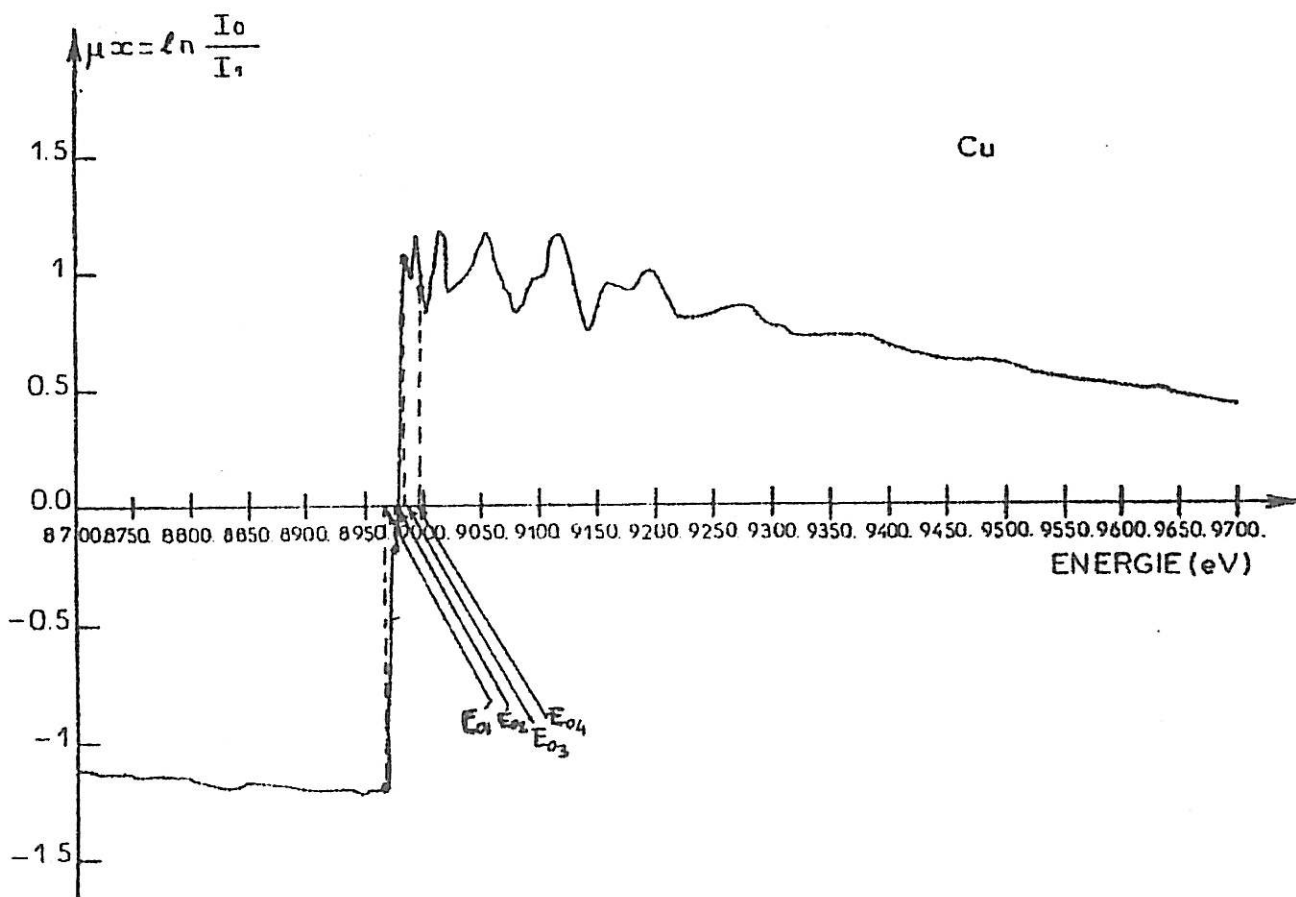
FIGURE 1.12.

E_{01} -valeur de l'énergie où commence la variation discontinue de $\mu(E)$. Début de la courbe du seuil.

E_{02} -valeur de l'énergie au point d'inflexion de la courbe du seuil.

E_{03} -fin de la courbe du seuil.

E_{04} -représentation de la position du seuil d'énergie E_0 après détermination par une des méthodes de § 1.3.3.



On va maintenant regarder l'influence d'une erreur dans la détermination de E_0 sur le calcul du rayon de coordination R et du déphasage $\phi(K)$. Si E_0 varie de ΔE_0 tel que $\Delta E_0 = E_{04} - E_{02}$, K deviendra K' et la relation (11) donne :

$$K' = \sqrt{K^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E_0} \quad (51)$$

Si la phase totale reste inchangée :

$$\Delta (2 K R + \phi(K)) = 0 \quad (52)$$

Le nouveau déphasage s'écrit :

$$\phi' (K') = \phi(K) - 2(K' - K) R \quad (53)$$

En prenant $\frac{2m}{\hbar^2} \Delta E_0 \sim 0$, $2 \delta \Delta E_0 \ll K^2$, on peut développer au premier ordre en K (51) ce qui nous donne :

$$K' - K = \Delta K = \frac{-0,26 \Delta E_0}{2 K} \quad (54)$$

De (53) et (52) il s'ensuit :

$$\Delta \phi (K) = \frac{0,26 \Delta E_0 R}{K} \quad (55)$$

et

$$\Delta R = - \frac{0,26 \Delta E_0 R}{2 K^2} - R \frac{\Delta K}{K} \quad (56)$$

De (55) on voit que pour les petites valeurs de K , une erreur dans la détermination du seuil de ΔE_0 introduit une erreur dans le déphasage de l'ordre de $0,26 \Delta E_0 R$. Par contre, ce terme devient très petit pour les grandes valeurs de K , sauf si ΔE_0 est grand.

Si l'on remplace ΔE_0 donné par (56) dans le cas où $\Delta K \approx 0$, dans l'expression (55) on trouve la variation du déphasage en fonction du rayon de coordination :

$$\Delta \phi (K) = 2 K \Delta R \quad (57)$$

Cette formule montre [72] qu'aux grandes valeurs de K on ne peut pas obtenir un déphasage correct avec une valeur erronée de R et réciproquement. Comme le signal EXAFS dépend de R et $\phi(K)$, et comme $\phi(K)$ est unique aux grands K (55), on voit que si le seuil est bien ajusté (56), un désaccord de la courbe EXAFS théorique avec le spectre expérimental aux grands K ne peut provenir que d'une valeur erronée du rayon de coordination ou d'une asymétrie dans la fonction de distribution de paires atomiques qui change le déphasage.

La transférabilité du seuil, qui est évidente pour les éléments de même nature est plus compliquée pour des espèces chimiques dans des états de valence différents. Raoux et al. [59] ont vérifié que, pour un atome absorbant donné, le point d'inflexion dans le seuil se déplace en fonction du degré d'oxydation. Il en résulte une difficulté supplémentaire pour transférer E_0 selon l'état d'oxydation de l'espèce chimique considérée. Il faut remarquer que ce problème est lié au problème de la phase (55), car on peut corriger une valeur erronée du seuil par un déplacement de la phase [72].

1.4.3. Difficulté de déconvolution du signal EXAFS

Il arrive que dans le module de la Transformée de Fourier de $\chi(K)$, une couche de coordinance soit représentée par une fonction asymétrique ou possède même deux maxima. Si ceci est dû au fait que deux couches de proches voisins n'ont pas été résolues, on fait alors un dépouillement selon un modèle à deux couches pour extraire les données structurales.

Ceci consiste à filtrer le pic global, les paramètres des sous-couches étant reliés aux paramètres de la couche globale par les relations :

$$R = \alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2$$

$$\sigma^2 = \alpha_1 \sigma_1^2 + \alpha_2 \sigma_2^2 + \alpha_1 \alpha_2 (R_1 - R_2)^2$$

$$\begin{aligned} \sigma^3 = & \alpha_1 \sigma_1^3 + \alpha_2 \sigma_2^3 + \alpha_1 \alpha_2 (R_1 - R_2) [3 (\sigma_1^2 - \sigma_2^2) - \\ & - (\alpha_1 - \alpha_2) (R_1 - R_2)^2] \end{aligned}$$

Où α_1 et α_2 , avec $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, sont les proportions respectives de chaque sous-couche déduites de leurs populations N_1 et N_2 .

Cette asymétrie peut ne pas être due à deux couches de proches voisins, mais liée au fait que les moments d'ordre impairs dans la fonction de distribution de paires sont non nuls. En fait, lorsque σ_1^3 et σ_2^3 sont nuls, il en résulte que deux Gaussiennes symétriques conduisent à une couche asymétrique. Ceci se traduit par un ajustement incorrect de la courbe EXAFS théorique au spectre EXAFS expérimental quelle que soit la valeur du seuil E_0 . Dans ce cas le problème ne peut être résolu qu'en utilisant les méthodes décrites dans le § 1.2.2. selon l'élément étudié. Mais dans tous les cas on aura besoin d'informations complémentaires, données par exemple, par la technique de diffraction des rayons X.

1.4.4. Difficultés expérimentales liées aux échantillons

Des inhomogénéités dans l'épaisseur de l'échantillon (présence de trous, par exemple) et l'existence d'harmoniques dans le rayonnement conduisent à des valeurs erronées des nombres de coordiance. Nous réservons la discussion de ce problème dans le paragraphe 2.6. du chapitre II consacré à la préparation des échantillons.

o

o o

2.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous décrirons le dispositif expérimental utilisé pour l'obtention des spectres EXAFS par transmission ; il s'agit essentiellement des dispositifs du L.U.R.E. (EXAFS I et EXAFS II), puisque dans ce travail nous n'avons pas utilisé le dispositif EXAFS réalisé au laboratoire, qui met en oeuvre un tube de rayons X conventionnel.

Dans une deuxième partie nous donnerons l'organigramme du traitement des données à partir des programmes que nous avons écrits. A titre d'exemple, nous analyserons les résultats relatifs au cuivre choisi comme référence.

2.2. PRINCIPE

Nous avons vu dans le chapitre I que l'obtention d'un spectre EXAFS nécessite la détermination du coefficient d'absorption $\mu(E)$ en fonction de l'énergie :

$$\mu(E)x = \ln \frac{I_0(E)}{I_1(E)} \quad (1)$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon étudié, $I_0(E)$, l'intensité du faisceau incident et $I_1(E)$, l'intensité du faisceau transmis après la traversée de l'échantillon. Les oscillations EXAFS modulant le coefficient d'absorption $\mu(E)$ apparaissent pour des énergies supérieures à celle du seuil d'absorption, comme le montre la figure 1.5.

On mesure $I_0(E)$ et $I_1(E)$ pour des valeurs de l'énergie inférieures d'environ 200 eV à l'énergie E_0 du seuil d'absorption, et, jusqu'à 1000 eV au delà de E_0 pour déterminer les fonds continus μ_a et μ_b (c.f. § 1.3.1.).

La figure 2.1. montre le schéma du dispositif expérimental du L.U.R.E. dans son ensemble. Il se compose essentiellement d'une source (le rayonnement synchrotron), d'un monochromateur et d'un système de détection. L'expérience est contrôlée par un mini-ordinateur qui pilote la rotation du monochromateur et qui stocke les données I_0 et I_1 en fonction de la position du monochromateur, c'est-à-dire de l'énergie du faisceau incident. Dans certains cas (EXAFS I), ce mini-ordinateur pilote en plus le positionnement de l'échantillon.

2.3. SOURCES DE RAYONS X

2.3.1. Le rayonnement synchrotron

En raison de la faible amplitude des oscillations EXAFS et de la nécessité d'utiliser un rayonnement incident d'énergie variable, les expériences d'EXAFS ont été essentiellement installées autour des anneaux de stockage, procurant un rayonnement synchrotron. Nous verrons en § 2.3.2. que des sources conventionnelles (tubes scellés ou à anode tournante) peuvent aussi être utilisées.

Le rayonnement synchrotron consiste en l'émission électromagnétique très intense produite par les électrons (ou les positrons) relativistes, circulant dans les anneaux de stockage. L'anneau de stockage au L.U.R.E. (ORSAY) est le seul anneau au Monde qui utilise la circulation des positrons, ce qui présente un certain avantage par rapport aux autres anneaux. En effet, par suite de la faible interaction des positrons avec la matière, il en résulte que les faisceaux de particules ont une durée de vie beaucoup plus grande que dans les autres anneaux.

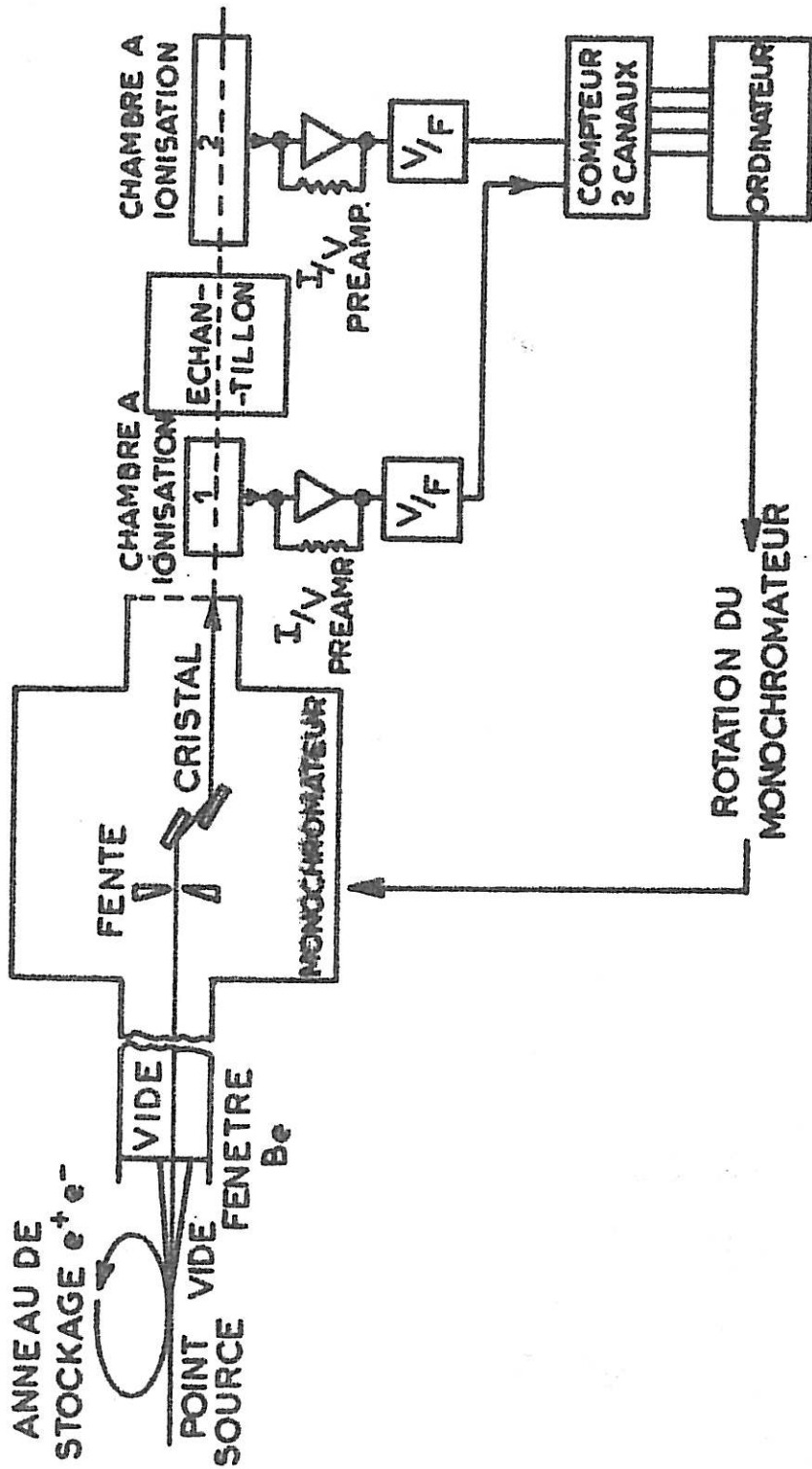


FIGURE 2.1 - SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

FIGURE 2.2.

Puissance rayonnée pour différentes énergies photoniques.

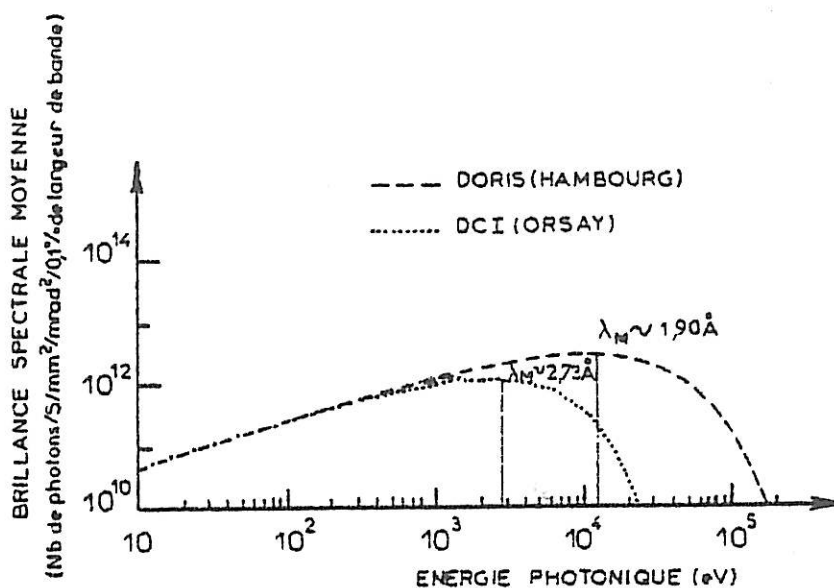


TABLEAU I

	Rayonnement continu (par rapport aux raies caractéristiques).	Puissance émise dans l'espace (par rapport à l'intensité totale)	Puissance instantanée	Structure pulsée	Polarisation	Grande intensité dans une très large bande passante	Remarques
1) EXAFS (Absorption)	++			+	+		RS très favorable
2) NPS (photoélectrons)	?			+	+		Raies K _α de Al et Mg meilleures que le RS
3) Compton (*) et Raman (*)	+			+			Tubes à rayons X meilleurs pour les applications habituelles
4) Interférométrie	++	++			+		RS très favorable
5) Fluorescence X					+	++	RS, seule solution dans les X mous
6) Topographie	++	++		+	+	++	RS très favorable
7) Diffusion aux petits angles (matériaux biologiques, ordre dans les cristaux)	+	++		++			RS très favorable
8) Problème de phase (*) (variation de la phase de l'amplitude de diffusion)	++	+					RS très favorable, mais dépend des résultats de 4)
9) Microscopie à R _z à balayage	+	++				++	RS favorable
10) Iodographie (mesure autour du seuil K de l'iode)	++	+					Application à des matériaux biologiques
11) Optique non linéaire et mélange avec des lasers (*)	+	++	++		?		
12) Diffraction des rayons X à très haute résolution (λ < 10 ⁻³)	++	++	+	+	+		RS : seule solution

(*) Les expériences dans le domaine des rayons X en cours ou proposées. Les propriétés du rayonnement synchrotron qui présentent un avantage décisif par rapport aux tubes à rayons X sont indiquées par deux croix, les autres propriétés qui peuvent être avantageuses pour ce type d'expériences sont marquées d'une seule croix.

(Ce tableau est extrait de Y.Farge - J. de Physique C7, supp. n° 11, vol. 36, page C7-17 (1975)).

Le rayonnement synchrotron a des propriétés exceptionnelles qui en font un outil unique :

a) un spectre continu : la puissance rayonnée $P(\omega) = I f(R, E_e \pm)$ (figure 2.2) s'étend de l'infra rouge lointain aux rayons X durs, elle présente un maximum pour une certaine longueur d'onde λ_M . Ce maximum λ_M se déplace vers les courtes longueurs d'ondes proportionnellement à R/E_e^3 , R étant le rayon de la trajectoire des particules sous les aimants. Ci-dessous on trouve λ_M pour trois machines différentes :

SPEAR (Stanford) $\lambda_M \sim 1,24 \text{ \AA}$ ($R = 12,7 \text{ m}$; $E_e = 3,5 \text{ GeV}$)

DCI (L.U.R.E.) $\lambda_M \sim 2,73 \text{ \AA}$ ($R = 3,8 \text{ m}$; $E_e = 1,8 \text{ GeV}$)

DORIS (Hambourg) $\lambda_M \sim 1,90 \text{ \AA}$ ($R = 12,12 \text{ m}$; $E_e = 5,0 \text{ GeV}$)

b) un rayonnement très intense : la puissance rayonnée P est proportionnelle au courant I des particules et dépend considérablement de leur énergie E_e et du rayon de la trajectoire. L'anneau DCI (ORSAY) émet 125 KW de rayonnement synchrotron.

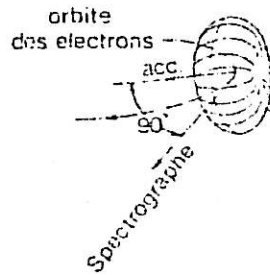
c) une très faible divergence : les électrons (ou les positrons) qui sont rassemblés en paquets, émettent un rayonnement fortement focalisé dans un cône tangent à la trajectoire en avant de leur direction de propagation, et, dont le demi-angle du rayonnement par rapport à la trajectoire des électrons est de l'ordre de $1/2\gamma$ ($\gamma = 1/\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ où v est la vitesse de l'électron (ou positron) et c , celle de la lumière). La figure 2.3 montre le rayonnement électro-magnétique produit par un électron se déplaçant suivant une orbite circulaire :

Figure 7.3

Émission de radiation électromagnétique par un électron se déplaçant suivant une orbite circulaire [73].

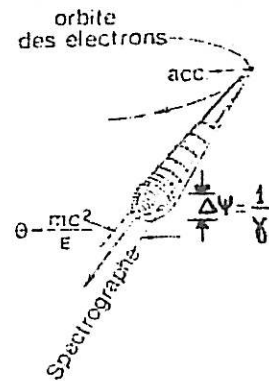
a) cas non relativiste

$$v \ll c$$



b) cas relativiste

$$v \approx c$$



d) une émission à caractère pulsé : à chaque passage du paquet d'électrons (ou positrons), il se produit une impulsion lumineuse. Entre deux impulsions, l'émission est rigoureusement nulle.

e) une polarisation remarquable du rayonnement dans le plan de l'orbite : cette propriété permet de faire une étude en fonction de l'orientation cristalline pour des substances anisotropes (c.f. formule (18), § 1.).

2.3.2. Les sources conventionnelles

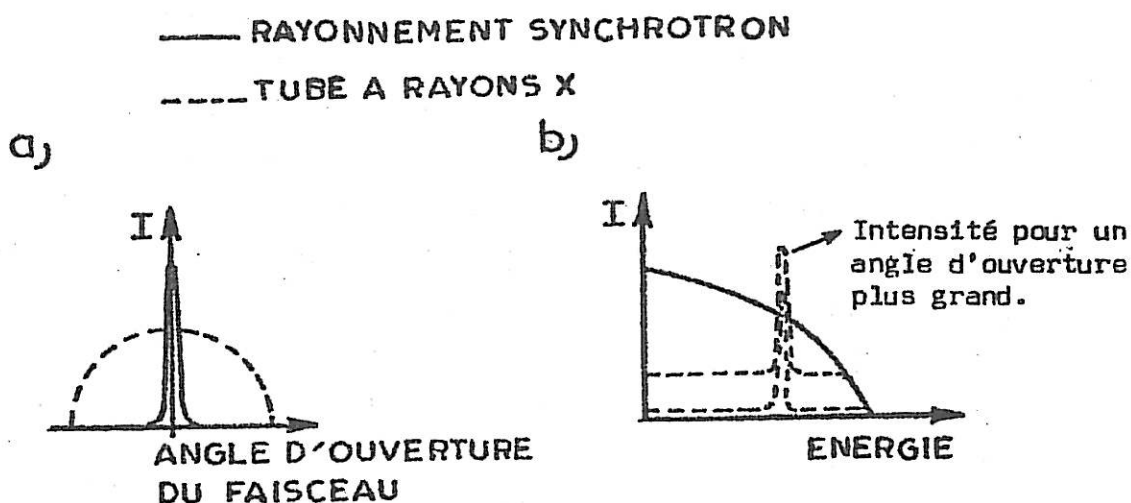
La difficulté primordiale dans l'utilisation du rayonnement synchrotron comme source de rayons X vient du petit nombre d'anneaux de stockage existant dans le Monde, il s'ensuit que le temps d'utilisation est très limité. Le besoin croissant d'expériences d'EXAFS a conduit de nombreux laboratoires à construire des dispositifs "at home" [67]. Généralement les sources de rayons X utilisent des anodes tournantes dont la puissance thermique peut atteindre 50 KW. En fait, pour ce type d'expériences utilisant le "rayonnement blanc" à des énergies de quelques KeV, il est plus avantageux d'opérer avec des tensions assez faibles (environ 20 KV) pour éviter les harmoniques. Les générateurs à anode tournante admettant des courants de l'ordre de 500 mA ont un gain de puissance, par rapport à un tube scellé, proportionnel au courant et de l'ordre de 10. En outre, leur faible dimension du foyer (qui peut ne pas dépasser 10 μm) permet d'obtenir une meilleure résolution qu'avec des tubes scellés.

Sur la figure 2.4 (Eisenberger [17]), on compare le rayonnement synchrotron émis par l'anneau SPEAR au rayonnement issu d'un tube à rayons X. Les courbes a) et b) montrent que les intensités relatives des deux sources dépendent de la largeur angulaire du faisceau utilisé. En particulier, dans un domaine angulaire extrêmement étroit, le rayonnement synchrotron est plus intense de plusieurs ordres de grandeur que celui produit par un tube à rayons X. Mais on peut mettre à profit la grande divergence du faisceau issu d'un tube conventionnel, en collectant les photons dans le plus grand angle possible (à l'aide de miroirs ou de monochromateurs courbes [67]) pour les focaliser sur l'échantillon.

Dans le tableau I. [17], on compare les caractéristiques du rayonnement synchrotron (R.S.) à celles du rayonnement produit par les tubes à rayons X les plus puissants, suivant les types de mesures.

Figure 2.4.

Comparaison schématique du rayonnement synchrotron avec celui provenant d'un tube à rayons X, compte-tenu de leurs caractéristiques en angle et en énergie [17].



2.4 Les monochromateurs

2.4.1. Introduction

Le rayonnement synchrotron quitte l'anneau de stockage sous ultraviolet et traverse une fenêtre de Beryllium de 635 μm d'épaisseur. Cette fenêtre, qui sert à isoler le vide de l'anneau de stockage du guide de sortie du rayonnement synchrotron et à protéger l'anneau contre d'accidentelles rentrées d'air dans le guide, est responsable de l'absorption complète des rayonnement de faible énergie (rayons ultraviolets et rayons X mous). Le rayonnement se dirige ensuite vers le monochromateur placé à 20 mètres (EXAFS I), ou à 14 mètres (EXAFS II), du point source.

Ce monochromateur sélectionne la longueur d'onde désirée dans la radiation polychromatique. Le choix est fait à partir de la relation de Bragg :

$$\lambda_{hkl} = 2 D_{hkl} \sin \theta_B \quad (2)$$

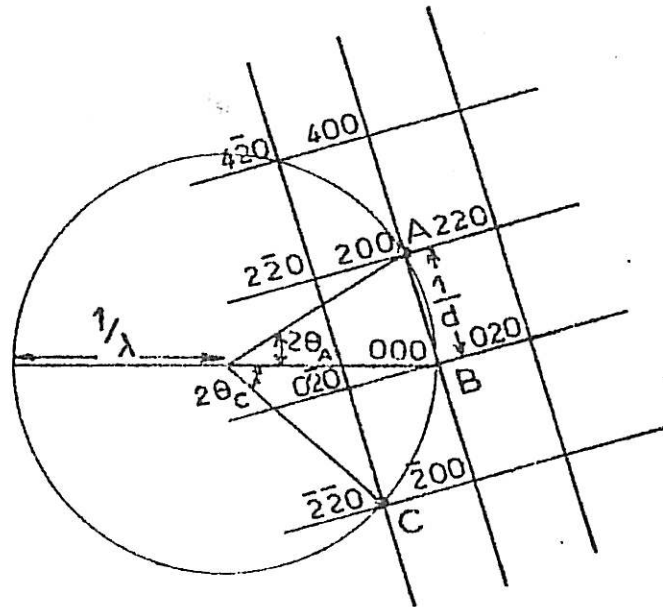
où les h, k, l , sont les indices des plans réticulaires du cristal constituant le monochromateur, θ_B est l'angle entre le faisceau incident et les plans hkl , λ_{hkl} est la longueur d'onde choisie et D_{hkl} la distance interréticulaire du cristal monochromateur. L'énergie correspondant à cette longueur d'onde est donnée par :

$$E_{hkl} = \frac{hc}{\lambda_{hkl}} = \frac{12394}{\lambda_{hkl}} \quad (3)$$

Si E est exprimé en eV et λ en Å, selon le choix des plans hkl , le faisceau émergent contiendra la longueur d'onde λ et ses harmoniques de longueur d'onde $\lambda/2$, $\lambda/3$, ..., λ/n si les facteurs de structure des plans hkl/n (n étant l'ordre de la réflexion) ne sont pas nuls. Il peut arriver que pour une longueur d'onde λ particulière (figure 2.5.) il y ait deux noeuds du réseau réciproque qui diffractent le rayonnement incident. L'intensité des photons incidents se partage entre ces deux réflexions de Bragg et l'intensité sortant du monochromateur sera beaucoup plus faible pour cette longueur d'onde particulière.

Figure 2.5.

Cas particulier de la sphère d'Ewald (de rayon $1/\lambda$) où il y aura réflexion de Bragg par le plan 200 (point A), quand l'angle entre le faisceau et ce plan est θ_A , et aussi par le plan $\bar{2}\bar{2}0$ (point C), quand l'angle entre le faisceau et ce plan est θ_C .



S'il n'y avait pas d'harmoniques et si le détecteur était parfaitement linéaire, le rapport I/I_0 serait indépendant de I_0 . Mais en réalité, il existe toujours une faible proportion d'harmoniques qui sont beaucoup moins absorbés par l'échantillon que le fondamental. Il en résulte qu'une baisse de l'intensité I_0 pour certaines longueurs d'onde se traduit par une variation du rapport I/I_0 d'autant plus grande que l'échantillon est plus absorbant. (On appelle "glitches" ces anomalies). En outre, la non linéarité du détecteur ne fait qu'accentuer ce phénomène. On verra plus loin qu'une non uniformité dans l'épaisseur de l'échantillon peut également accroître l'importance des "glitches".

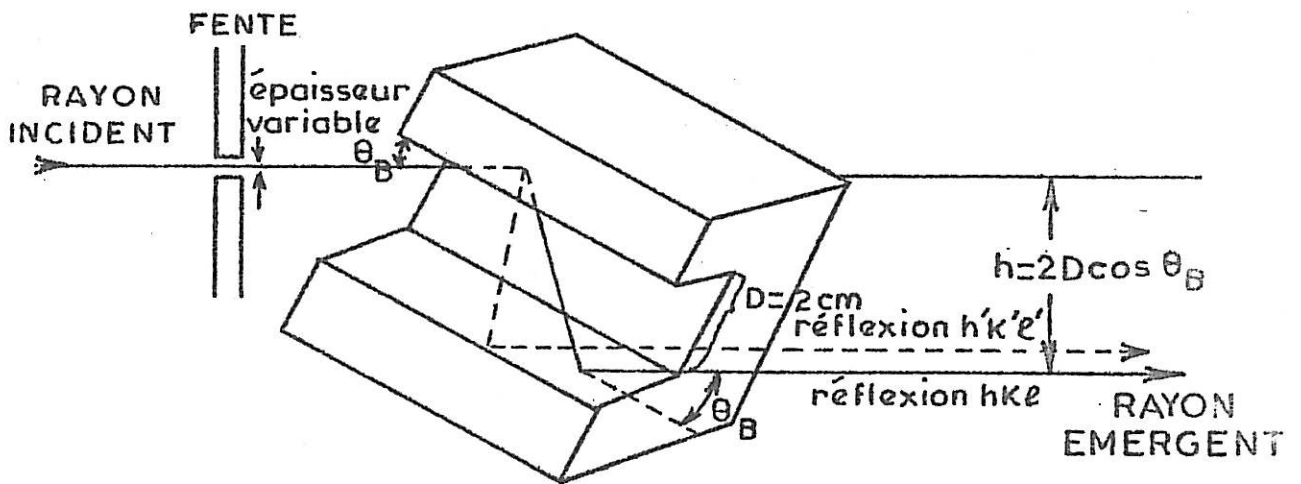
Avant de décrire les monochromateurs utilisés dans notre travail, on rappellera, pour mémoire, que l'utilisation de "monochromateurs" adaptés aux études de structure fine par l'utilisation d'EXAFS dispersif [67] laisse entrevoir un développement prochain, notamment dans les études cinétiques.

2.4.2. Le monochromateur "channel-cut" (EXAFS I)

Le dispositif EXAFS I est équipé d'un monochromateur de type "channel-cut", obtenu en taillant une gouttière en forme de U dans un bloc monocristallin de Si ou de Ge. La figure 2.6 représente schématiquement un tel monochromateur. On remarque sur cette figure que le faisceau émergent est parallèle au faisceau incident,

Figure 2.6.

Le monochromateur channel-cut



mais décalé d'une distance h qui dépend de l'angle de Bragg θ_B et de la distance D séparant les deux faces du monochromateur. On a :

$$h = 2D \cos \theta_B \quad (4)$$

Pour modifier la longueur d'onde il suffit de faire tourner le cristal autour d'un axe perpendiculaire au plan de réflexion de manière à changer l'angle d'incidence.

Les propriétés d'un monochromateur channel-cut sont les suivantes :

- 1) La deuxième réflexion, bien qu'en principe superflue, est intéressante :

Le faisceau émerge du monochromateur parallèlement au faisceau incident quelle que soit l'énergie. Il faut cependant déplorer que la distance entre les faisceau émergent et incident varie avec l'angle de Bragg et nécessite un asservissement de la table porte-échantillon.

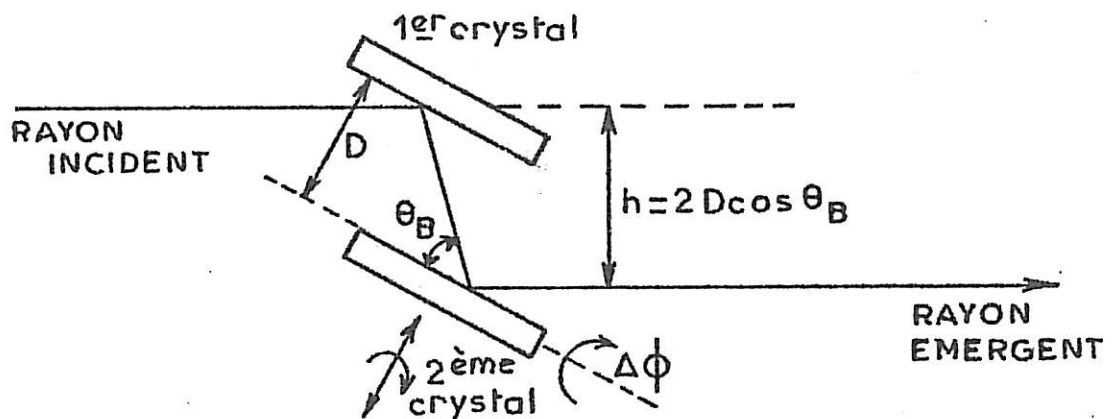
- 2) En raison de la géométrie de la gouttière taillée dans le même monocristal, le parallélisme des plans réflecteurs est parfait et est fixé par construction. Mais la première face du cristal, qui reçoit un flux beaucoup plus intense que la deuxième (de l'ordre de 10^4 fois), subit une élévation de température d'une centaine de degrés, et il en résulte un dérèglement partiel du monochromateur. On peut atténuer ce défaut en augmentant la masse et la conductivité thermique du matériau constituant le monocristal.

2.4.3. Le double monochromateur (EXAFS II)

Dans certains cas il est impératif (c.f. §IV RéflEXAFS) d'avoir un faisceau rigoureusement fixe dans l'espace lorsque l'énergie varie. C'est ce qui est réalisé dans l'installation EXAFS II. On utilise un double monochromateur qui se compose de deux cristaux identiques et indépendants, représentés schématiquement dans la figure 2.7. :

Figure 2.7.

Schéma du double-monochromateur



Le deuxième cristal peut se déplacer par rapport au premier suivant trois mouvements :

- a) Le mouvement de rotation par rapport à un axe horizontal perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau permet d'ajuster l'angle de Bragg.
- b) Un mouvement de rotation par rapport à un axe parallèle à la direction de propagation du faisceau (déflexion latérale du faisceau $\Delta\phi$).
- c) Un mouvement de translation (ajustement de la hauteur h).

A chacun de ces trois mouvements correspond un avantage dans l'emploi d'un double monochromateur.

1 -

a) Possibilité de réduire les harmoniques. La largeur de la courbe de réflectivité du cristal ("rocking curve") (6) est plus grande pour le fondamental que pour les harmoniques. En désaccordant légèrement le parallélisme des deux cristaux, il est possible d'affaiblir les harmoniques sans trop réduire le fondamental.

b) Lorsqu'un monochromateur est placé dans un rayonnement de haut flux, il s'échauffe et se désaccorde. Il est possible avec deux cristaux de compenser cet échauffement. Mais il faut pour cela que le faisceau tombe sensiblement au même endroit sur le premier cristal. Il est en outre possible d'asservir le parallélisme du deuxième cristal sur un point de sa "rocking curve" [54].

2 -

Déviations latérales du faisceau. Il est possible avec un monochromateur à deux cristaux de dévier légèrement le faisceau dans le plan horizontal. Ceci est intéressant lorsque le faisceau de rayons X parcourant le guide est partagé en plusieurs parties pour atteindre différents postes d'utilisation. La déviation x est donnée par $x = T \sin \theta_B \Delta \phi$ ou T est la distance monochromateur-échantillon, θ_B l'angle de Bragg et $\Delta \phi$ la rotation du deuxième cristal autour d'un axe passant par son plan de réflexion. (figure 2.7.). En contrepartie, on voit que x varie avec l'angle de Bragg, donc avec l'énergie, d'autant plus que $\Delta \phi$ est plus grand et que l'énergie est plus faible.

3 -

La position du faisceau réfléchi est fixe dans l'espace quand l'énergie varie. En effet, le faisceau réfléchi est toujours parallèle au faisceau incident. Le décalage en hauteur $h = 2D \cos \theta_B$ peut être maintenu constant en faisant varier K en fonction de θ_B :

a) soit en utilisant une came sur laquelle glisse le deuxième cristal [47] et [27].

b) soit en disposant le deuxième cristal sur une glissière fixe horizontale [24].

c) soit en asservissant la distance D à l'aide d'un ordinateur, le deuxième cristal étant monté sur une table de translation avec un capteur de position.

La précision obtenue sur la hauteur du faisceau avec une came est de l'ordre de 50 μm , et avec un asservissement par ordinateur, elle n'est limitée que par la précision du capteur.

2.4.4. La résolution

La résolution d'un monochromateur est donnée par :

$$\frac{\Delta E}{E} = \left[(w_D \cotg \theta_B)^2 + (\psi_y \cotg \theta_B)^2 + \left(\frac{1}{2} \psi_x^2\right)^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Où w_D est la largeur de la courbe de réflectivité du cristal ("rocking curve") ou largeur de Darwin, ψ_y et ψ_x les divergences respectivement verticale et horizontale du faisceau et θ_B est l'angle de Bragg. La largeur de Darwin est donnée par la formule [13].

$$w_D \text{ (fwhm)} \approx 6 \sqrt{2} r_e |F_h| \tau_g \theta_B / \pi d_0 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (6)$$

où r_e est le rayon "classique" de l'électron, F_h le facteur de structure du cristal qui est proportionnel au nombre atomique Z , d_0 le paramètre de la maille, θ_B l'angle de Bragg et h, k, l les indices du plan.

Comme le nombre atomique du Germanium est $Z = 32$ et celui du Silicium $Z = 14$, on préfère utiliser les monocristaux de silicium : la largeur de la courbe de réflectivité du cristal ("rocking curve") est proportionnelle à Z . Le Silicium est un bon choix, car, comme dans le cas du Germanium, on peut obtenir facilement des monocristaux de grandes dimensions qui ont une bonne conductivité thermique, une grande résistance mécanique et une résistance importante aux effets néfastes des radiations.

Le premier terme de (5) est de l'ordre de 0.5 eV à 10 KeV pour un cristal de Si (311). C'est essentiellement le deuxième terme de (5) qui limite la résolution du système à cause des dimensions du point source du faisceau et de sa divergence verticale.

N'étant pas maître des dimensions de la source, on est obligé de limiter le faisceau par des fentes situées de part et d'autre du monochromateur. Il est alors possible d'obtenir (par exemple sur EXAFS II) une résolution de 0.9 eV, mais en diminuant le flux dans un rapport de 100.

Le deuxième terme de (5) conduit sur la ligne EXAFS II au L.U.R.E. à une résolution de 6 eV, sans fente de divergence, pour une énergie des photons incidents de 10 KeV. Le troisième terme de (5) est dans la pratique plus petit que 0.5 eV pour une énergie de 10 KeV.

2.5. Le système de détection

Le système de détection est constitué de deux chambres à ionisation situées de part et d'autre de l'échantillon (figure 2.1. et 2.8.) qui sont reliées à une électronique de mesure.

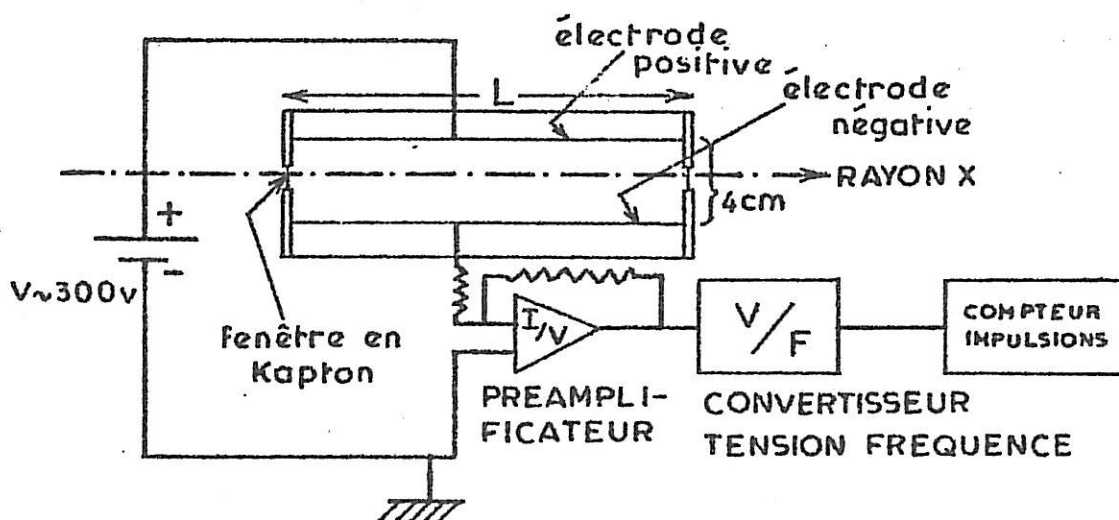
La première chambre mesure I_0 , l'intensité du rayonnement incident et la deuxième I_1 , l'intensité du rayonnement transmis après avoir traversé l'échantillon. Ces chambres à ionisation sont étanches et remplies d'un gaz qui s'ionise lors du passage des rayons X. La composition du gaz est choisie en fonction de l'énergie des photons X incidents et selon le désir d'atténuer l'effet des harmoniques.

La première chambre doit absorber suffisamment le faisceau incident pour en mesurer correctement l'intensité sans trop atténuer le faisceau transmis. Pratiquement, on s'arrange pour qu'elle absorbe 10% de l'intensité du faisceau. La deuxième chambre doit absorber la presque totalité de l'intensité du faisceau transmis.

Figure 2.8.

Schéma d'un détecteur composé d'une chambre d'ionisation et d'un système de mesure.

$$L = \begin{cases} 15 \text{ cm (1ère chambre qui mesure } I_0) \\ 30 \text{ cm (2e chambre qui mesure } I_1) \end{cases}$$



L'intensité du courant produit dans les plaques par les électrons collectés lors de l'ionisation du gaz est de l'ordre de $10^{-7}A$ à $10^{-12}A$ dans les conditions expérimentales du L.U.R.E. Les chambres sont polarisées à l'aide d'une source de haute tension. La linéarité de la chambre dépend de cette haute tension. Pratiquement, une polarisation de 300 V permet de mesurer des courants jusqu'à $10^{-8}A$ sans que l'erreur due à la non linéarité affecte la précision des mesures.

Le courant produit entre les plaques de la chambre lors du passage du rayonnement X est transformé en une tension au niveau des pré-amplificateurs et est à son tour convertie en une série d'impulsions électroniques (convertisseur tension-fréquence). On mesure le nombre d'impulsions pendant une période de temps déterminé. Ce système sert à filtrer toutes les fluctuations de mesure quelle que soit leur origine (source de rayons X, bruit de fond de l'appareillage, fluctuations statistiques, etc...) ce qui permet de faire une moyenne du taux de comptage. L'indication du compteur est ainsi proportionnelle au nombre de photons qui ont traversé la chambre.

Le rapport des deux comptages conduit au rapport I_1/I_0 dont le logarithme est proportionnel au coefficient d'absorption μ . Les intensités I_0 et I_1 sont mesurées simultanément dans les deux chambres pour tenir compte des changements éventuels de l'intensité du faisceau incident avec le temps.

Dans les installations de laboratoire, où le flux est faible, on utilise un compteur à scintillation ou proportionnel, associé à un discriminateur d'impulsions. Il est alors possible d'éliminer les harmoniques.

2.6. Les échantillons

Pour une expérience EXAFS l'échantillon doit être homogène et d'épaisseur parfaitement constante sur toute la surface irradiée. L'épaisseur doit être "optimisée", c'est-à-dire que l'échantillon doit être assez fin pour transmettre une intensité de rayons X mesurable avec un rapport signal sur bruit acceptable. Mais il doit être suffisamment épais pour qu'on puisse détecter la structure fine. Dans un premier temps on déterminera donc l'épaisseur optimale. Ensuite on tiendra compte de l'influence des trous et des inhomogénéités dans l'extraction des données structurales à partir du signal EXAFS.

2.6.1. Optimisation de l'épaisseur

L'intensité transmise pour un échantillon d'épaisseur x est donnée par (1) :

$$I_1(E) = I_0(E) \exp \left[- (\mu_A(E) + \mu_B(E) + \Delta \mu(E)) x \right] \quad (7)$$

où $I_0(E)$ est l'intensité avant absorption, $\mu_A(E)$ le coefficient d'absorption des atomes cibles, $\mu_B(E)$ le coefficient d'absorption de tous les autres atomes et $\Delta \mu(E)$ représente la contribution des oscillations EXAFS à l'absorption. En utilisant un développement de Taylor limité au premier ordre par rapport à $\Delta \mu(E)$ dans (7) on obtient :

$$I_1(E) \approx I_0(E) (1 - x \Delta \mu(E)) \exp(-\mu(E)x) \quad (8)$$

où

$$\mu(E) = \mu_A(E) + \mu_B(E)$$

En soustrayant le fond continu, on peut écrire l'expression du signal EXAFS sous la forme :

$$S(E) = I_0(E) x \Delta \mu(E) \exp(-\mu(E)x) \quad (9)$$

Or il y a trois types de bruits :

- a) le bruit statistique, proportionnel à la racine carrée du nombre de photons,
- b) le bruit des appareils de mesure, proportionnel au signal,
- c) le bruit de fond des appareils de mesure indépendant du signal.

a) Dans une chambre à ionisation un photon d'énergie $h\nu$ produit un nombre de paires (ion positif et électron) de l'ordre de $\frac{h\nu}{30\text{eV}}$, soit 260 paires pour une énergie de 8 KeV [28].

Les courants I d'ionisation que l'on mesure dans nos expériences sont compris entre 10^{-8} et 10^{-12} Ampère . Le nombre d'électrons produits pendant un temps de comptage de 1s est donné par :

$$N_{e^-} = \frac{I}{e} \quad (10)$$

où $e = 1,60210 \times 10^{-19}\text{C}$ est la charge de l'électron, ce qui donne respectivement : $N_{e^-} = 6 \times 10^{10}$ et $N_{e^-} = 6 \times 10^6$. Le nombre de photons est alors, pour les mêmes intensités, de l'ordre de 2×10^8 et 2×10^4 . Le bruit statistique varie alors entre 10^{-4} et 10^{-2} . Le rapport signal sur bruit statistique est donné par l'expression suivante :

$$\frac{S}{B_{st}} = (I_0)^{1/2} x \Delta \mu \exp\left(\frac{\mu x}{2}\right) \quad (11)$$

Cette fonction passe par un maximum si $\frac{d\left(\frac{S}{B}\right)}{dx} = 0$,

c'est-à-dire, par une épaisseur optimale correspondant à $\mu x = 2$.

La première colonne du tableau II donne le rapport du bruit statistique au signal mesuré pour plusieurs absorptions μx et pour une intensité initiale de 10^6 photons, où l'on a pris $\frac{\Delta\mu}{\mu} = 0,1$, une valeur correcte pour le signal après seuil.

b) Le deuxième type de bruit prend naissance dans les appareils de mesure constituant la chaîne :

nombre de photons \longrightarrow électrons \longrightarrow courant mesuré \longrightarrow tension \longrightarrow
 \longrightarrow impulsion de fréquence proportionnelle à la tension.

Les fluctuations dues aux appareils de mesure sont proportionnelles au signal. Dans ce cas, le rapport signal sur bruit est donné par :

$$\frac{S}{B_{ap}} = x \Delta \mu \quad (12)$$

Ce rapport est d'autant plus élevé que l'épaisseur est grande. Mais ce bruit, représentant moins de 10^{-4} de l'intensité totale sera négligé devant le bruit de fond constant.

c) Le bruit de fond des appareils de mesure est indépendant du signal et est de l'ordre de la plus grande des valeurs : soit $10^{-15} A$, soit 10^{-4} de la pleine échelle I_0 . Le rapport (signal/bruit de fond) est donné par :

$$\frac{S}{B_{df}} = x \frac{\Delta \mu \exp(-\mu x)}{10^{-4}} \quad (13)$$

En différentiant cette expression par rapport à l'épaisseur x on trouve une épaisseur de l'échantillon optimale pour $\mu x = 1$.

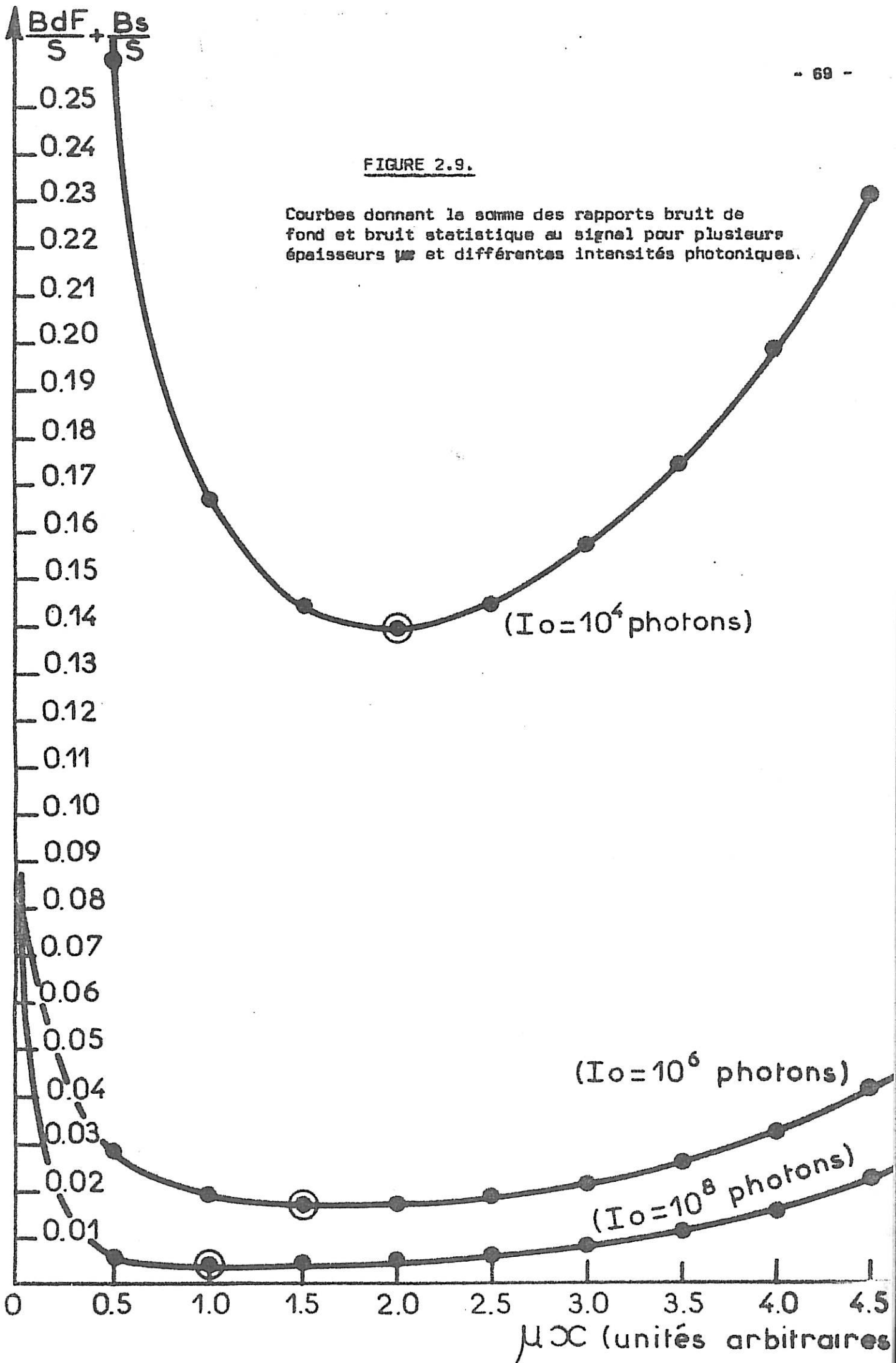
TABLEAU - II

μx	$\frac{B_{st}}{S} (I_0=10^8)$	Bruit de fond Bdf	$\frac{B_{df} + B_{st}}{S} (I_0=10^8)$	$\frac{B_{df} + B_{st}}{S} (I_0=10^6)$	$\frac{B_{df} + B_{st}}{S} (I_0=10^4)$
0,5	0,30257	0,00330	0,00587	0,02898	0,26010
1,0	0,00165	0,00272	0,00437	0,01921	0,16759
1,5	0,00141	0,00299	0,00440	0,01712	0,14429
2,0	0,00136	0,00369	0,00505	0,01729	0,13961
2,5	0,00140	0,00487	0,00627	0,01883	0,14448
3,0	0,00149	0,00670	0,00819	0,02163	0,15608
3,5	0,00164	0,00946	0,01111	0,02590	0,17387
4,0	0,00185	0,01365	0,01550	0,03212	0,19837
4,5	0,00211	0,02000	0,02211	0,04109	0,23083
10,0	0,01484	0,22027	0,23511	0,38352	1,20437

Dans le tableau-II on donne le rapport du bruit de fond au signal pour plusieurs épaisseurs μx . Les trois colonnes à droite de ce tableau représentent la somme des rapports bruit de fond sur signal pour trois intensité I_0 différentes. Du tableau II et de la figure 2.9. il ressort que si l'on ajoute au bruit de fond le bruit statistique, l'épaisseur optimale de l'échantillon se situe entre $x = \frac{1}{\mu}$ et $x = \frac{2}{\mu}$.

FIGURE 2.9.

Courbes donnant la somme des rapports bruit de fond et bruit statistique au signal pour plusieurs épaisseurs μ et différentes intensités photoniques.



Il n'est pas toujours possible de donner aux échantillons l'épaisseur optimale : par exemple, le Metglass 2605 (Fer Bore) est vendu sous la forme de ruban de 2,5 mm de large et 0,04mm d'épaisseur. Après les considérations énoncées précédemment, il conviendra de réduire cette épaisseur à moins de 10 μm . Cette opération est délicate car elle doit être effectuée sans échauffer l'échantillon amorphe et sans créer de trous et d'hétérogénéités.

2.6.2. Influence des défauts de variation de l'épaisseur de l'échantillon.

Si l'on considère le cas d'un échantillon contenant 10% de trous et une épaisseur telle que $\mu x = 4$, les harmoniques et les trous rendent la précision dans la mesure du signal catastrophique, car, au signal qu'on veut mesurer vient s'ajouter une intensité constante dix fois plus grande. Hunter [32] a démontré que dans ce cas le signal EXAFS est réduit en amplitude et contient des oscillations autres que celles dues à l'élément à étudier. Dans ce cas, le nombre de coordination sera plus petit et l'erreur due à la partie oscillatoire supplémentaire affecte aussi la mesure des distances des proches voisins. L'existence de trous dans l'échantillon et d'harmoniques dans le faisceau conduit à une épaisseur optimale de l'échantillon telle que $\mu x = 0$.

La figure 2.10 [26] montre l'influence de l'épaisseur de l'échantillon dans la mesure des nombres de voisins et du terme de Debye-Waller, quand il y a des trous dans l'échantillon (ηy), des harmoniques ($\beta_2 \rho_2$) dans le faisceau et quand l'échantillon produit une certaine fluorescence (ϵ_F).

On peut y voir (cas c) que, pour une épaisseur de l'échantillon correspondant à $\mu x = 2$, on a seulement 80% du signal, ce qui donne une erreur de 20% dans la détermination du nombre de voisins. La forme des courbes a), b), et c) justifie le choix fait auparavant pour une épaisseur de l'échantillon située entre $\mu x = 1$ et $\mu x = 2$.

FIGURE 2.10.

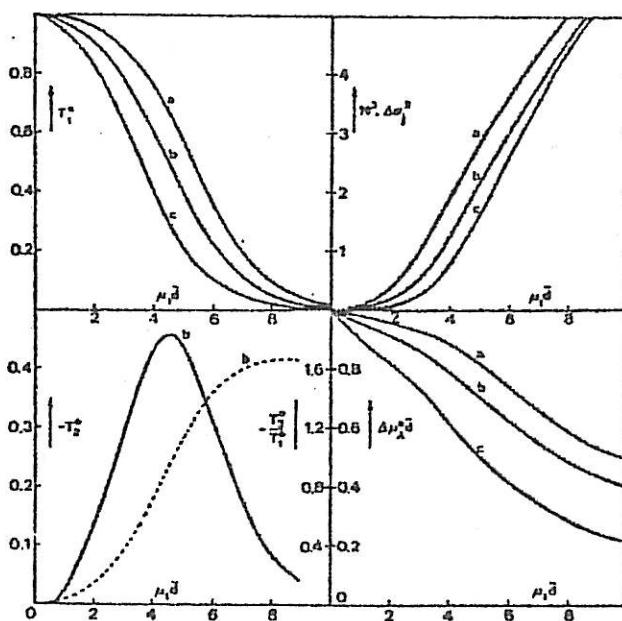
Effet de l'épaisseur de l'échantillon dans la mesure des nombres de voisins et de la valeur de Debye-Waller quand il y a des trous dans l'échantillon, des harmoniques dans le faisceau et quand l'échantillon produit une certaine fluorescence.

(η_y) - taux de trous

($\beta \rho$) - taux d'harmonique

(ϵ_F) - taux de fluorescence

$$T_1^0 = \frac{N_j \exp}{N_j \text{ th}}$$



a) $\eta_y = 0,0$, $\beta_2 \rho_2 = 0,010$, $\beta_3 \rho_3 = 0,001$, $\epsilon_F (\Omega/4\pi) = 0,005$

b) $\eta_y = 0,0$, $\beta_2 \rho_2 = 0,018$, $\beta_3 \rho_3 = 0,002$, $\epsilon_F (\Omega/4\pi) = 0,015$

c) $\eta_y = 0,05$, $\beta_2 \rho_2 = 0,010$, $\beta_3 \rho_3 = 0,001$, $\epsilon_F (\Omega/4\pi) = 0,005$

2.7. Analyse d'une expérience d'EXAFS par transmission :
application au cuivre.

2.7.1. L'organigramme

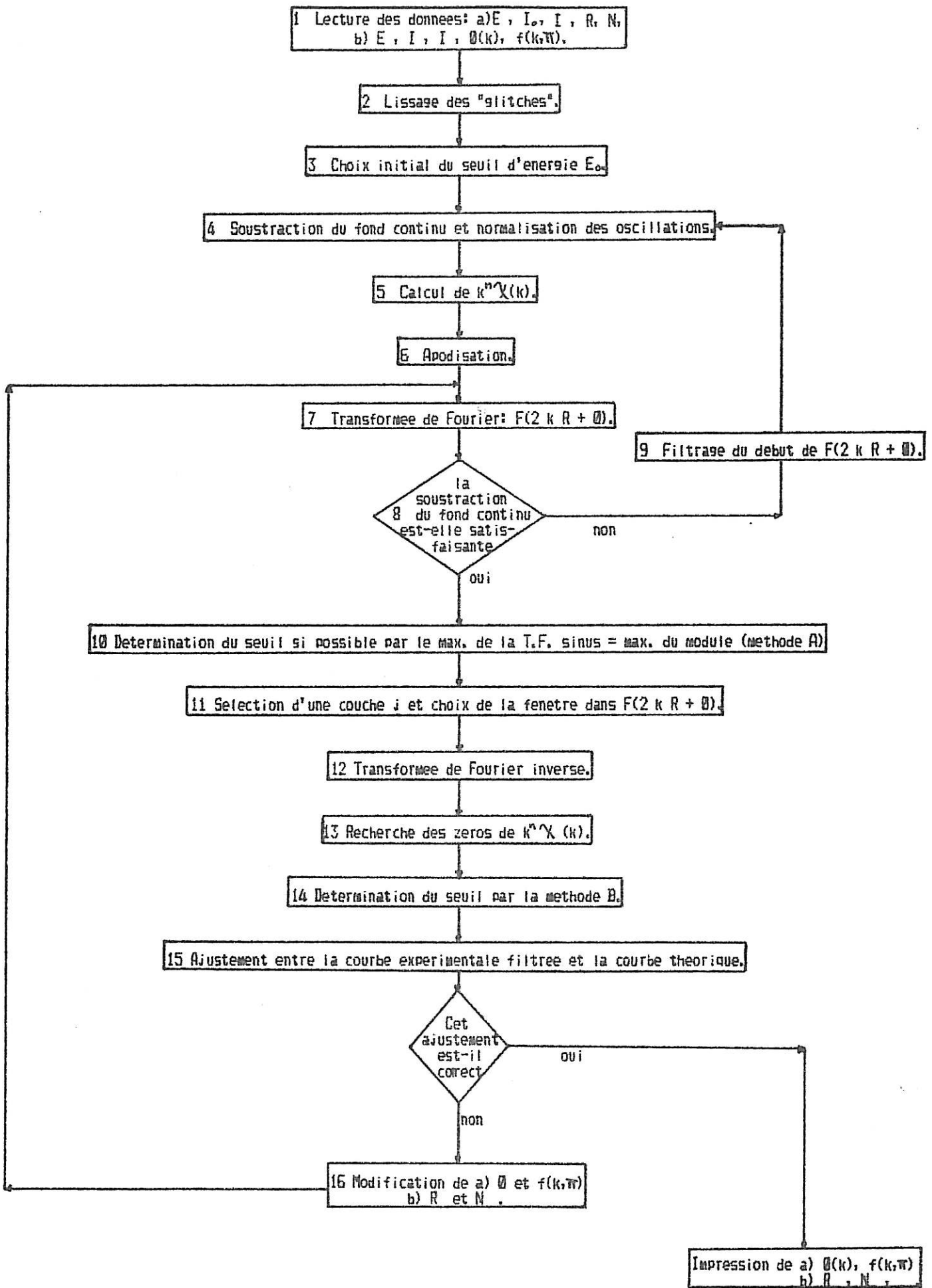
Dans la figure 2.11., on a représenté par un organigramme la démarche adoptée dans l'analyse des spectres EXAFS. Il y a deux cas à considérer :

- a) On admet connus le rayon de coordinance R_j et le nombre de coordinance N_j et on affine pour un corps de référence le déphasage $\phi_j(K)$ et le facteur amplitude $f_j(K, \pi)$.
- b) On suppose connus $\phi_j(K)$ et $f_j(K, \pi)$ à partir des valeurs d'un corps de référence ou des tables de Téo et Lee [72] et on essaye de trouver R_j , N_j et σ^2 .

Cet organigramme résume et tient compte des développements théoriques du chapitre I. Mais avant d'utiliser cet organigramme pour l'étude d'un échantillon de cuivre, qui servira de test, il est bon de préciser encore une fois que le choix de l'énergie E_0 du seuil est très important (c.f. § I). Or il y a deux façons de déterminer E_0 :

- a) par coïncidence du maximum du module de la transformée de Fourier avec le maximum de la partie imaginaire de la transformée de Fourier. Cette méthode n'est pas applicable dans le cas d'un pic contenant plusieurs sous couches de coordinance.
- b) par détermination du minimum de la somme des carrés des écarts entre les positions des zéros calculés et les positions des zéros de la courbe expérimentale filtrée par transformée de Fourier pour différentes valeurs du seuil d'énergie E_0 [72].

FIGURE 2.11



Donc, l'ajustement du seuil est toujours fait en deux étapes.
Dans un premier temps on place le seuil E_0 sur la discontinuité dans le graphe donnant la courbe d'absorption $\mu = \mu(E)$ (c.f. § I). Avec cette valeur on essaye de déterminer les données structurales et on fait ensuite des calculs de perturbation sur la valeur choisie pour E_0 . La valeur correcte du seuil d'énergie est déterminée par la perturbation qui fait coïncider le pic principal du module de la transformée de Fourier avec le pic correspondant de la partie imaginaire, où celle qui minimise les écarts entre les zéros K théoriques et expérimentaux de $\chi(K)$.

2.7.2. Première détermination de R et N en utilisant les valeurs du déphasage et de l'amplitude données par Téo et Lee

Les différentes étapes du traitement des données se rapportent aux numéros (N) donnés dans l'organigramme.

Nous avons étudié un échantillon de cuivre d'épaisseur égale à 10 microns.

Dans le tableau III, le coefficient d'absorption du cuivre est donné pour des valeurs de l'énergie comprises entre 8700 eV et 9700 eV. La figure 2.12, représente la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie au voisinage du seuil K.

Dans un premier temps, on a choisi pour l'énergie du seuil la valeur $E_0 = 8974$ eV (étape (3)), qui correspond au point d'inflexion de la courbe représentative du seuil. On a ensuite procédé à l'extraction du fond continu du signal (étape (4)) et à la normalisation des oscillations EXAFS.

Dans le tableau IV on donne le spectre EXAFS en fonction de l'énergie $\chi = \chi(E)$. Après avoir remplacé l'énergie par le moment K de l'électron (c.f. § I), on a multiplié $\chi(E)$ par K^3 (c.f. § I) (étape (5)). La transformée de Fourier de $K^3 \chi(K)$ (étape (7)) a été calculée et le seuil E_0 réajusté selon une des méthodes décrites précédemment (c.f. § I) (étapes (11), (14) ou (15)) et qui conduisent au même résultat :

$$E_0 = 8990 \text{ eV.}$$

Avec cette valeur de E_0 , on calcule à nouveau la transformée de Fourier de $K^3 \chi(K)$ (étape (7)).

Pour déterminer les paramètres structuraux relatifs aux atomes situés dans une couche, on isole dans $F(2KR + \phi(K))$ cette couche à l'aide d'une fonction fenêtre. On appelle courbe expérimentale filtrée la transformée de Fourier inverse de cette couche principale.

Avec la phase et l'amplitude calculées par Teo et Lee, le signal EXAFS théorique qui s'ajuste le mieux à la courbe filtrée (étape 15), est celui dont le rayon de coordinance de la première couche est égal à $2,524 \text{ \AA}$ et le nombre de coordinance $N = 13$.

La valeur de $R = 2,524 \text{ \AA}$ est en accord avec celle trouvée par Lengeler et Eisenberger [48] en dépit des températures différentes auxquelles les mesures ont été effectuées.

Cette distance est inférieure à la distance des proches voisins déduite des mesures de diffraction (2.556 \AA à $T = 18^\circ\text{C}$) et le nombre de coordination trouvé par EXAFS est plus grand que celui trouvé par diffraction : $N = 12$.

2.7.3. Ajustement précis du déphasage et de l'amplitude pour obtenir des vraies valeurs de R et N.

La phase calculée par Teo et Lee a alors été réajustée (étape 16). Le tableau V donne le déphasage total, (c'est-à-dire la somme du déphasage de l'atome central plus le déphasage de rétro-diffusion) du cuivre après correction des valeurs données par Teo et Lee [72] et après soustraction de π . Dans la figure 2.13, on compare les déphasages d'après le tableau V avec ceux donnés par Teo et Lee [72].

TABLEAU V.

K	3,7795	4,2519	4,7243	5,1967	5,6692	6,1416	6,6140	7,0865	
ϕ (K)	4,65281	4,35781	3,94251	3,58961	3,18361	2,77161	2,40431	2,00441	
K	7,5589	8,5038	9,4486	10,3935	11,3384	12,2832	13,2281	14,1729	15,1178
ϕ (K)	1,5759	0,83191	0,06621	-0,65229	-1,44079	-2,15019	-2,85339	-3,44599	-3,97709

On peut voir que les courbes ne sont pas très éloignées l'une de l'autre. Le fait que Lengeler et Eisenberger [48] aient trouvé la même correction pour le déphasage, nous amène à conclure que les calculs de Teo et Lee [72] ne sont qu'approchés.

Utilisant les valeurs du tableau V pour le déphasage total, le seuil a été réajusté de nouveau et trouvé égal à $E_0 = 8,997 \text{ eV}$ (étape 14). Il ne faut pas attribuer de signification absolue à cette valeur, car elle dépend du réglage du monochromateur. Dans notre cas, celui-ci a été réglé de façon que le maximum de μ pour le cuivre se trouve à l'énergie 8.990 eV.

Pour rendre compte de l'amplitude du signal EXAFS, il a été nécessaire d'ajuster l'amplitude de rétrodiffusion de Téo et Lee [72] (étape 16) pour les valeurs de K inférieures à $K = 9 \text{ \AA}^{-1}$, comme le montre la figure 2. 14. Encore une fois l'allure de la courbe $f_j(K, \pi)$ ressemble à celle donnée par Lengeler et Eisenberger [48]. Dans le tableau VI on a tabulé l'amplitude de rétrodiffusion $f_j(K, \pi)$ en fonction de K .

TABLEAU VI.

K	3,7795	4,2519	4,7243	5,1967	5,6692	6,1416	6,6140	7,0865	7,5589
$f_j(K, \pi)$	0,335	0,4	0,474	0,539	0,59	0,624	0,653	0,661	0,655
K	8,5038	9,4486	10,3935	11,3384	12,2832	13,2281	14,1729	16,1178	
$f_j(K, \pi)$	0,628	0,5585	0,4846	0,4113	0,3480	0,2951	0,2513	0,2178	

Après affinements des différents paramètres on obtient les résultats donnés sur les figures et les tableaux suivants : La figure 2.15, donne le spectre EXAFS en fonction de l'énergie E et du moment K . On a ensuite procédé à une petite correction dans l'extraction du fond continu (étape 9) (c.f. § I). Le tableau VII donne les valeurs de $K^3 \chi(K)$ en fonction du moment K après cette correction (étape 7). La courbe $K^3 \chi(K)$ est représentée sur la figure 2.16.

La transformée de Fourier de $K^3 \chi(K)$ nous permet de séparer les contributions des différentes couches de coordination (étape 7). Sur la figure 2.17, on a représenté le module de cette transformée de Fourier (les valeurs de $F(R)$ sont données plus en détail dans le tableau VIII). On remarque sur cette figure des pics parasites autour du pic principal; Ces pics sont dûs à un résidu de fond continu et aux effets de coupure qui ne sont pas complètement amortis par l'apodisation. Le deuxième pic est situé à une valeur légèrement supérieure à la deuxième couche de voisins trouvée par la diffraction des rayons X, alors que les troisième et quatrième couches sont situées à des distances légèrement inférieures, comme le montre le tableau IX.

TABLEAU IX.

	N (diff. rayons X)	R (diff. rayons X)	R (EXAFS)
1ère couche	12	2.556	2.556
2èe couche	6	3.620	3.881
3e couche	24	4.420	4.331
4e couche	12	5.110	4.940

L'écart entre les données de diffraction des rayons X et celles de l'EXAFS n'est cependant pas excessif. Selon Lee et al [45] les rayons de coordinance autres que ceux de la première couche, ne peuvent pas être mesurés avec une précision meilleure que 0.2 Å. Il y a plusieurs causes à cela :

i) le manque d'information aux faibles valeurs de K entraîne une incertitude sur les grandes distances de coordination R quand on fait la transformée de Fourier.

ii) l'amortissement de l'onde photoélectronique en raison du facteur $\exp(-2 R j / \lambda (K))$ (c.f. § I formule (23)) ou $\lambda (K)$ est le libre parcours moyen de l'électron, affecte les rayons de coordination aux grandes valeurs de R.

iii) les effets de diffusion multiple sont mal connus, surtout à partir de la quatrième couche de coordination [69].

iv) dans certaines configurations, les atomes d'une couche intérieure peuvent masquer les atomes rétrodiffuseurs d'une autre couche. C'est ce qui arrive pour la quatrième couche du cuivre où, à l'effet de diffusion multiple se superpose l'effet d'ombre. Cet effet, qui dans ce cas renforce le signal EXAFS, affecte manifestement le nombre de voisins : l'amplitude de la quatrième couche de coordination est trop grande par rapport à celle de la troisième couche si l'on tient compte de la différence entre les nombres de voisins des deux couches et conduit à un nombre de coordination exagérément élevé par rapport aux résultats de diffraction.

Sur la figure 2.18 on a superposé la courbe expérimentale filtrée relative à la première couche de voisins avec le signal donné par la formule (24) du chapitre I, calculé avec $N = 12$ et $R = 2,556 \text{ \AA}$ (étape 15); σ , le coefficient de Debye-Waller a été pris égal à 0,072 et le libre parcours moyen $\lambda = 5,2$. (tableau X). L'écart quadratique moyen entre les zéros de $k^3 \chi(k)$ calculés d'après la théorie et ceux résultant de l'expérience est de $0,013 \text{ \AA}^{-1}$.

Sur la figure 2.19 on a tracé l'écart quadratique moyen obtenu lors de la détermination du seuil $E_0 = E_K$ et de la distance de coordination R par la méthode B décrite dans le chapitre I. ΔE_K représente la différence entre un seuil E'_K et le seuil $E_K = 8.997$ eV choisi dans nos calculs. On voit donc que cette méthode donne le même seuil et le même rayon de coordination que la méthode A utilisée auparavant (c.f. § 1.3.3.).

Après avoir testé le dispositif expérimental et nos programmes sur un matériau de structure connue, on peut entreprendre l'étude des alliages amorphes à base de fer.

□
□ □

$$\mu \propto \ln \frac{I_0}{I_1}$$

Cu

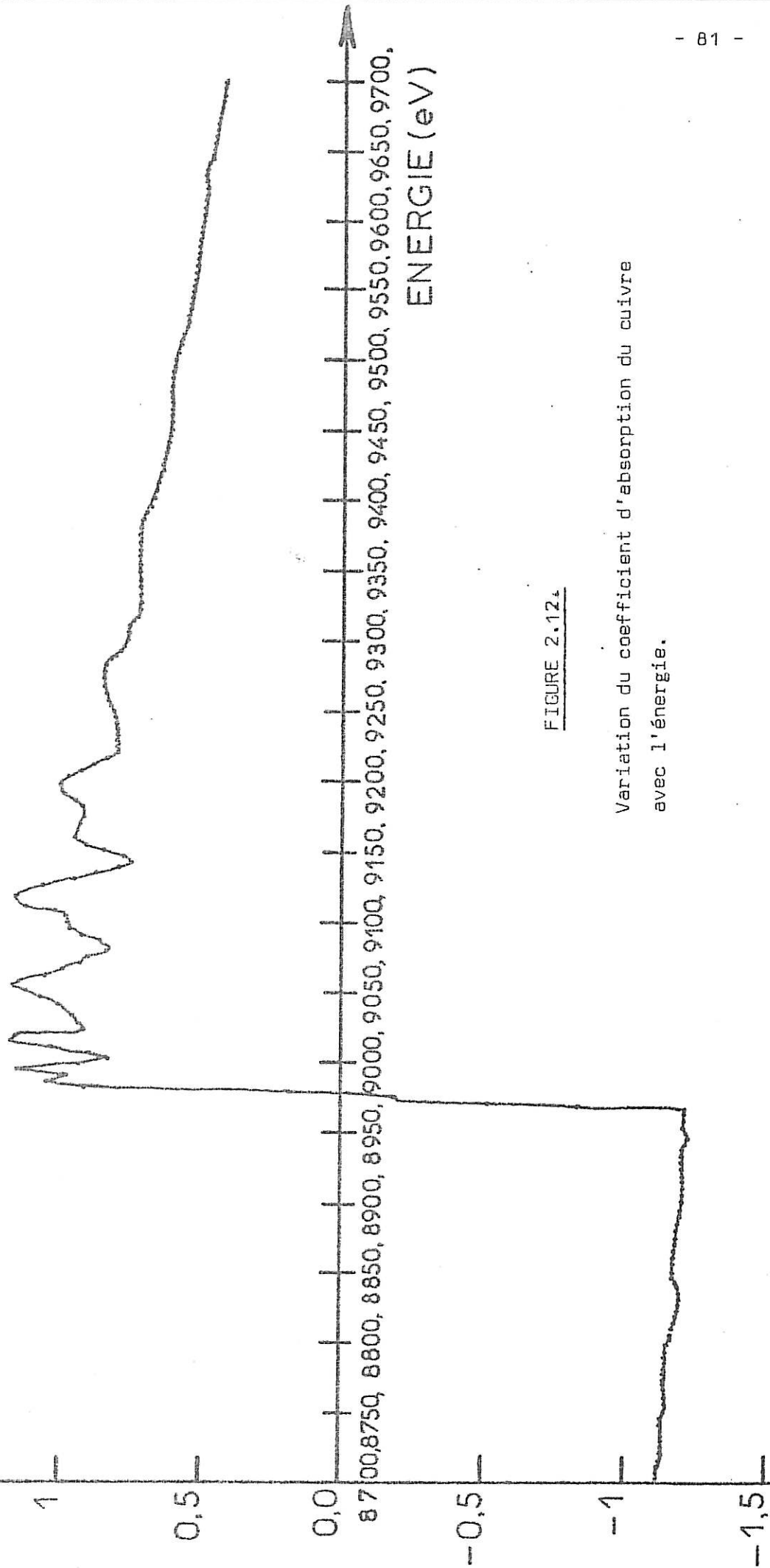
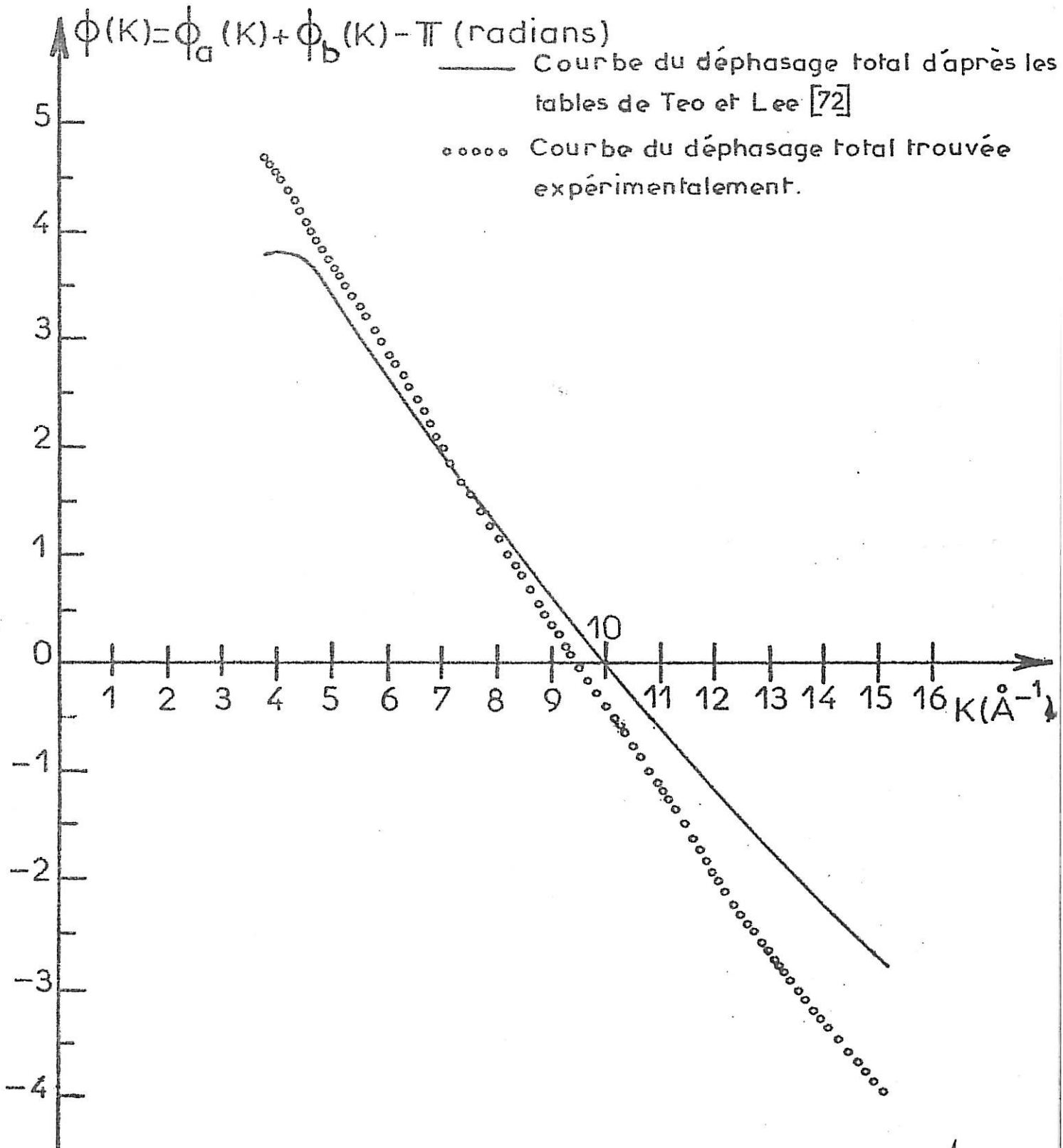


FIGURE 2.12.

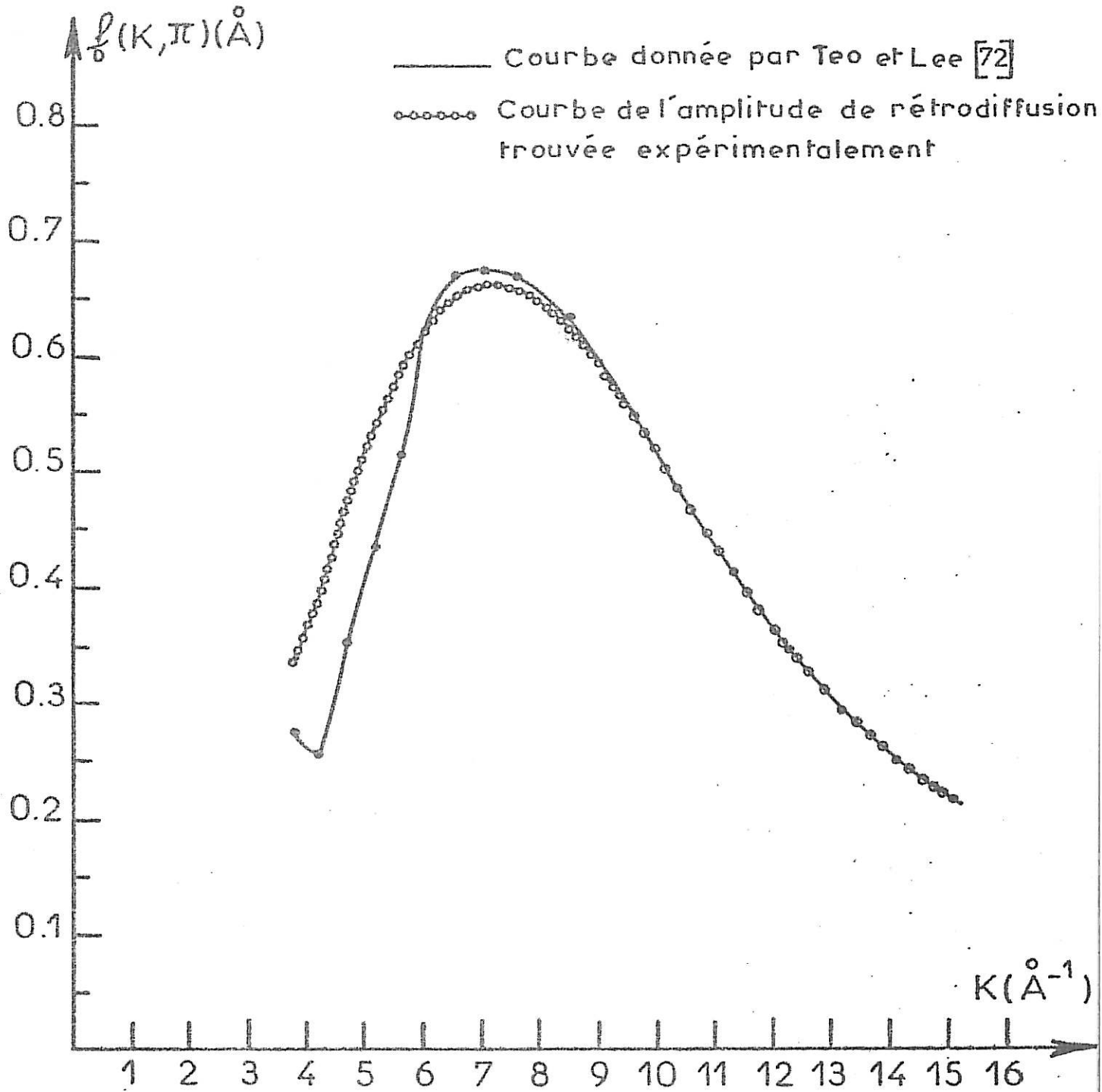
Variation du coefficient d'absorption du cuivre avec l'énergie.

FIGURE 2.13.



Comparaison des valeurs du déphasage des atomes de cuivre données par la théorie [72] et par nos résultats expérimentaux.

FIGURE 2.14.



Comparaison des valeurs de l'amplitude de rétrodiffusion du cuivre données par la théorie et par nos résultats expérimentaux.

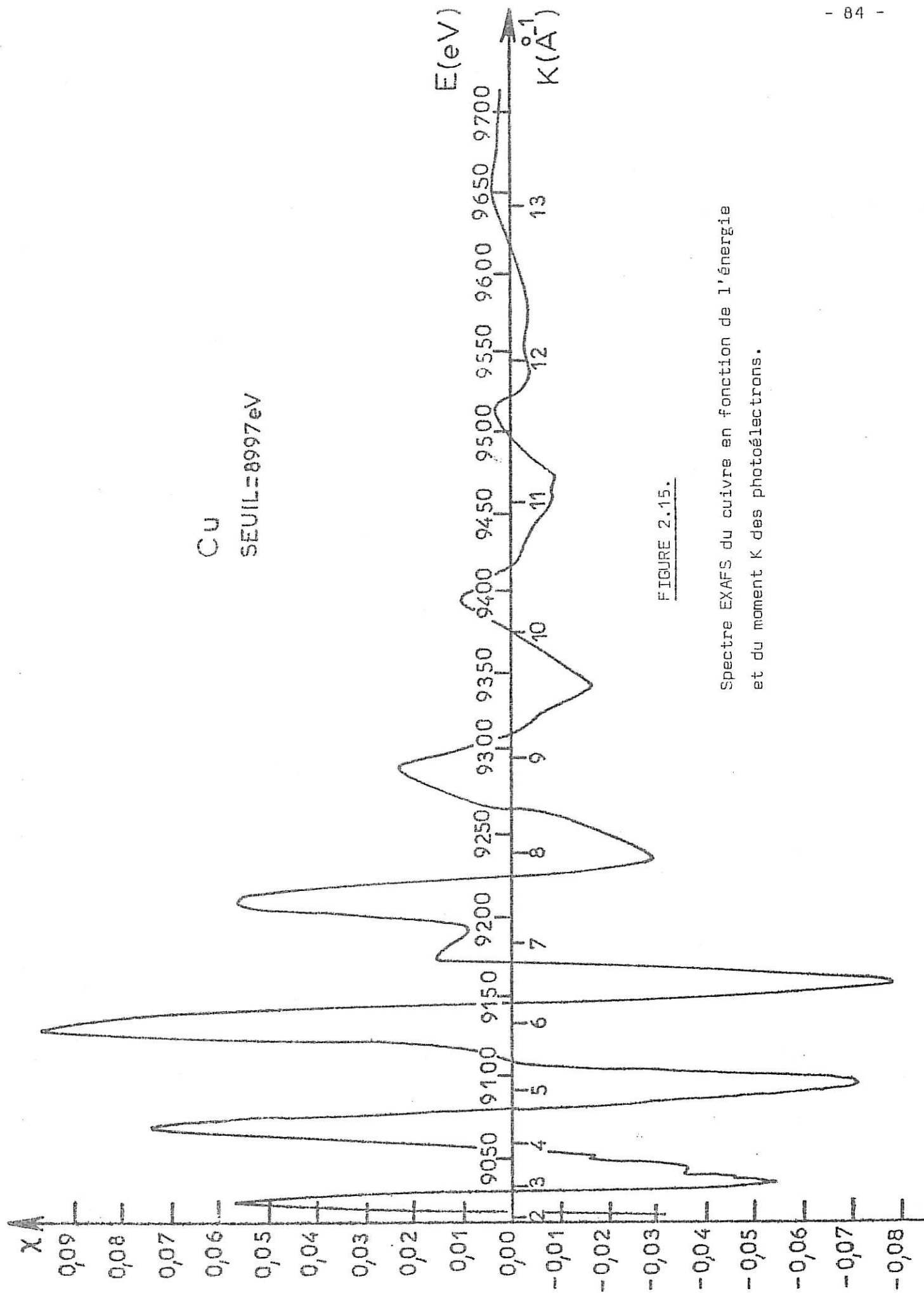
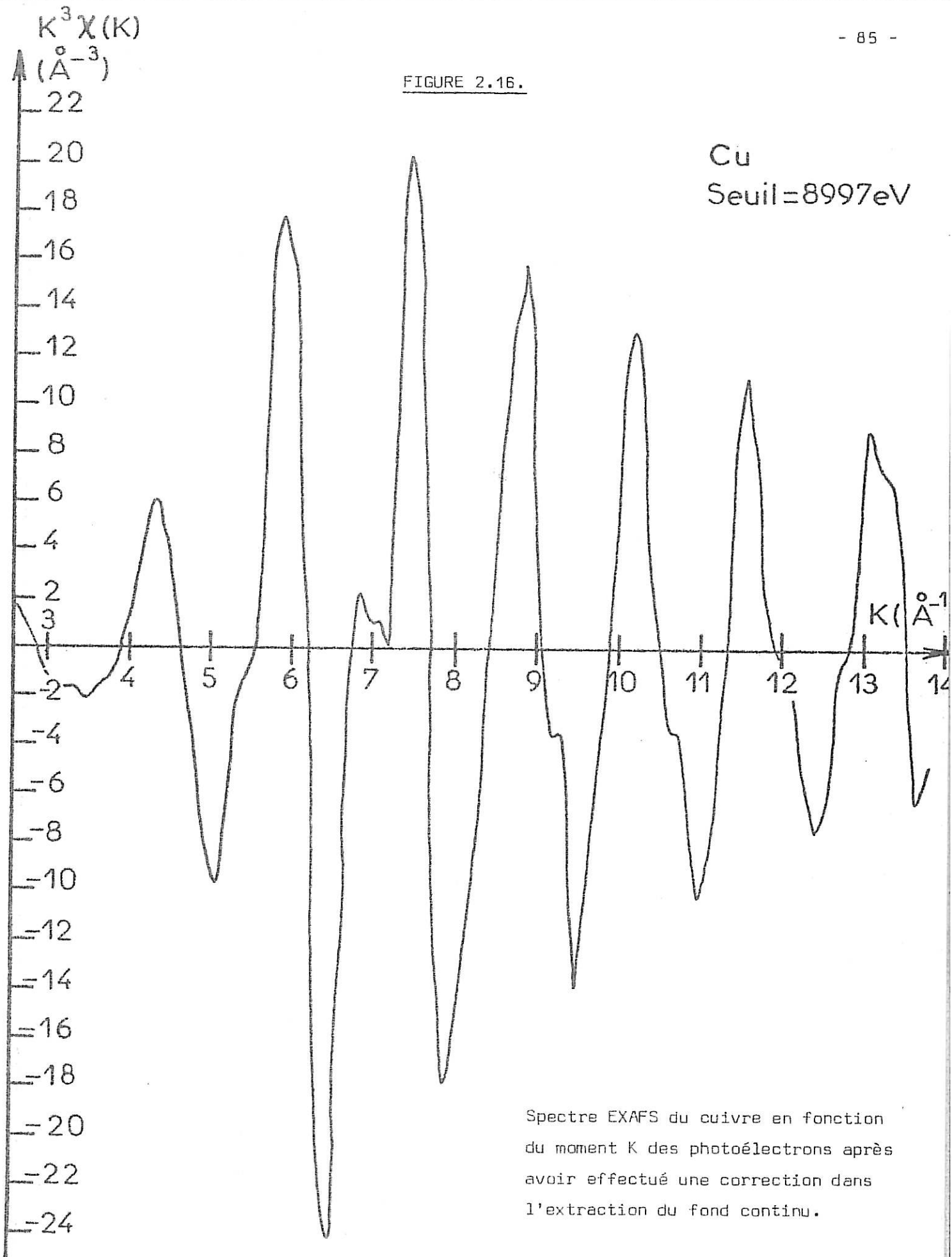


FIGURE 2.15.

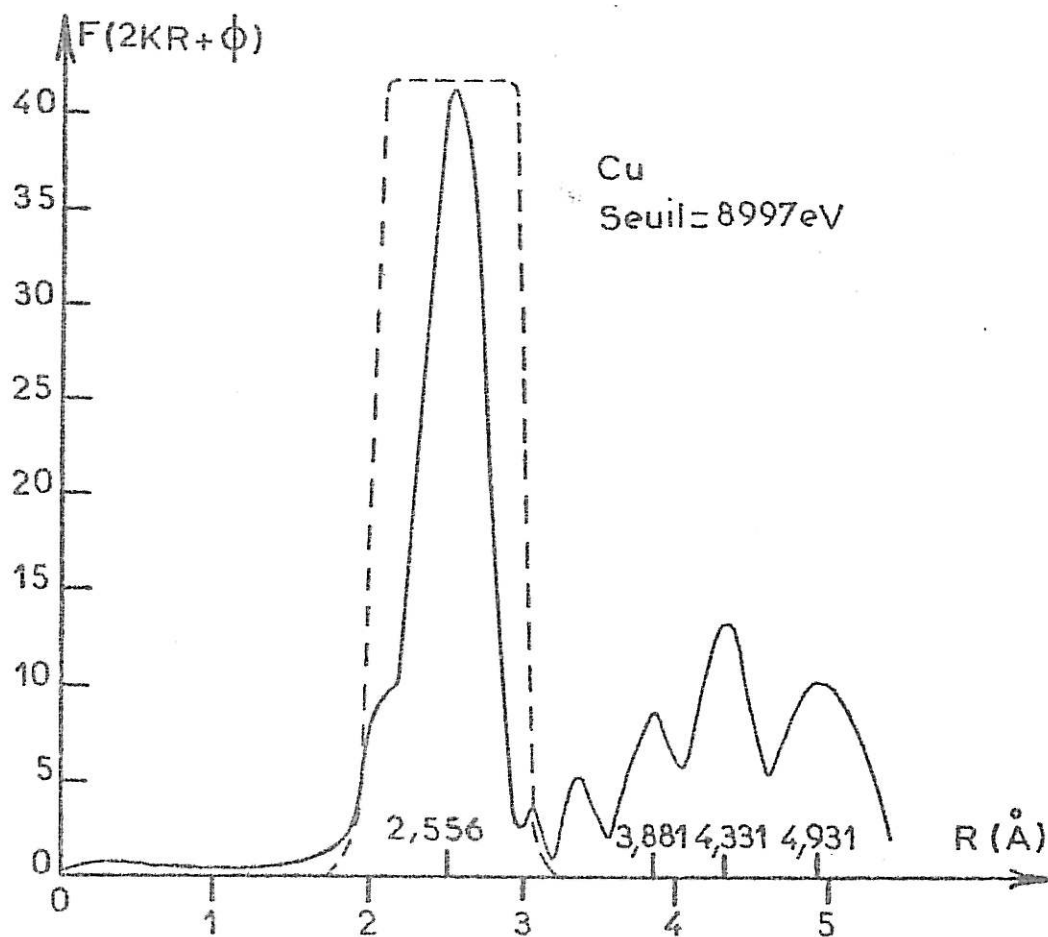
Spectre EXAFS du cuivre en fonction de l'énergie et du moment K des photoélectrons.

FIGURE 2.16.



Spectre EXAFS du cuivre en fonction du moment k des photoélectrons après avoir effectué une correction dans l'extraction du fond continu.

FIGURE 2.17.



Distribution radiale donnée par le module de la Transformée de Fourier du spectre EXAFS du cuivre.

FIGURE 2.18.

Comparaison du spectre EXAFS expérimental filtré à la première
couche de coordination avec le spectre donné par la théorie.

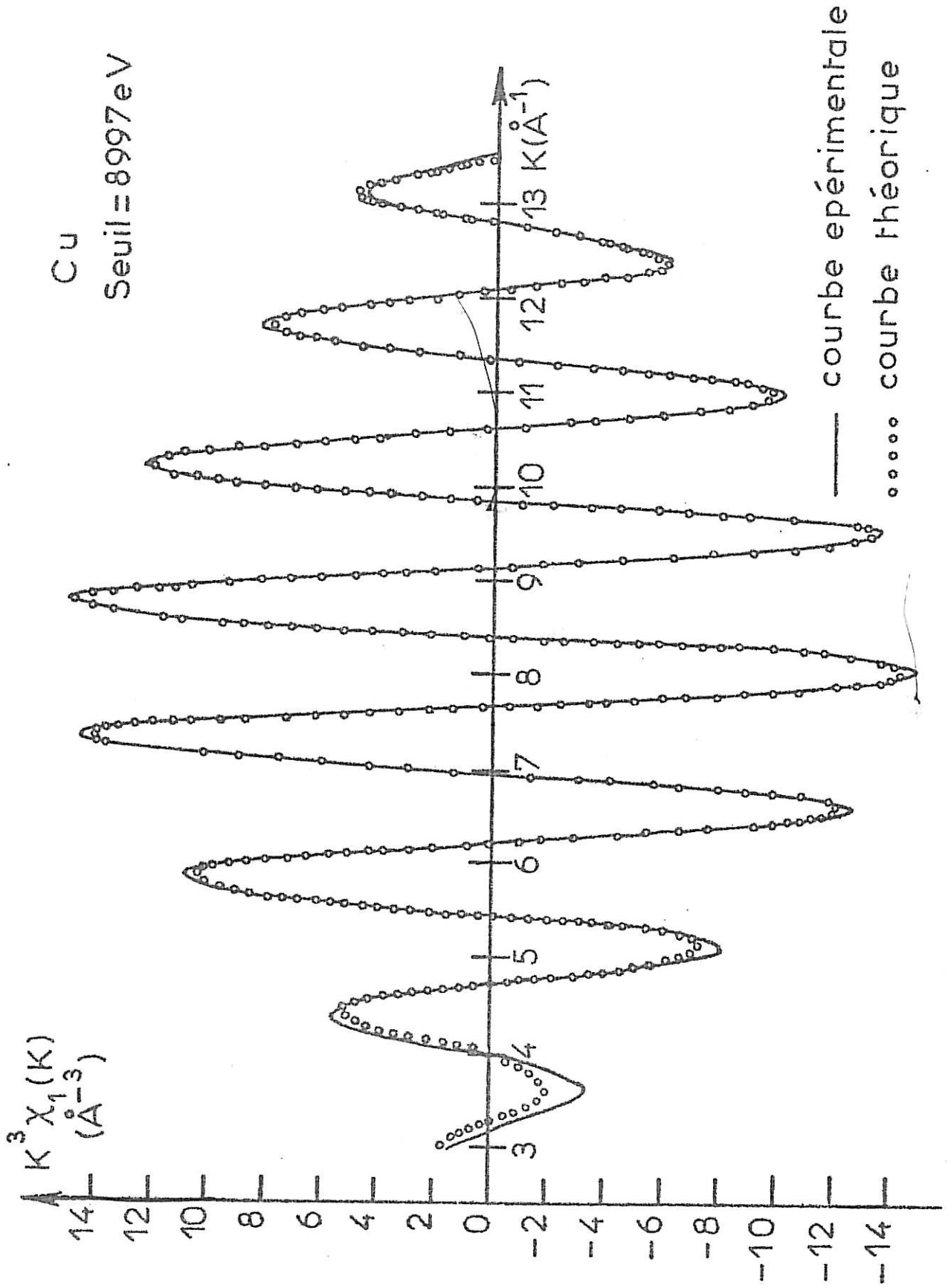
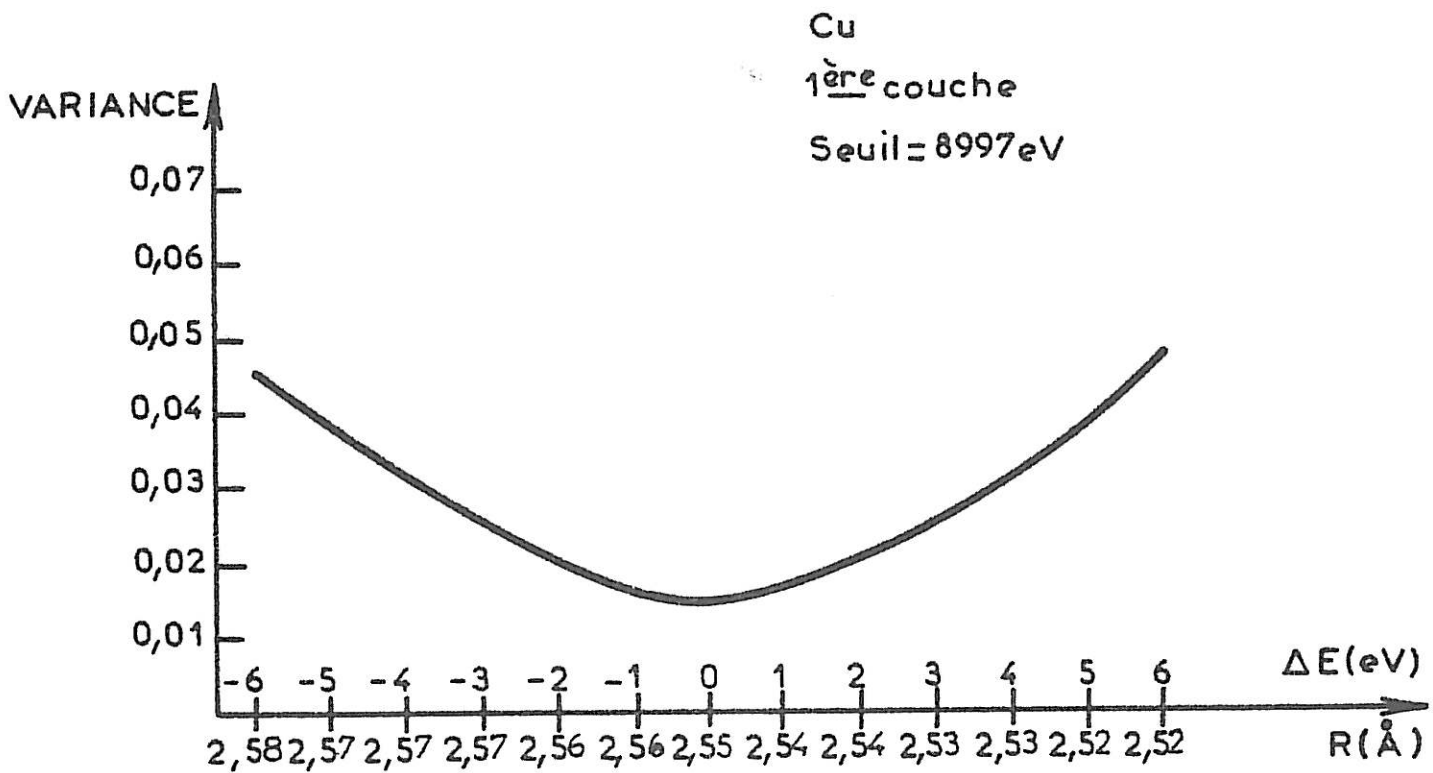


FIGURE 2.19.



Variance obtenue lorsque l'on fait varier le seuil d'énergie autour de $E_0 = 8997$ eV.

Sur l'axe des abscisses on a aussi tracé les distances de coordination obtenues par la méthode B du chapitre I correspondant à ces différents seuils d'énergie.

TABLEAU III

Coefficient d'absorption du cuivre $\mu(E)$
en fonction de l'énergie

E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$
8700.00	-1.1207	8756.54	-1.1458	8812.58	-1.1829	8869.17	-1.1863	8924.99	-1.2075
8701.27	-1.1178	8758.04	-1.1459	8814.31	-1.1827	8869.61	-1.1771	8926.10	-1.2066
8702.54	-1.1200	8758.68	-1.1435	8814.75	-1.1823	8871.37	-1.1796	8926.77	-1.2073
8703.59	-1.1128	8759.97	-1.1510	8816.27	-1.1866	8871.81	-1.1835	8927.67	-1.2049
8704.65	-1.1120	8760.61	-1.1484	8816.70	-1.1870	8873.13	-1.1869	8929.23	-1.2041
8705.49	-1.1110	8761.47	-1.1479	8817.79	-1.1884	8873.57	-1.1866	8929.68	-1.2058
8706.55	-1.1125	8762.97	-1.1452	8819.09	-1.1925	8874.89	-1.1862	8931.24	-1.2093
8707.61	-1.1176	8763.61	-1.1535	8819.96	-1.1910	8876.00	-1.1874	8931.69	-1.2108
8708.67	-1.1206	8764.90	-1.1507	8821.05	-1.1952	8876.88	-1.1887	8933.25	-1.2132
8709.72	-1.1268	8765.54	-1.1481	8821.70	-1.1984	8877.98	-1.1909	8933.92	-1.2128
8710.78	-1.1224	8767.26	-1.1488	8823.22	-1.1957	8878.64	-1.1851	8935.04	-1.2054
8711.84	-1.1214	8767.47	-1.1436	8823.66	-1.1931	8880.19	-1.1840	8935.71	-1.2050
8712.69	-1.1200	8768.98	-1.1502	8825.18	-1.2000	8880.85	-1.1887	8936.60	-1.2053
8713.75	-1.1174	8769.62	-1.1470	8825.62	-1.2006	8882.17	-1.1893	8938.17	-1.2085
8714.59	-1.1243	8771.34	-1.1463	8827.36	-1.1995	8882.61	-1.1908	8938.62	-1.2101
8716.08	-1.1231	8771.77	-1.1507	8827.80	-1.2051	8884.16	-1.1879	8939.96	-1.2083
8716.50	-1.1215	8773.06	-1.1483	8829.10	-1.2070	8884.82	-1.1931	8940.63	-1.2130
8717.56	-1.1249	8773.70	-1.1508	8829.76	-1.2000	8885.92	-1.1964	8942.42	-1.2090
8718.20	-1.1313	8775.21	-1.1504	8830.85	-1.2074	8886.81	-1.1959	8942.64	-1.2109
8718.83	-1.1307	8775.85	-1.1464	8832.15	-1.2032	8887.91	-1.1960	8943.99	-1.2092
8720.32	-1.1332	8776.71	-1.1465	8832.81	-1.2018	8889.02	-1.1932	8944.66	-1.2087
8721.38	-1.1292	8777.79	-1.1464	8834.12	-1.2033	8889.68	-1.1938	8946.01	-1.2161
8722.23	-1.1247	8779.08	-1.1472	8834.77	-1.2054	8891.23	-1.1979	8947.13	-1.2168
8722.65	-1.1261	8779.94	-1.1461	8836.30	-1.2049	8891.67	-1.1969	8947.80	-1.2231
8723.71	-1.1210	8780.80	-1.1482	8836.73	-1.2069	8893.22	-1.1987	8948.92	-1.2221
8724.56	-1.1241	8782.09	-1.1491	8838.26	-1.2064	8893.66	-1.2022	8949.59	-1.2252
8724.77	-1.1298	8782.52	-1.1563	8838.70	-1.2035	8894.99	-1.2033	8951.39	-1.2203
8724.77	-1.1307	8784.25	-1.1536	8840.01	-1.2054	8895.66	-1.2001	8951.84	-1.2238
8726.47	-1.1316	8784.89	-1.1495	8840.88	-1.2027	8896.76	-1.2029	8953.19	-1.2193
8729.24	-1.1314	8786.19	-1.1476	8841.98	-1.1963	8898.09	-1.1992	8953.86	-1.2165
8730.94	-1.1261	8786.62	-1.1471	8842.85	-1.1963	8898.98	-1.2010	8955.21	-1.2143
8731.79	-1.1351	8788.34	-1.1518	8843.73	-1.1961	8900.07	-1.2040	8955.88	-1.2124
8733.07	-1.1328	8788.77	-1.1536	8845.26	-1.1946	8900.53	-1.2048	8956.78	-1.2156
8733.49	-1.1360	8789.85	-1.1600	8845.69	-1.1886	8902.30	-1.2053	8958.13	-1.2184
8734.98	-1.1391	8790.72	-1.1561	8847.23	-1.1846	8902.75	-1.2031	8958.80	-1.2182
8735.62	-1.1369	8792.01	-1.1592	8847.44	-1.1784	8904.30	-1.2119	8960.15	-1.2174
8737.11	-1.1394	8793.09	-1.1572	8849.20	-1.1773	8904.75	-1.2080	8960.83	-1.2162
8737.54	-1.1401	8793.74	-1.1592	8849.85	-1.1816	8906.08	-1.2092	8962.17	-1.2178
8739.03	-1.1398	8795.04	-1.1553	8851.17	-1.1791	8906.95	-1.2047	8962.85	-1.2160
8739.45	-1.1334	8795.47	-1.1518	8851.61	-1.1746	8908.08	-1.2052	8963.75	-1.2108
8741.16	-1.1353	8797.20	-1.1617	8852.92	-1.1800	8908.96	-1.2041	8965.10	-1.2143
8741.80	-1.1341	8797.63	-1.1563	8854.02	-1.1777	8909.63	-1.2027	8965.78	-1.2151
8742.65	-1.1343	8799.14	-1.1631	8854.69	-1.1774	8911.19	-1.2042	8967.13	-1.2163
8743.51	-1.1369	8799.58	-1.1651	8855.99	-1.1835	8911.85	-1.2054	8967.58	-1.2193
8744.36	-1.1444	8801.09	-1.1683	8856.87	-1.1782	8912.96	-1.2054	8969.38	-1.2211
8745.85	-1.1452	8801.96	-1.1694	8858.18	-1.1790	8913.63	-1.2025	8969.61	-1.2184
8746.71	-1.1429	8802.82	-1.1692	8859.62	-1.1798	8915.41	-1.2035	8971.19	-1.2223
8747.78	-1.1421	8803.91	-1.1674	8860.15	-1.1743	8915.63	-1.2043	8971.64	-1.2211
8748.42	-1.1434	8804.99	-1.1641	8860.60	-1.1728	8916.97	-1.2019	8972.99	-1.1855
8750.13	-1.1387	8806.07	-1.1665	8862.35	-1.1767	8917.86	-1.2061	8974.12	-1.0634
8750.55	-1.1479	8806.94	-1.1677	8863.01	-1.1782	8918.75	-1.2025	8974.79	-0.8714
8752.05	-1.1426	8808.02	-1.1668	8863.67	-1.1775	8920.09	-1.2049	8975.92	-0.5298
8752.69	-1.1476	8808.67	-1.1763	8864.99	-1.1812	8920.75	-1.2090	8976.83	-0.2645
8754.19	-1.1474	8810.19	-1.1779	8865.87	-1.1873	8922.09	-1.2116	8978.41	-0.1933
8754.62	-1.1477	8810.84	-1.1810	8866.97	-1.1831	8922.54	-1.2104	8978.63	-0.1988
8756.11	-1.1470	8812.14	-1.1836	8867.85	-1.1842	8924.10	-1.2127	8980.21	-0.1868

TABLEAU III (suite)

E(eV)	μ (u.a.)	E(eV)	μ (u.a.)	E(eV)	μ (u.a.)	E(eV)	μ (u.a.)	E(eV)	μ (u.a.)
8980.67	-0.1411	9037.32	0.9420	9093.13	0.8256	9149.21	0.8392	9204.84	0.9910
8981.80	-0.0310	9037.78	0.9475	9093.59	0.8209	9149.68	0.8203	9206.03	0.9979
8983.15	0.0794	9039.16	0.9533	9095.22	0.8167	9151.09	0.8003	9206.51	0.9976
8983.61	0.1805	9039.84	0.9518	9095.68	0.8170	9151.56	0.7828	9207.94	0.9969
8985.19	0.3861	9040.53	0.9477	9097.31	0.8254	9153.21	0.7605	9208.42	0.9970
8985.64	0.5222	9042.37	0.9451	9097.77	0.8316	9153.92	0.7522	9210.33	0.9941
8987.23	0.7766	9042.83	0.9457	9098.94	0.8437	9154.86	0.7457	9210.80	0.9942
8987.68	0.9081	9044.20	0.9560	9099.87	0.8586	9156.04	0.7453	9212.24	0.9884
8988.81	1.0618	9044.66	0.9630	9100.80	0.8721	9156.74	0.7460	9212.95	0.9855
8989.72	1.1351	9046.04	0.9741	9102.19	0.8959	9158.39	0.7516	9213.67	0.9788
8990.85	1.1086	9046.96	0.9856	9102.89	0.9043	9158.63	0.7563	9215.34	0.9733
8992.21	1.0459	9047.88	0.9865	9104.05	0.9227	9160.04	0.7722	9215.82	0.9673
8992.66	0.9975	9049.02	0.9899	9104.75	0.9331	9160.75	0.7919	9217.49	0.9541
8994.02	0.9409	9049.71	0.9893	9106.15	0.9478	9161.93	0.8081	9217.73	0.9521
8994.70	0.9291	9051.32	0.9985	9107.08	0.9575	9163.34	0.8276	9218.92	0.9355
8996.06	0.9697	9051.78	0.9977	9107.78	0.9624	9163.82	0.8444	9220.36	0.9250
8996.74	1.0287	9053.16	1.0091	9109.18	0.9722	9165.23	0.8639	9220.60	0.9167
8998.11	1.1243	9053.62	1.0197	9109.41	0.9715	9165.71	0.8757	9222.27	0.9024
8998.79	1.1702	9055.00	1.0359	9111.51	0.9718	9166.89	0.8948	9222.75	0.8920
8999.69	1.1584	9056.15	1.0521	9111.74	0.9745	9168.07	0.9056	9223.95	0.8776
9001.28	1.0850	9056.84	1.0633	9112.91	0.9752	9168.78	0.9148	9225.14	0.8645
9001.74	1.0380	9057.99	1.0731	9113.84	0.9738	9170.19	0.9273	9225.86	0.8540
9003.33	0.9662	9058.68	1.0814	9115.01	0.9766	9170.67	0.9316	9227.06	0.8439
9003.78	0.9315	9060.29	1.0937	9116.17	0.9765	9172.08	0.9326	9227.54	0.8338
9005.15	0.8825	9060.76	1.0992	9116.64	0.9815	9172.79	0.9402	9229.22	0.8189
9005.83	0.8516	9062.14	1.1099	9118.27	0.9944	9173.98	0.9408	9229.93	0.8131
9007.19	0.8227	9062.83	1.1179	9118.51	1.0052	9174.92	0.9401	9230.65	0.8051
9007.88	0.8191	9063.98	1.1367	9120.14	1.0282	9175.63	0.9375	9232.09	0.7966
9008.56	0.8198	9065.14	1.1431	9121.08	1.0492	9177.29	0.9328	9232.81	0.7920
9010.38	0.8429	9065.60	1.1586	9121.54	1.0679	9177.76	0.9292	9234.49	0.7859
9010.83	0.8548	9067.21	1.1713	9122.95	1.0980	9178.95	0.9305	9234.73	0.7851
9012.20	0.8866	9067.67	1.1752	9123.65	1.1183	9179.66	0.9305	9235.93	0.7815
9012.66	0.9115	9069.29	1.1745	9125.52	1.1442	9180.84	0.9244	9236.89	0.7820
9014.25	0.9566	9069.98	1.1725	9125.75	1.1483	9182.03	0.9226	9237.61	0.7815
9014.93	0.9854	9070.67	1.1607	9126.92	1.1591	9182.98	0.9255	9239.53	0.7845
9015.62	1.0220	9072.06	1.1426	9127.86	1.1692	9184.16	0.9230	9239.77	0.7847
9016.99	1.0709	9072.52	1.1235	9128.79	1.1666	9184.64	0.9203	9240.97	0.7852
9017.67	1.1061	9074.37	1.0963	9130.20	1.1608	9186.30	0.9190	9241.69	0.7842
9019.27	1.1442	9074.83	1.0783	9130.67	1.1583	9187.01	0.9193	9243.14	0.7884
9019.95	1.1645	9076.22	1.0543	9132.07	1.1511	9187.72	0.9231	9244.34	0.7902
9021.09	1.1836	9076.68	1.0382	9132.78	1.1435	9189.14	0.9109	9244.58	0.7893
9021.78	1.1869	9077.84	1.0196	9133.95	1.1360	9189.62	0.9109	9246.26	0.7909
9022.92	1.1744	9079.23	0.9978	9135.12	1.1277	9191.28	0.9108	9246.74	0.7892
9024.06	1.1510	9079.69	0.9852	9135.59	1.1114	9191.76	0.9060	9247.95	0.7903
9024.74	1.1170	9081.08	0.9686	9137.23	1.0992	9192.95	0.9035	9249.15	0.7898
9026.11	1.0708	9081.77	0.9545	9137.70	1.0866	9193.90	0.9037	9249.63	0.7905
9026.57	1.0371	9083.39	0.9437	9139.34	1.0642	9194.61	0.9051	9251.08	0.7927
9028.17	0.9930	9083.86	0.9382	9139.81	1.0510	9196.51	0.9175	9251.56	0.7923
9028.86	0.9685	9084.78	0.9364	9140.75	1.0310	9196.75	0.9182	9253.25	0.7983
9030.23	0.9428	9085.94	0.9263	9141.92	1.0076	9198.18	0.9306	9253.97	0.7943
9030.69	0.9297	9086.63	0.9186	9142.86	0.9810	9198.65	0.9343	9254.69	0.7967
9031.60	0.9155	9088.49	0.8945	9144.27	0.9569	9200.08	0.9507	9256.14	0.7975
9033.20	0.9129	9088.72	0.8881	9144.74	0.9463	9201.27	0.9613	9256.62	0.7985
9033.66	0.9148	9090.35	0.8666	9145.92	0.9180	9201.51	0.9694	9258.31	0.8017
9035.26	0.9240	9090.58	0.8574	9146.86	0.8880	9203.17	0.9819	9258.79	0.8017
9035.72	0.9296	9091.97	0.8384	9147.80	0.8665	9203.65	0.9906	9260.00	0.8042

TABEAU III (suite)

E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$
9260.96	0.8047	9317.09	0.7596	9373.20	0.7150	9428.54	0.6593	9484.83	0.6038
9261.69	0.8095	9317.58	0.7590	9373.70	0.7154	9430.29	0.6562	9486.35	0.6029
9263.38	0.8087	9319.29	0.7563	9374.69	0.7190	9431.04	0.6530	9486.86	0.6002
9263.86	0.8178	9319.53	0.7580	9376.17	0.7175	9431.55	0.6550	9487.88	0.6002
9265.07	0.8148	9321.25	0.7553	9376.67	0.7151	9433.05	0.6567	9488.89	0.6034
9265.79	0.8185	9321.98	0.7536	9378.16	0.7200	9433.55	0.6528	9489.65	0.6017
9267.00	0.8240	9322.96	0.7544	9378.65	0.7184	9434.56	0.6492	9491.44	0.6054
9268.21	0.8211	9323.94	0.7529	9380.39	0.7198	9436.07	0.6496	9491.69	0.6039
9268.70	0.8226	9324.68	0.7512	9380.89	0.7205	9436.82	0.6464	9492.96	0.6053
9270.39	0.8269	9326.63	0.7510	9381.63	0.7193	9438.08	0.6472	9493.98	0.5028
9270.63	0.8294	9326.88	0.7487	9383.37	0.7191	9438.58	0.6443	9494.49	0.6025
9271.84	0.8324	9327.86	0.7480	9383.62	0.7183	9440.59	0.6400	9496.53	0.6034
9273.29	0.8331	9329.09	0.7477	9385.11	0.7190	9440.84	0.6457	9497.04	0.6024
9273.78	0.8304	9329.82	0.7421	9386.10	0.7186	9441.85	0.6383	9497.80	0.6043
9275.23	0.8323	9331.29	0.7405	9386.60	0.7221	9443.36	0.6350	9499.07	0.6025
9275.71	0.8365	9331.79	0.7355	9388.34	0.7203	9443.61	0.6387	9499.58	0.6041
9276.93	0.8393	9332.77	0.7309	9388.58	0.7191	9445.37	0.6373	9501.62	0.6019
9278.14	0.8380	9333.99	0.7288	9390.08	0.7219	9446.13	0.6319	9501.88	0.6042
9278.62	0.8352	9334.73	0.7278	9391.07	0.7204	9446.63	0.6331	9502.64	0.6017
9280.08	0.8385	9336.20	0.7242	9391.57	0.7192	9448.14	0.6302	9504.17	0.6025
9280.80	0.8389	9336.94	0.7156	9393.31	0.7188	9448.65	0.6266	9504.68	0.6017
9282.26	0.8408	9337.92	0.7156	9393.56	0.7196	9450.41	0.6293	9506.21	0.5967
9282.99	0.8425	9338.91	0.7131	9395.30	0.7198	9450.92	0.6250	9506.98	0.5990
9283.71	0.8411	9339.64	0.7109	9396.05	0.7176	9451.67	0.6217	9507.49	0.5973
9284.93	0.8424	9341.37	0.7074	9396.55	0.7152	9453.18	0.6228	9509.28	0.5967
9285.66	0.8428	9341.61	0.7093	9398.04	0.7148	9453.69	0.6224	9509.53	0.5972
9287.36	0.8447	9343.09	0.7077	9398.54	0.7155	9455.20	0.6186	9511.32	0.5959
9287.84	0.8416	9343.83	0.7086	9400.28	0.7100	9456.21	0.6229	9511.83	0.5931
9288.81	0.8436	9344.81	0.7081	9401.03	0.7089	9456.46	0.6165	9512.86	0.5944
9290.03	0.8449	9346.29	0.7101	9401.53	0.7092	9458.23	0.6160	9514.13	0.5940
9290.51	0.8459	9346.78	0.7120	9403.27	0.7077	9458.74	0.6174	9514.65	0.5916
9292.46	0.8453	9348.25	0.7100	9403.52	0.7050	9460.00	0.6173	9515.92	0.5935
9292.70	0.8463	9348.75	0.7099	9405.52	0.7024	9461.01	0.6133	9517.20	0.5853
9293.92	0.8447	9349.73	0.7125	9406.02	0.7028	9461.77	0.6190	9517.72	0.5873
9294.89	0.8438	9351.46	0.7131	9406.77	0.6944	9463.28	0.6146	9519.25	0.5826
9295.62	0.8414	9351.71	0.7102	9408.02	0.6951	9463.54	0.6160	9519.76	0.5823
9297.33	0.8380	9353.18	0.7080	9408.76	0.6890	9465.05	0.6148	9520.79	0.5822
9297.81	0.8360	9353.68	0.7098	9410.26	0.6881	9466.07	0.6125	9522.32	0.5775
9299.03	0.8325	9354.66	0.7099	9411.01	0.6842	9466.83	0.6087	9522.58	0.5783
9299.76	0.8290	9356.39	0.7115	9411.76	0.6808	9468.09	0.6072	9524.12	0.5762
9300.74	0.8249	9356.64	0.7143	9413.26	0.6757	9468.85	0.6108	9524.89	0.5711
9302.20	0.8185	9358.12	0.7092	9413.51	0.6738	9469.61	0.6064	9525.66	0.5710
9302.93	0.8151	9358.61	0.7109	9415.51	0.6752	9471.38	0.6046	9527.19	0.5738
9304.15	0.8145	9359.85	0.7121	9416.01	0.6750	9471.63	0.6080	9527.71	0.5723
9304.63	0.8075	9361.33	0.7104	9416.51	0.6710	9473.41	0.6039	9529.25	0.5674
9305.86	0.8009	9361.58	0.7119	9418.26	0.6724	9473.66	0.6039	9529.76	0.5665
9307.32	0.7991	9363.30	0.7133	9418.51	0.6691	9474.67	0.6037	9530.53	0.5670
9307.56	0.7943	9363.55	0.7107	9420.52	0.6646	9476.20	0.6023	9532.58	0.5649
9309.27	0.7879	9364.79	0.7123	9421.02	0.6651	9476.70	0.6078	9532.84	0.5653
9309.76	0.7843	9366.27	0.7142	9421.77	0.6611	9478.23	0.6054	9534.12	0.5631
9310.98	0.7806	9366.77	0.7132	9423.02	0.6649	9478.73	0.6029	9534.90	0.5644
9312.20	0.7780	9368.25	0.7137	9423.77	0.6603	9479.75	0.6017	9535.41	0.5614
9312.69	0.7719	9368.75	0.7128	9425.03	0.6625	9481.27	0.6029	9537.46	0.5585
9314.16	0.7689	9369.98	0.7156	9426.03	0.6617	9481.78	0.6056	9537.98	0.5597
9314.64	0.7673	9371.22	0.7154	9426.53	0.6580	9483.05	0.6022	9538.75	0.5572
9316.11	0.7598	9371.71	0.7178	9428.29	0.6556	9483.81	0.6032	9540.04	0.5565

TABLEAU III (suite)

E(eV)	ν (u.a.)	E(eV)	ν (u.a.)	E(eV)	ν (u.a.)	E(eV)	ν (u.a.)	E(eV)	ν (u.a.)
9540.55	0.5567	9573.59	0.5287	9605.06	0.5038	9636.74	0.4915	9668.65	0.4611
9542.61	0.5552	9573.85	0.5294	9605.58	0.5036	9638.32	0.4885	9670.24	0.4614
9542.86	0.5554	9574.63	0.5290	9607.15	0.5044	9638.58	0.4882	9670.50	0.4626
9543.64	0.5518	9575.93	0.5256	9607.67	0.5014	9639.63	0.4864	9671.56	0.4598
9545.18	0.5482	9576.71	0.5268	9608.97	0.5040	9641.47	0.4870	9673.15	0.4576
9545.70	0.5528	9578.26	0.5202	9610.02	0.5010	9641.74	0.4873	9673.68	0.4538
9547.24	0.5533	9579.04	0.5232	9610.54	0.5051	9642.79	0.4848	9675.27	0.4564
9548.02	0.5504	9579.82	0.5227	9612.37	0.5020	9644.10	0.4864	9675.80	0.4567
9548.53	0.5485	9581.12	0.5231	9612.63	0.4990	9644.63	0.4858	9676.59	0.4528
9550.08	0.5469	9581.63	0.5194	9613.68	0.4983	9646.47	0.4829	9678.45	0.4545
9550.59	0.5484	9582.93	0.5216	9615.51	0.4978	9647.00	0.4809	9678.71	0.4547
9552.14	0.5486	9584.23	0.5210	9615.77	0.4967	9647.53	0.4863	9680.04	0.4538
9552.91	0.5441	9584.75	0.5216	9617.08	0.4991	9649.37	0.4820	9681.10	0.4494
9553.69	0.5437	9586.31	0.5176	9617.86	0.4986	9649.63	0.4814	9681.63	0.4536
9555.23	0.5457	9586.57	0.5173	9618.65	0.4969	9651.22	0.4831	9683.49	0.4489
9555.75	0.5401	9587.61	0.5155	9620.48	0.4968	9652.27	0.4824	9684.02	0.4494
9557.30	0.5438	9589.43	0.5139	9620.74	0.4939	9652.80	0.4789	9684.55	0.4515
9558.07	0.5409	9589.69	0.5184	9622.31	0.4960	9654.12	0.4781	9686.41	0.4469
9558.59	0.5436	9591.25	0.5150	9622.83	0.4979	9654.64	0.4788	9686.68	0.4445
9560.40	0.5379	9591.77	0.5127	9623.36	0.4981	9655.96	0.4768	9688.54	0.4454
9560.92	0.5402	9592.55	0.5113	9625.46	0.4961	9657.28	0.4736	9689.07	0.4456
9561.69	0.5379	9594.37	0.5125	9625.98	0.4952	9657.81	0.4742	9689.60	0.4405
9563.50	0.5403	9594.89	0.5081	9626.77	0.4933	9658.87	0.4724	9691.20	0.4421
9563.76	0.5365	9595.94	0.5134	9628.08	0.4937	9659.92	0.4693	9691.73	0.4421
9565.05	0.5338	9596.98	0.5101	9628.60	0.4956	9660.72	0.4708	9693.06	0.4405
9565.83	0.5342	9597.76	0.5070	9630.44	0.4945	9662.30	0.4673	9694.12	0.4399
9566.60	0.5349	9599.58	0.5082	9630.96	0.4909	9662.83	0.4667	9694.92	0.4384
9568.41	0.5320	9599.84	0.5117	9631.49	0.4905	9663.62	0.4672	9695.99	0.4388
9568.93	0.5318	9600.62	0.5072	9633.33	0.4916	9665.21	0.4657	9697.05	0.4349
9569.97	0.5339	9602.19	0.5065	9633.85	0.4915	9665.47	0.4658	9697.58	0.4366
9570.75	0.5356	9602.45	0.5054	9634.64	0.4881	9667.32	0.4636	9699.18	0.4335
9571.52	0.5287	9604.27	0.5052	9636.21	0.4895	9667.85	0.4648		

TABLEAU IV

Spectre EXAFS du cuivre en fonction de l'énergie

E (eV)	χ	E (eV)	χ	E (eV)	χ	E (eV)	χ	E (eV)	χ
9008.56	-0.1053	9065.14	0.0589	9121.08	0.0414	9177.29	0.0133	9232.81	-0.0271
9010.38	-0.0946	9065.60	0.0659	9121.54	0.0500	9177.76	0.0119	9234.49	-0.0292
9010.83	-0.0892	9067.21	0.0722	9122.95	0.0640	9178.95	0.0130	9234.73	-0.0295
9012.20	-0.0749	9067.67	0.0741	9123.65	0.0733	9179.66	0.0133	9235.93	-0.0307
9012.66	-0.0639	9069.29	0.0745	9125.52	0.0857	9180.84	0.0110	9236.89	-0.0300
9014.25	-0.0437	9069.98	0.0740	9125.75	0.0877	9182.03	0.0107	9237.61	-0.0300
9014.93	-0.0309	9070.67	0.0691	9126.92	0.0930	9182.98	0.0125	9239.53	-0.0278
9015.62	-0.0148	9072.06	0.0617	9127.86	0.0979	9184.16	0.0118	9239.77	-0.0276
9016.99	0.0070	9072.52	0.0535	9128.79	0.0972	9184.64	0.0108	9240.97	-0.0268
9017.67	0.0226	9074.37	0.0423	9130.20	0.0952	9186.30	0.0110	9241.69	-0.0270
9019.27	0.0399	9074.83	0.0346	9130.67	0.0943	9187.01	0.0114	9243.14	-0.0244
9019.95	0.0490	9076.22	0.0246	9132.07	0.0917	9187.72	0.0134	9244.34	-0.0231
9021.09	0.0577	9076.68	0.0176	9132.78	0.0886	9189.14	0.0085	9244.58	-0.0234
9021.78	0.0595	9077.84	0.0099	9133.95	0.0858	9189.62	0.0087	9246.26	-0.0219
9022.92	0.0545	9079.23	0.0009	9135.12	0.0826	9191.28	0.0093	9246.74	-0.0225
9024.06	0.0449	9079.69	-0.0045	9135.59	0.0755	9191.76	0.0074	9247.95	-0.0215
9024.74	0.0303	9081.08	-0.0112	9137.23	0.0708	9192.95	0.0068	9249.15	-0.0212
9026.11	0.0108	9081.77	-0.0172	9137.70	0.0654	9193.90	0.0072	9249.63	-0.0207
9026.57	-0.0037	9083.39	-0.0212	9139.34	0.0560	9194.61	0.0082	9251.08	-0.0191
9028.17	-0.0222	9083.86	-0.0235	9139.81	0.0503	9195.51	0.0146	9251.56	-0.0191
9028.86	-0.0326	9084.78	-0.0239	9140.75	0.0418	9196.75	0.0151	9253.25	-0.0156
9030.23	-0.0433	9085.94	-0.0279	9141.97	0.0318	9198.18	0.0213	9253.97	-0.0171
9030.69	-0.0488	9086.63	-0.0310	9142.86	0.0203	9198.65	0.0232	9254.69	-0.0157
9031.60	-0.0546	9088.49	-0.0409	9144.27	0.0101	9200.08	0.0312	9256.14	-0.0147
9033.20	-0.0551	9088.72	-0.0436	9144.74	0.0056	9201.27	0.0366	9256.62	-0.0141
9033.66	-0.0541	9090.35	-0.0524	9145.92	-0.0066	9201.51	0.0404	9258.31	-0.0118
9035.26	-0.0495	9090.58	-0.0565	9146.86	-0.0197	9203.17	0.0468	9258.79	-0.0116
9035.72	-0.0468	9091.97	-0.0643	9147.80	-0.0290	9203.65	0.0509	9260.00	-0.0100
9037.32	-0.0408	9093.13	-0.0695	9149.21	-0.0406	9204.84	0.0517	9260.96	-0.0094
9037.78	-0.0382	9093.59	-0.0714	9149.68	-0.0489	9206.03	0.0553	9261.69	-0.0068
9039.16	-0.0351	9095.22	-0.0726	9151.09	-0.0573	9206.51	0.0554	9263.38	-0.0065
9039.84	-0.0355	9095.68	-0.0722	9151.56	-0.0650	9207.94	0.0557	9263.86	-0.0020
9040.53	-0.0370	9097.31	-0.0679	9153.21	-0.0743	9208.42	0.0560	9265.07	-0.0029
9042.37	-0.0374	9097.77	-0.0649	9153.92	-0.0778	9210.33	0.0555	9265.79	-0.0009
9042.83	-0.0369	9098.94	-0.0591	9154.86	-0.0803	9210.80	0.0557	9267.00	0.0022
9044.20	-0.0319	9099.87	-0.0521	9156.04	-0.0800	9212.24	0.0537	9268.21	0.0014
9044.66	-0.0286	9100.80	-0.0458	9156.74	-0.0794	9212.95	0.0527	9268.70	0.0023
9046.04	-0.0232	9102.19	-0.0347	9158.39	-0.0762	9213.67	0.0500	9270.39	0.0050
9046.96	-0.0178	9102.89	-0.0306	9158.63	-0.0740	9215.34	0.0482	9270.63	0.0062
9047.88	-0.0170	9104.05	-0.0220	9160.04	-0.0663	9215.82	0.0457	9271.84	0.0081
9049.02	-0.0151	9104.75	-0.0171	9160.75	-0.0571	9217.49	0.0404	9273.29	0.0091
9049.71	-0.0150	9106.15	-0.0100	9161.93	-0.0493	9217.73	0.0396	9273.78	0.0081
9051.32	-0.0103	9107.08	-0.0053	9163.34	-0.0400	9218.92	0.0325	9275.23	0.0096
9051.78	-0.0105	9107.78	-0.0028	9163.82	-0.0322	9220.36	0.0283	9275.71	0.0117
9053.16	-0.0049	9109.18	0.0021	9165.23	-0.0229	9220.60	0.0247	9276.93	0.0136
9053.62	-0.0001	9109.41	0.0019	9165.71	-0.0174	9222.27	0.0189	9278.14	0.0135
9055.00	0.0076	9111.51	0.0029	9166.89	-0.0082	9222.75	0.0143	9278.62	0.0124
9056.15	0.0152	9111.74	0.0042	9168.07	-0.0029	9223.95	0.0083	9280.08	0.0145
9056.84	0.0204	9112.91	0.0050	9168.78	0.0016	9225.14	0.0029	9280.80	0.0151
9057.99	0.0251	9113.84	0.0048	9170.19	0.0078	9225.86	-0.0017	9282.26	0.0166
9058.68	0.0291	9115.01	0.0065	9170.67	0.0100	9227.06	-0.0058	9282.99	0.0177
9060.29	0.0351	9116.17	0.0070	9172.08	0.0110	9227.54	-0.0103	9283.71	0.0174
9060.76	0.0378	9116.64	0.0094	9172.79	0.0147	9229.22	-0.0163	9284.93	0.0185
9062.14	0.0431	9118.27	0.0158	9173.98	0.0155	9229.93	-0.0187	9285.66	0.0190
9062.83	0.0469	9118.51	0.0207	9174.92	0.0156	9230.65	-0.0221	9287.36	0.0206
9063.98	0.0556	9120.14	0.0317	9175.63	0.0148	9232.09	-0.0254	9287.84	0.0194

TABLEAU IV (suite)

E (eV)	X	E (eV)	X	E (eV)	X	E (eV)	X	E (eV)	X
9288.81	0.0207	9344.81	-0.0183	9401.03	0.0068	9456.46	-0.0131	9512.86	0.0014
9290.03	0.0219	9346.29	-0.0167	9401.53	0.0071	9458.23	-0.0126	9514.13	0.0018
9290.51	0.0226	9346.78	-0.0156	9403.27	0.0072	9458.74	-0.0116	9514.65	0.0008
9292.46	0.0231	9348.25	-0.0159	9403.52	0.0060	9460.00	-0.0111	9515.92	0.0023
9292.70	0.0237	9348.75	-0.0157	9405.52	0.0057	9461.01	-0.0126	9517.20	-0.0011
9293.82	0.0235	9349.73	-0.0140	9406.02	0.0061	9461.77	-0.0095	9517.72	0.0001
9294.89	0.0235	9351.46	-0.0130	9406.77	0.0024	9463.28	-0.0110	9519.25	-0.0016
9295.62	0.0227	9351.71	-0.0143	9408.02	0.0033	9463.54	-0.0102	9519.76	-0.0015
9297.33	0.0219	9353.18	-0.0147	9408.76	0.0007	9465.05	-0.0101	9520.79	-0.0010
9297.81	0.0212	9353.68	-0.0136	9410.26	0.0009	9466.07	-0.0108	9522.32	-0.0027
9299.03	0.0201	9354.66	-0.0131	9411.01	-0.0006	9466.83	-0.0123	9522.58	-0.0022
9299.76	0.0187	9356.39	-0.0116	9411.76	-0.0019	9468.09	-0.0125	9524.12	-0.0025
9300.74	0.0173	9356.64	-0.0102	9413.26	-0.0037	9468.85	-0.0104	9524.89	-0.0047
9302.20	0.0149	9358.12	-0.0119	9413.51	-0.0045	9469.61	-0.0122	9525.66	-0.0044
9302.93	0.0137	9358.61	-0.0109	9415.51	-0.0029	9471.38	-0.0123	9527.19	-0.0023
9304.15	0.0139	9359.85	-0.0098	9416.01	-0.0028	9471.63	-0.0105	9527.71	-0.0028
9304.63	0.0108	9361.33	-0.0100	9416.51	-0.0045	9473.41	-0.0117	9529.25	-0.0045
9305.86	0.0083	9361.58	-0.0092	9418.26	-0.0031	9473.66	-0.0116	9529.76	-0.0048
9307.32	0.0081	9363.30	-0.0078	9418.51	-0.0045	9474.67	-0.0112	9530.53	-0.0041
9307.56	0.0060	9363.55	-0.0089	9420.52	-0.0058	9476.20	-0.0112	9532.58	-0.0042
9309.27	0.0037	9364.79	-0.0076	9421.02	-0.0054	9476.70	-0.0083	9532.84	-0.0040
9309.76	0.0023	9366.27	-0.0060	9421.77	-0.0070	9478.23	-0.0088	9534.12	-0.0044
9310.98	0.0011	9366.77	-0.0063	9423.02	-0.0046	9478.73	-0.0098	9534.90	-0.0035
9312.20	0.0004	9368.25	-0.0054	9423.77	-0.0065	9479.75	-0.0099	9535.41	-0.0047
9312.69	-0.0022	9368.75	-0.0056	9425.03	-0.0048	9481.27	-0.0087	9537.46	-0.0052
9314.16	-0.0030	9369.98	-0.0037	9426.03	-0.0048	9481.78	-0.0071	9537.98	-0.0044
9314.64	-0.0035	9371.22	-0.0033	9426.53	-0.0063	9483.05	-0.0082	9538.75	-0.0053
9316.11	-0.0064	9371.71	-0.0019	9428.29	-0.0067	9483.81	-0.0074	9540.04	-0.0050
9317.09	-0.0061	9373.20	-0.0026	9428.54	-0.0048	9484.83	-0.0066	9540.55	-0.0047
9317.58	-0.0061	9373.70	-0.0022	9430.29	-0.0055	9486.35	-0.0064	9542.61	-0.0045
9319.29	-0.0067	9374.69	-0.0000	9431.04	-0.0067	9486.86	-0.0075	9542.86	-0.0043
9319.53	-0.0058	9376.17	-0.0001	9431.55	-0.0056	9487.88	-0.0070	9543.64	-0.0057
9321.25	-0.0063	9376.67	-0.0010	9433.05	-0.0040	9488.89	-0.0050	9545.18	-0.0068
9321.98	-0.0068	9378.16	0.0019	9433.55	-0.0057	9489.65	-0.0055	9545.70	-0.0043
9322.96	-0.0060	9378.65	0.0014	9434.56	-0.0070	9491.44	-0.0029	9547.24	-0.0033
9323.94	-0.0063	9380.39	0.0029	9436.07	-0.0061	9491.69	-0.0035	9548.02	-0.0044
9324.68	-0.0067	9380.89	0.0034	9436.82	-0.0073	9492.95	-0.0022	9548.53	-0.0052
9326.63	-0.0060	9381.63	0.0032	9438.08	-0.0064	9493.98	-0.0030	9550.08	-0.0053
9326.88	-0.0069	9383.37	0.0038	9438.58	-0.0076	9494.49	-0.0029	9550.59	-0.0043
9327.86	-0.0069	9383.62	0.0036	9440.59	-0.0087	9496.53	-0.0016	9552.14	-0.0035
9329.09	-0.0065	9385.11	0.0045	9440.84	-0.0059	9497.04	-0.0018	9552.91	-0.0054
9329.82	-0.0088	9386.10	0.0048	9441.85	-0.0090	9497.80	-0.0006	9553.69	-0.0052
9331.29	-0.0089	9386.60	0.0067	9443.36	-0.0100	9499.07	-0.0009	9555.23	-0.0035
9331.79	-0.0110	9388.34	0.0066	9443.61	-0.0080	9499.58	0.0001	9555.75	-0.0061
9332.77	-0.0127	9388.58	0.0061	9445.37	-0.0079	9501.62	-0.0000	9557.30	-0.0035
9333.99	-0.0132	9390.08	0.0081	9446.13	-0.0102	9501.88	0.0012	9558.07	-0.0046
9334.73	-0.0133	9391.07	0.0079	9446.63	-0.0094	9502.64	0.0004	9558.59	-0.0030
9336.20	-0.0144	9391.57	0.0075	9448.14	-0.0101	9504.17	0.0014	9560.40	-0.0050
9336.94	-0.0181	9393.31	0.0081	9448.65	-0.0117	9504.68	0.0013	9560.92	-0.0036
9337.92	-0.0177	9393.56	0.0086	9450.41	-0.0096	9506.21	-0.0005	9561.69	-0.0045
9338.91	-0.0185	9395.30	0.0094	9450.92	-0.0114	9506.98	0.0010	9563.50	-0.0024
9339.64	-0.0192	9396.05	0.0087	9451.67	-0.0127	9507.49	0.0004	9563.76	-0.0042
9341.37	-0.0201	9396.55	0.0078	9453.18	-0.0115	9509.28	0.0009	9565.05	-0.0050
9341.61	-0.0191	9398.04	0.0083	9453.69	-0.0115	9509.53	0.0012	9565.83	-0.0044
9343.09	-0.0192	9398.54	0.0088	9455.20	-0.0126	9511.32	0.0014	9566.60	-0.0037
9343.83	-0.0185	9400.28	0.0070	9456.21	-0.0101	9511.83	0.0003	9568.41	-0.0043

TABLEAU IV (suite)

E (eV)	X	E (eV)	X	E (eV)	X	E (eV)	X	E (eV)	X
9568.93	-0.0042	9595.94	-0.0011	9622.83	0.0035	9649.63	0.0076	9676.59	0.0055
9569.97	-0.0027	9596.98	-0.0022	9623.36	0.0039	9651.22	0.0092	9678.45	0.0073
9570.75	-0.0014	9597.76	-0.0035	9625.46	0.0038	9652.27	0.0093	9678.71	0.0075
9571.52	-0.0046	9599.58	-0.0020	9625.98	0.0036	9652.80	0.0078	9680.04	0.0077
9573.59	-0.0036	9599.84	-0.0001	9626.77	0.0030	9654.12	0.0080	9681.10	0.0059
9573.85	-0.0032	9600.62	-0.0020	9628.08	0.0038	9654.64	0.0086	9681.63	0.0083
9574.63	-0.0030	9602.19	-0.0017	9628.60	0.0050	9655.96	0.0082	9683.49	0.0067
9575.93	-0.0041	9602.45	-0.0021	9630.44	0.0053	9657.28	0.0071	9684.02	0.0072
9576.71	-0.0032	9604.27	-0.0014	9630.96	0.0037	9657.81	0.0077	9684.55	0.0086
9578.26	-0.0059	9605.06	-0.0017	9631.49	0.0037	9658.87	0.0073	9686.41	0.0071
9579.04	-0.0039	9605.58	-0.0016	9633.33	0.0052	9659.92	0.0062	9686.68	0.0060
9579.82	-0.0038	9607.15	-0.0005	9633.85	0.0054	9660.72	0.0073	9688.54	0.0073
9581.12	-0.0030	9607.67	-0.0017	9634.64	0.0040	9662.30	0.0063	9689.07	0.0077
9581.63	-0.0046	9608.97	0.0002	9636.21	0.0055	9662.83	0.0062	9689.60	0.0055
9582.93	-0.0029	9610.02	-0.0008	9636.74	0.0067	9663.62	0.0068	9691.20	0.0069
9584.23	-0.0026	9610.54	0.0015	9638.32	0.0059	9665.21	0.0068	9691.73	0.0071
9584.75	-0.0021	9612.37	0.0008	9638.58	0.0059	9665.47	0.0070	9693.06	0.0069
9586.31	-0.0034	9612.63	-0.0007	9639.63	0.0055	9667.32	0.0067	9694.12	0.0071
9586.57	-0.0034	9613.68	-0.0005	9641.47	0.0066	9667.85	0.0076	9694.92	0.0067
9587.51	-0.0038	9615.51	0.0001	9641.74	0.0069	9668.65	0.0061	9695.99	0.0074
9589.43	-0.0038	9615.77	-0.0003	9642.79	0.0061	9670.24	0.0070	9697.05	0.0059
9589.69	-0.0014	9617.08	0.0015	9644.10	0.0075	9670.50	0.0077	9697.58	0.0070
9591.25	-0.0024	9617.86	0.0016	9644.63	0.0075	9671.56	0.0068	9699.18	0.0062
9591.77	-0.0033	9618.65	0.0011	9646.47	0.0069	9673.15	0.0064		
9592.55	-0.0037	9620.48	0.0019	9647.00	0.0061	9673.68	0.0047		
9594.37	-0.0022	9620.74	0.0005	9647.53	0.0091	9675.27	0.0067		
9594.89	-0.0042	9622.31	0.0023	9649.37	0.0078	9675.80	0.0072		

TABLEAU VII.

Spectre EXAFS du cuivre en fonction du moment
K des photoélectrons.

K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$
(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})
1.40	-0.4901	2.52	1.7177	3.64	-1.4973	4.76	-2.0272	5.88	17.7985	7.00	1.5073
1.42	-0.4957	2.54	1.7856	3.66	-1.4935	4.78	-2.2952	5.90	17.7828	7.02	1.2986
1.44	-0.4951	2.56	1.8252	3.68	-1.4776	4.80	-2.5320	5.92	17.6961	7.04	1.0395
1.46	-0.5005	2.58	1.8526	3.70	-1.4425	4.82	-2.6924	5.94	17.5322	7.06	1.1050
1.48	-0.4957	2.60	1.8398	3.72	-1.4212	4.84	-3.0310	5.96	17.3535	7.08	1.1713
1.50	-0.4967	2.62	1.8248	3.74	-1.4167	4.86	-3.4427	5.98	16.8213	7.10	1.0147
1.52	-0.4916	2.64	1.7958	3.76	-1.3330	4.88	-3.9578	6.00	16.4900	7.12	0.3426
1.54	-0.4844	2.66	1.7397	3.78	-1.2476	4.90	-4.4940	6.02	16.1266	7.14	0.5228
1.56	-0.4750	2.68	1.6812	3.80	-1.1925	4.92	-5.2132	6.04	14.7857	7.16	-0.1065
1.58	-0.4625	2.70	1.5622	3.82	-1.1260	4.94	-5.8058	6.06	14.0179	7.18	-0.3055
1.60	-0.4495	2.72	1.3857	3.84	-0.9882	4.96	-6.2925	6.08	13.2987	7.20	-0.0873
1.62	-0.4342	2.74	1.2440	3.86	-0.8112	4.98	-7.2601	6.10	11.8331	7.22	0.6304
1.64	-0.4165	2.76	1.1055	3.88	-0.5027	5.00	-8.0098	6.12	10.7096	7.24	2.2602
1.66	-0.3969	2.78	0.9660	3.90	-0.2866	5.02	-8.6021	6.14	8.7006	7.26	3.7778
1.68	-0.3753	2.80	0.7190	3.92	-0.0655	5.04	-9.1651	6.16	6.8554	7.28	5.6458
1.70	-0.3519	2.82	0.4880	3.94	0.2018	5.06	-9.5230	6.18	4.9896	7.30	7.9784
1.72	-0.3269	2.84	0.2363	3.96	0.4816	5.08	-9.7441	6.20	2.3828	7.32	10.2685
1.74	-0.2999	2.86	0.1820	3.98	0.8028	5.10	-9.8992	6.22	0.7652	7.34	13.3459
1.76	-0.2715	2.88	0.0283	4.00	1.0076	5.12	-9.7934	6.24	-1.2216	7.26	15.1897
1.78	-0.8307	2.90	-0.1326	4.02	1.2217	5.14	-9.6616	6.26	-3.6264	7.38	17.5504
1.80	-0.8098	2.92	-0.3659	4.04	1.4954	5.16	-9.2437	6.28	-6.8045	7.40	18.2372
1.82	-0.7875	2.94	-0.5111	4.06	1.7125	5.18	-8.8472	6.30	-9.3297	7.42	19.5862
1.84	-0.7638	2.96	-0.6573	4.08	1.9265	5.20	-8.2329	6.32	-11.4608	7.44	19.8548
1.86	-0.7389	2.98	-0.8172	4.10	2.1734	5.22	-7.5604	6.34	-14.5458	7.46	20.1904
1.88	-0.7130	3.00	-1.0125	4.12	2.4322	5.24	-6.8527	6.36	-16.3434	7.48	20.2464
1.90	-0.6861	3.02	-1.1611	4.14	2.6692	5.26	-6.0404	6.38	-18.2278	7.50	20.4470
1.92	-0.6504	3.04	-1.2938	4.16	2.9446	5.28	-5.3734	6.40	-20.8554	7.52	19.9735
1.94	-0.6077	3.06	-1.3698	4.18	3.2080	5.30	-4.8250	6.42	-22.4241	7.54	19.2347
1.96	-0.5627	3.08	-1.4460	4.20	3.7424	5.32	-3.8217	6.44	-23.5615	7.56	18.2819
1.98	-0.5153	3.10	-1.5223	4.22	4.0597	5.34	-3.1542	6.46	-23.9948	7.58	17.8598
2.00	-0.4748	3.12	-1.5715	4.24	4.2839	5.36	-2.5931	6.48	-24.0676	7.60	16.0132
2.02	-0.4301	3.14	-1.6022	4.26	4.9562	5.38	-2.0145	6.50	-23.8354	7.62	14.5351
2.04	-0.3854	3.16	-1.6302	4.28	5.2547	5.40	-1.5451	6.52	-23.4241	7.64	11.8587
2.06	-0.3807	3.18	-1.6575	4.30	5.5525	5.42	-1.1353	6.54	-21.8920	7.66	10.1561
2.08	-0.2182	3.20	-1.6597	4.32	5.8645	5.44	-0.7574	6.56	-19.7305	7.68	7.2319
2.10	-0.1560	3.22	-1.6515	4.34	6.0086	5.46	-0.7717	6.58	-17.4479	7.70	5.2310
2.12	-0.0945	3.24	-1.6543	4.36	6.1265	5.48	-0.7448	6.60	-15.6888	7.72	1.7747
2.14	-0.0337	3.26	-1.6563	4.38	6.2150	5.50	-0.5275	6.62	-13.6137	7.74	-0.7703
2.16	0.0283	3.28	-1.6450	4.40	6.1332	5.52	-0.4616	6.64	-10.7016	7.76	-3.8139
2.18	0.1171	3.30	-1.6296	4.42	5.8622	5.54	-0.4811	6.66	-8.4805	7.78	-5.7511
2.20	0.2053	3.32	-1.6466	4.44	5.6428	5.56	-0.4273	6.68	-5.9351	7.80	-9.0454
2.22	0.3174	3.34	-1.6624	4.46	5.1814	5.58	-0.2614	6.70	-4.1976	7.82	-11.0951
2.24	0.4283	3.36	-1.7118	4.48	4.6319	5.60	-0.2307	6.72	-2.5866	7.84	-13.5239
2.26	0.5227	3.38	-1.7886	4.50	4.3283	5.62	0.3029	6.74	-1.0598	7.86	-14.5267
2.28	0.6153	3.40	-1.8861	4.52	4.0231	5.64	0.8892	6.76	0.3449	7.88	-16.2826
2.30	0.7062	3.42	-1.9441	4.54	3.2120	5.66	2.2113	6.78	0.7132	7.90	-17.1065
2.32	0.7972	3.44	-2.0005	4.56	2.7880	5.68	3.2796	6.80	1.7668	7.92	-17.8235
2.34	0.9285	3.46	-2.0551	4.58	2.2149	5.70	4.4410	6.82	2.2204	7.94	-17.9261
2.36	1.0533	3.48	-2.0949	4.60	1.5704	5.72	6.2418	6.84	2.3312	7.96	-17.7605
2.38	1.1375	3.50	-2.0788	4.62	1.1374	5.74	8.5856	6.86	2.0613	7.98	-17.1555
2.40	1.2203	3.52	-2.0371	4.64	0.8896	5.76	10.3066	6.88	1.7967	8.00	-16.7222
2.42	1.3007	3.54	-1.9876	4.66	0.2394	5.78	12.4574	6.90	1.2593	8.02	-16.6563
2.44	1.3785	3.56	-1.8709	4.68	-0.4428	5.80	13.7163	6.92	1.6184	8.04	-15.7892
2.46	1.4743	3.58	-1.8045	4.70	-0.8156	5.82	14.9805	6.94	1.5457	8.06	-15.0031
2.48	1.5736	3.60	-1.7361	4.72	-1.2116	5.84	16.0918	6.96	1.0026	8.08	-14.7371
2.50	1.6475	3.62	-1.6254	4.74	-1.7941	5.86	17.1121	6.98	0.9724	8.10	-14.4178

K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$	K	$K^3 \chi(K)$
(\AA^{-1})	(\AA^{-3})	(\AA^{-1})	(\AA^{-3})	(\AA^{-1})	(\AA^{-3})	(\AA^{-1})	(\AA^{-3})	(\AA^{-1})	(\AA^{-3})	(\AA^{-1})	(\AA^{-3})
8.12	-14.2652	9.24	-3.3882	10.36	10.0141	11.48	8.5096	12.60	-6.6697	13.72	-6.107
8.14	-14.0781	9.26	-2.8703	10.38	6.5143	11.50	9.8172	12.62	-6.8862	13.74	-5.855
8.16	-13.4962	9.28	-3.3125	10.40	5.4661	11.52	11.2044	12.64	-7.0776	13.76	-5.596
8.18	-12.9624	9.30	-2.9240	10.42	4.8112	11.54	11.5447	12.66	-5.1015	13.78	-5.242
8.20	-11.7687	9.32	-2.4232	10.44	1.8302	11.56	10.1579	12.68	-4.0282	13.80	-5.095
8.22	-11.8592	9.34	-2.0981	10.46	-0.2774	11.58	10.7191	12.70	-1.9742		
8.24	-11.0093	9.36	-4.8991	10.48	0.0351	11.60	11.1178	12.72	-6.2331		
8.26	-10.4525	9.38	-6.2244	10.50	-1.0616	11.62	11.9464	12.74	-5.7019		
8.28	-9.5136	9.40	-8.1978	10.52	0.3261	11.64	11.5837	12.76	-3.6517		
8.30	-8.8239	9.42	-8.5626	10.54	-2.0392	11.66	11.7488	12.78	-2.7522		
8.32	-7.8897	9.44	-9.3490	10.56	-2.7653	11.68	12.3118	12.80	-2.5115		
8.34	-6.5816	9.46	-12.4955	10.58	-1.3686	11.70	9.4057	12.82	-0.4494		
8.36	-5.9586	9.48	-12.9243	10.60	-2.1472	11.72	7.2249	12.84	1.2829		
8.38	-3.2153	9.50	-13.9074	10.62	-1.6197	11.74	6.5727	12.86	-0.2764		
8.40	-3.3590	9.52	-13.5930	10.64	-2.3737	11.76	5.6604	12.88	2.6019		
8.42	-1.3030	9.54	-13.6436	10.66	-1.5941	11.78	1.8861	12.90	3.8202		
8.44	-0.9286	9.56	-13.0052	10.68	-2.3765	11.80	4.8860	12.92	1.7038		
8.46	-0.0173	9.58	-11.8138	10.70	-0.6183	11.82	2.6681	12.94	1.7261		
8.48	1.4067	9.60	-10.8433	10.72	-2.2141	11.84	2.1170	12.96	4.1822		
8.50	2.2046	9.62	-10.4206	10.74	-2.6457	11.86	1.7927	12.98	4.5197		
8.52	3.5182	9.64	-9.0086	10.76	-3.2893	11.88	1.2747	13.00	4.2466		
8.54	3.8464	9.66	-5.7540	10.78	-4.6507	11.90	0.3790	13.02	5.5644		
8.56	5.6358	9.68	-5.5696	10.80	-2.2665	11.92	0.2747	13.04	7.7370		
8.58	7.1749	9.70	-8.5272	10.82	-6.3853	11.94	-0.5868	13.06	6.2334		
8.60	7.1301	9.72	-7.2489	10.84	-4.5476	11.96	-0.0050	13.08	9.9664		
8.62	7.5850	9.74	-7.4668	10.86	-5.9297	11.98	-0.8559	13.10	9.0120		
8.64	8.6172	9.76	-6.2167	10.88	-6.6902	12.00	-4.1723	13.12	11.6265		
8.66	9.6668	9.78	-5.5659	10.90	-8.3838	12.02	0.5976	13.14	8.8829		
8.68	10.4496	9.80	-4.6897	10.92	-7.8619	12.04	-2.0977	13.16	8.5367		
8.70	11.2215	9.82	-4.7450	10.94	-9.4813	12.06	-0.5691	13.18	7.6455		
8.72	12.0973	9.84	-3.2932	10.96	-6.9830	12.08	-0.7657	13.20	5.6422		
8.74	12.8257	9.86	-2.5903	10.98	-8.2233	12.10	-2.0819	13.22	4.9176		
8.76	13.2335	9.88	-1.8208	11.00	-10.2485	12.12	-4.0582	13.24	6.1854		
8.78	14.4051	9.90	-0.4055	11.02	-8.4259	12.14	-2.3813	13.26	6.3807		
8.80	15.1498	9.92	0.5984	11.04	-9.4571	12.16	-2.6463	13.28	6.0794		
8.82	15.9223	9.94	1.0211	11.06	-8.5942	12.18	-2.0782	13.30	7.2364		
8.84	15.9964	9.96	2.7682	11.08	-6.4307	12.20	0.0982	13.32	5.6421		
8.86	15.7259	9.98	3.2354	11.10	-7.0312	12.22	-4.4550	13.34	3.2223		
8.88	15.4298	10.00	3.9323	11.12	-9.3577	12.24	-2.2003	13.36	3.5454		
8.90	14.7056	10.02	5.1008	11.14	-7.7808	12.26	-3.8755	13.38	6.1354		
8.92	13.6940	10.04	6.4239	11.16	-9.0599	12.28	-0.9184	13.40	4.7444		
8.94	12.3672	10.06	6.8175	11.18	-7.5124	12.30	-4.5966	13.42	5.2585		
8.96	10.9839	10.08	7.1686	11.20	-7.7041	12.32	-2.2526	13.44	6.0501		
8.98	10.5042	10.10	8.1110	11.22	-7.5093	12.34	-4.2271	13.46	1.1220		
9.00	7.8825	10.12	10.4061	11.24	-2.7771	12.36	-8.2642	13.48	2.2845		
9.02	6.7539	10.14	10.3655	11.26	-5.4836	12.38	-5.3171	13.50	0.0139		
9.04	5.0078	10.16	11.4934	11.28	-2.7880	12.40	-6.4100	13.52	-0.2022		
9.06	3.7811	10.18	11.6016	11.30	-2.7922	12.42	-4.5352	13.54	-1.2883		
9.08	2.1449	10.20	11.2693	11.32	-0.8679	12.44	-5.9069	13.56	-2.7090		
9.10	1.5542	10.22	13.0606	11.34	-0.2851	12.46	-7.6478	13.58	-2.2269		
9.12	-0.7133	10.24	12.9582	11.36	-0.4750	12.48	-3.5668	13.60	-4.6023		
9.14	-1.5028	10.26	12.2707	11.38	1.5853	12.50	-7.3136	13.62	-5.5330		
9.16	-2.4895	10.28	12.5155	11.40	4.6399	12.52	-6.9456	13.64	-6.0876		
9.18	-2.2061	10.30	11.0666	11.42	5.6897	12.54	-6.2981	13.66	-6.3752		
9.20	-2.4646	10.32	11.4561	11.44	5.6894	12.56	-8.0503	13.68	-6.4267		
9.22	-2.9836	10.34	10.2273	11.46	7.0065	12.58	-6.9443	13.70	-6.3152		

Spectre EXAFS du cuivre dans l'espace direct.

R ° (Å)	F(2KR+φ) (u.a.)	R ° (Å)	F(2KR+φ) (u.a.)	R ° (Å)	F(2KR+φ) (u.a.)	R ° (Å)	F(2KR+φ) (u.a.)
0.50	2.8099	1.76	1.4669	3.31	2.7997	4.26	12.4442
0.53	C.7859	1.78	1.6523	3.03	3.2597	4.28	13.0064
0.56	C.7479	1.81	1.7561	3.06	3.5098	4.31	13.3226
0.58	C.6941	1.83	1.7932	3.08	3.4910	4.33	13.3858
0.61	C.6240	1.86	1.8603	3.11	3.2025	4.36	13.2002
0.63	C.5379	1.88	2.1250	3.13	2.6692	4.38	12.7800
0.66	C.4360	1.91	2.7113	3.16	1.9338	4.41	12.1479
0.68	C.3282	1.93	3.6017	3.18	1.0662	4.43	11.3345
0.71	C.2171	1.96	4.6962	3.21	0.4306	4.46	10.3777
0.73	C.1224	1.98	5.8857	3.23	1.1759	4.48	9.3229
0.76	C.1461	2.01	7.0679	3.26	2.1753	4.51	8.2252
0.78	C.2326	2.03	8.1312	3.28	3.1204	4.53	7.1533
0.81	C.3229	2.06	8.9903	3.31	2.9384	4.56	6.1957
0.83	C.3939	2.08	9.5781	3.33	4.5806	4.58	5.4635
0.86	C.4352	2.11	9.8639	3.36	5.0129	4.61	5.0713
0.88	C.4412	2.13	9.8744	3.38	5.2167	4.63	5.0790
0.91	C.4102	2.16	9.7220	3.41	5.1891	4.66	5.4384
0.93	C.3469	2.18	9.6349	3.43	4.9428	4.68	6.0260
0.96	C.2659	2.21	9.5475	3.46	4.5051	4.71	6.7167
0.98	C.2058	2.23	10.9806	3.48	3.9179	4.73	7.4186
1.01	C.2291	2.26	12.8552	3.51	3.2390	4.76	8.0728
1.03	C.3227	2.28	15.4778	3.53	2.5547	4.78	8.6453
1.06	C.4281	2.31	18.6203	3.56	2.0136	4.81	9.1188
1.08	C.5124	2.33	22.0611	3.58	1.8522	4.83	9.4881
1.11	C.5585	2.36	25.5982	3.61	2.1888	4.86	9.7565
1.13	C.5582	2.38	29.0573	3.63	2.8486	4.88	9.9322
1.15	C.5122	2.41	32.2888	3.66	3.6453	4.91	10.0310
1.18	C.4337	2.43	35.1673	3.68	4.4870	4.93	10.0636
1.21	C.3569	2.46	37.5907	3.71	5.3295	4.96	10.0442
1.23	C.3439	2.48	39.4804	3.73	6.1430	4.98	9.9835
1.26	C.4245	2.51	40.7808	3.76	6.9000	5.01	9.8883
1.28	C.5503	2.53	41.4591	3.78	7.5706	5.03	9.7615
1.31	C.6684	2.56	41.5043	3.81	8.1226	5.06	9.6016
1.33	C.7473	2.58	40.9258	3.83	8.5241	5.08	9.4036
1.36	C.7705	2.61	39.7521	3.86	8.7465	5.11	9.1604
1.38	C.7347	2.63	38.0290	3.88	8.7687	5.13	8.8638
1.41	C.6530	2.66	35.8171	3.91	8.5807	5.16	8.5063
1.43	C.5634	2.68	33.1902	3.93	8.1882	5.18	8.0821
1.46	C.5346	2.71	30.2316	3.96	7.6174	5.21	7.5886
1.48	C.6161	2.73	27.0318	3.98	6.9229	5.23	7.0267
1.51	C.7717	2.76	23.6851	4.01	6.1995	5.26	6.4013
1.53	C.9341	2.78	20.2857	4.03	5.5967	5.28	5.7219
1.56	1.0549	2.81	16.9251	4.06	5.3103	5.31	5.0018
1.58	1.1067	2.83	13.6898	4.08	5.5003	5.33	4.2563
1.61	1.0817	2.86	10.6600	4.11	6.1697	5.36	3.5133
1.63	C.9963	2.88	7.9123	4.13	7.1762	5.38	2.7949
1.66	C.9019	2.91	5.5305	4.16	8.3478	5.41	2.1430
1.68	C.8851	2.93	3.6413	4.18	9.5464		
1.71	1.0069	2.96	2.4992	4.21	10.6725		
1.73	1.2290	2.98	2.3555	4.23	11.6551		

Spectre EXAFS correspondant à la première couche de coordinance du cuivre en fonction du moment K des photoélectrons.

K	$K^3 \chi_1(K)$	K	$K^3 \chi_1(K)$	K	$K^3 \chi_1(K)$	K	$K^3 \chi_1(K)$	K	$K^3 \chi_1(K)$	K	$K^3 \chi_1(K)$
(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})
3.00	1.5168	4.12	2.2666	5.24	-7.5575	6.36	-6.4829	7.48	11.5691	8.60	10.0266
3.02	1.4450	4.14	2.6470	5.26	-7.2358	6.38	-7.2747	7.50	10.7576	8.62	10.9223
3.04	1.2609	4.16	3.0181	5.28	-6.8632	6.40	-6.2189	7.52	9.9435	8.64	11.7356
3.06	1.2645	4.18	3.3769	5.30	-6.4297	6.42	-5.0097	7.54	9.0129	8.66	12.4606
3.08	1.1558	4.20	3.7204	5.32	-5.9416	6.44	-5.7407	7.56	8.0125	8.68	13.0920
3.10	1.0349	4.22	4.0454	5.34	-5.4017	6.46	-10.4058	7.58	6.9496	8.70	13.6253
3.12	0.9023	4.24	4.3452	5.36	-4.8133	6.48	-10.9995	7.60	5.8320	8.72	14.0545
3.14	0.7583	4.26	4.6288	5.38	-4.1801	6.50	-11.5166	7.62	4.6678	8.74	14.3828
3.16	0.6035	4.28	4.8815	5.40	-3.5061	6.52	-11.9526	7.64	3.4658	8.76	14.6018
3.18	0.4383	4.30	5.1047	5.42	-2.7958	6.54	-12.3035	7.66	2.2349	8.78	14.7121
3.20	0.2636	4.32	5.2959	5.44	-2.0541	6.56	-12.5661	7.68	0.9841	8.80	14.7132
3.22	0.0802	4.34	5.4529	5.46	-1.2861	6.58	-12.7375	7.70	-0.2772	8.82	14.6053
3.24	-0.1109	4.36	5.5736	5.48	-0.4971	6.60	-12.8158	7.72	-1.5395	8.84	14.3854
3.26	-0.2088	4.38	5.6563	5.50	0.3072	6.62	-12.7996	7.74	-2.7933	8.86	14.0674
3.28	-0.5122	4.40	5.6994	5.52	1.1209	6.64	-12.6884	7.76	-4.0293	8.88	13.6421
3.30	-0.7199	4.42	5.7016	5.54	1.5380	6.66	-12.4821	7.78	-5.2381	8.90	13.1168
3.32	-0.9306	4.44	5.6618	5.56	2.7524	6.68	-12.1817	7.80	-6.4106	8.92	12.4957
3.34	-1.1429	4.46	5.5795	5.58	3.5579	6.70	-11.7886	7.82	-7.5379	8.94	11.7839
3.36	-1.3552	4.48	5.4541	5.60	4.3483	6.72	-11.3052	7.84	-8.6114	8.96	10.9868
3.38	-1.5661	4.50	5.2857	5.62	5.1173	6.74	-10.7344	7.86	-9.6221	8.98	10.1107
3.40	-1.7728	4.52	5.0745	5.64	5.8530	6.76	-10.0799	7.88	-10.5652	9.00	9.1624
3.42	-1.9767	4.54	4.8211	5.66	6.5673	6.78	-9.3460	7.90	-11.4305	9.02	8.1452
3.44	-2.1732	4.56	4.5265	5.68	7.2265	6.80	-8.5377	7.92	-12.2124	9.04	7.0789
3.46	-2.3616	4.58	4.1920	5.70	7.8608	6.82	-7.6605	7.94	-12.9050	9.06	5.9597
3.48	-2.5401	4.60	3.8193	5.72	8.4351	6.84	-6.7206	7.96	-13.5028	9.08	4.8001
3.50	-2.7070	4.62	3.4102	5.74	8.9543	6.86	-5.7246	7.98	-14.0013	9.10	3.6091
3.52	-2.8607	4.64	2.9672	5.76	9.4128	6.88	-4.6797	8.00	-14.3966	9.12	2.3956
3.54	-2.9996	4.66	2.4927	5.78	9.8054	6.90	-3.5932	8.02	-14.6856	9.14	1.1687
3.56	-3.1220	4.68	1.9898	5.80	10.1371	6.92	-2.4734	8.04	-14.8661	9.16	-0.0622
3.58	-3.2264	4.70	1.4616	5.82	10.3938	6.94	-1.3282	8.06	-14.9366	9.18	-1.2880
3.60	-3.3115	4.72	0.9116	5.84	10.5766	6.96	-0.1661	8.08	-14.8964	9.20	-2.4994
3.62	-3.3758	4.74	0.3425	5.86	10.6831	6.98	1.0041	8.10	-14.7458	9.22	-3.6875
3.64	-3.4183	4.76	-0.2388	5.88	10.7116	7.00	2.1729	8.12	-14.4858	9.24	-4.8435
3.66	-3.4377	4.78	-0.8312	5.90	10.6610	7.02	3.3343	8.14	-14.1183	9.26	-5.9588
3.68	-3.4322	4.80	-1.4293	5.92	10.5307	7.04	4.4766	8.16	-13.6460	9.28	-7.0252
3.70	-3.4039	4.82	-2.0289	5.94	10.3207	7.06	5.5921	8.18	-13.0724	9.30	-8.0350
3.72	-3.3492	4.84	-2.6252	5.96	10.0316	7.08	6.6722	8.20	-12.4019	9.32	-8.9808
3.74	-3.2690	4.86	-3.2139	5.98	9.6648	7.10	7.7087	8.22	-11.6391	9.34	-9.8559
3.76	-3.1626	4.88	-3.7902	6.00	9.2221	7.12	8.6926	8.24	-10.7950	9.36	-10.6539
3.78	-3.0301	4.90	-4.3456	6.02	8.7059	7.14	9.6191	8.26	-9.8610	9.38	-11.3692
3.80	-2.8716	4.92	-4.8875	6.04	8.1194	7.16	10.4779	8.28	-8.8589	9.40	-11.9971
3.82	-2.6875	4.94	-5.3995	6.06	7.4661	7.18	11.2834	8.30	-7.7913	9.42	-12.5329
3.84	-2.4785	4.96	-5.8811	6.08	6.7502	7.20	11.9692	8.32	-6.6662	9.44	-12.9733
3.86	-2.2451	4.98	-6.3281	6.10	5.9765	7.22	12.5896	8.34	-5.4921	9.46	-13.3154
3.88	-1.9886	5.00	-6.7365	6.12	5.1501	7.24	13.1196	8.36	-4.2777	9.48	-13.5570
3.90	-1.7100	5.02	-7.1025	6.14	4.2768	7.26	13.5548	8.38	-3.0323	9.50	-13.6970
3.92	-1.4108	5.04	-7.4225	6.16	3.3626	7.28	13.8913	8.40	-1.7650	9.52	-13.7347
3.94	-1.0926	5.06	-7.6933	6.18	2.4140	7.30	14.1264	8.42	-0.4855	9.54	-13.6704
3.96	-0.7572	5.08	-7.9120	6.20	1.4377	7.32	14.2577	8.44	0.7966	9.56	-13.5051
3.98	-0.4067	5.10	-8.0755	6.22	0.4409	7.34	14.2835	8.46	2.0718	9.58	-13.2406
4.00	-0.0433	5.12	-8.1828	6.24	-0.5652	7.36	14.2042	8.48	3.3305	9.60	-12.8794
4.02	0.3306	5.14	-8.2310	6.26	-1.5850	7.38	14.0189	8.50	4.5622	9.62	-12.4248
4.04	0.7127	5.16	-8.2190	6.28	-2.5990	7.40	13.7289	8.52	5.7608	9.64	-11.8807
4.06	1.1001	5.18	-8.1459	6.30	-3.6025	7.42	13.3359	8.54	6.9144	9.66	-11.2515
4.08	1.4902	5.20	-8.0113	6.32	-4.5909	7.44	12.8426	8.56	8.0152	9.68	-10.5427
4.10	1.8800	5.22	-7.8150	6.34	-5.5525	7.46	12.2523	8.58	9.0552	9.70	-9.7599

TABEAU X. (suite)

K	$K^3 X_1 (K)$	K	$K^3 X_1 (K)$	K	$K^3 X_1 (K)$	K	$K^3 X_1 (K)$	K	$K^3 X_1 (K)$	K	$K^3 X_1 (K)$
(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})
9.72	-8.9093	10.26	10.6822	11.00	-10.1182	11.64	7.9106	12.28	-5.0653	12.92	2.4719
9.74	-7.9979	10.38	10.1950	11.02	-9.9684	11.66	8.0493	12.30	-5.3640	12.94	2.8107
9.76	-7.0328	10.40	9.5559	11.04	-9.7460	11.68	8.1259	12.32	-5.6174	12.96	3.1217
9.78	-6.0215	10.42	8.8910	11.06	-9.4535	11.70	8.1405	12.34	-5.8243	12.98	3.4030
9.80	-4.9719	10.44	8.1660	11.08	-9.0938	11.72	8.0939	12.36	-5.9838	13.00	3.6530
9.82	-3.8921	10.46	7.3867	11.10	-8.6703	11.74	7.9873	12.38	-6.0954	13.02	3.8704
9.84	-2.7905	10.48	6.5594	11.12	-8.1871	11.76	7.8222	12.40	-6.1591	13.04	4.0540
9.86	-1.6753	10.50	5.6909	11.14	-7.6483	11.78	7.6008	12.42	-6.1752	13.06	4.2030
9.88	-0.5551	10.52	4.7880	11.16	-7.0587	11.80	7.3254	12.44	-6.1442	13.08	4.3170
9.90	0.5618	10.54	3.8578	11.18	-6.4233	11.82	6.9989	12.46	-6.0672	13.10	4.3956
9.92	1.6670	10.56	2.9074	11.20	-5.7474	11.84	6.6245	12.48	-5.9455	13.12	4.4390
9.94	2.7522	10.58	1.9443	11.22	-5.0365	11.86	6.2057	12.50	-5.7808	13.14	4.4474
9.96	3.8096	10.60	0.9758	11.24	-4.2965	11.88	5.7462	12.52	-5.5749	13.16	4.4215
9.98	4.8313	10.62	0.0092	11.26	-3.5332	11.90	5.2502	12.54	-5.3303	13.18	4.3621
10.00	5.8099	10.64	-0.9482	11.28	-2.7526	11.92	4.7218	12.56	-5.0493	13.20	4.2703
10.02	6.7385	10.66	-1.8895	11.30	-1.9609	11.94	4.1657	12.58	-4.7348	13.22	4.1474
10.04	7.6103	10.68	-2.8075	11.32	-1.1642	11.96	3.5863	12.60	-4.3897	13.24	3.9950
10.06	8.4193	10.70	-3.6957	11.34	-0.3685	11.98	2.9884	12.62	-4.0171	13.26	3.8148
10.08	9.1599	10.72	-4.5477	11.36	0.4203	12.00	2.3768	12.64	-3.6205	13.28	3.6088
10.10	9.8271	10.74	-5.3575	11.38	1.1961	12.02	1.7564	12.66	-3.2031	13.30	3.3790
10.12	10.4182	10.76	-6.1193	11.40	1.9534	12.04	1.1320	12.68	-2.7687	13.32	3.1278
10.14	10.9237	10.78	-6.8279	11.42	2.6866	12.06	0.5084	12.70	-2.3207	13.34	2.8574
10.16	11.3461	10.80	-7.4785	11.44	3.3905	12.08	-0.1097	12.72	-1.8630	13.36	2.5705
10.18	11.6811	10.82	-8.0669	11.46	4.0602	12.10	-0.7176	12.74	-1.3991	13.38	2.2694
10.20	11.9267	10.84	-8.5891	11.48	4.6910	12.12	-1.3108	12.76	-0.9327	13.40	1.9569
10.22	12.0819	10.86	-9.0421	11.50	5.2787	12.14	-1.8852	12.78	-0.4676	13.42	1.6357
10.24	12.1462	10.88	-9.4230	11.52	5.8193	12.16	-2.4365	12.80	-0.0071	13.44	1.3064
10.26	12.1158	10.90	-9.7257	11.54	6.3093	12.18	-2.9610	12.82	0.4451	13.46	0.9777
10.28	12.0037	10.92	-9.9608	11.56	6.7458	12.20	-3.4550	12.84	0.8858	13.48	0.6462
10.20	11.7994	10.94	-10.1152	11.58	7.1261	12.22	-3.9153	12.86	1.3117	13.50	0.3166
10.32	11.5092	10.96	-10.1927	11.60	7.4480	12.24	-4.3388	12.88	1.7199	13.52	-0.0085
10.34	11.1359	10.98	-10.1934	11.62	7.7099	12.26	-4.7220	12.90	2.1075		

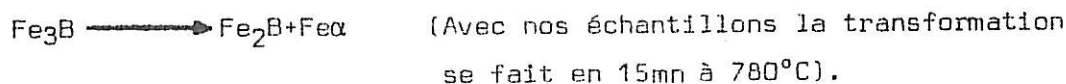
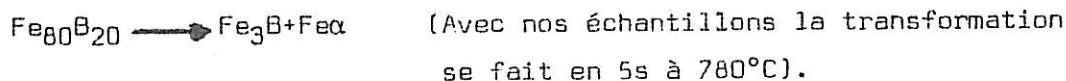
3.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on se propose de déterminer l'ordre local dans les alliages amorphes à base de Fer ($Fe_{80}B_{20}$ et $Fe_{80}P_{20}$) à partir des mesures d'EXAFS de transmission.

Un problème se pose dans le choix des échantillons de référence: Nous avons signalé (chap. 1.4.1.) que, pour interpréter les spectres EXAFS d'un échantillon donné, il était nécessaire d'étudier des matériaux de composition chimique voisine comportant les mêmes atomes absorbants et de structure connue.

Puisque les mesures d'EXAFS sont effectuées au voisinage du seuil d'absorption K du Fer, on étudiera d'abord la structure fine du Fer cristallin cubique centré (phase α) qui servira de référence pour déterminer les paramètres permettant le traitement des spectres EXAFS des autres matériaux.

On vérifiera que ces paramètres conduisent à des résultats corrects lorsque l'on étudie le système $Fe_2B+Fe\alpha$ résultant de la cristallisation du verre métallique $Fe_{80}B_{20}$ selon le processus suivant :



3.2. LE FER α

2.2.1. Le spectre expérimental

L'échantillon de Fer se présente sous la forme d'une feuille de $\leq 10\mu m$ d'épaisseur.

Les deux dispositifs EXAFS I et EXAFS II du L.U.R.E. (ORSAY) ont été utilisés.

Pour l'analyse des données on procède comme il a été indiqué au chapitre I.

On donne dans le tableau XI., le coefficient d'absorption du Fer pour des valeurs de l'énergie comprises entre 6900 eV et 7900 eV et la courbe représentative sur la figure 3.1.

Le tableau XII. donne le spectre EXAFS en fonction de l'énergie après avoir procédé à l'extraction du fond continu et à la normalisation des oscillations EXAFS.

3.2.2. Choix du seuil, réajustement de la phase

Dans un premier temps le seuil d'absorption K a été placé à $E_0 = E_K = 7100$ eV. Après avoir remplacé l'énergie par le moment K de l'électron on a multiplié le spectre EXAFS par K^3 et la Transformée de Fourier de $K^3\chi(K)$ a été calculée.

A ce stade, on rencontre une première difficulté dans l'étude du Fer : Les méthodes B et C permettant d'ajuster la position du seuil E_0 , décrites dans le chapitre 1.3.3., ne conduisent pas à des résultats concordants. On peut expliquer ce désaccord en admettant que le pic principal dans l'espace direct provient de la contribution des deux premières couches de voisins du fer situées à 2,48 Å et 2,86 Å et qui ne sont pas résolues.

Dans ces conditions, la méthode B (§ 1.3.3.) ne peut pas être utilisée pour ajuster le seuil.

En fait, la position du seuil a été déterminée en utilisant dans la méthode B de 1.3.3. les rayons de coordinance des deux premières couches de voisins obtenues à partir des mesures de diffraction des rayons X : $R_1 = 2,48$ Å et $R_2 = 2,86$ Å. En procédant comme pour le cuivre,

il a été nécessaire de modifier légèrement les déphasages calculés par Teo et Lee [72] et d'affiner la position de E_0 du seuil, la valeur finale de E_0 étant égale à 7125 eV. Dans le tableau XIII., on donne les valeurs, après correction du déphasage total du Fer α , c'est-à-dire, la somme du déphasage de l'atome central de Fer et du déphasage dû à la rétrodiffusion après soustraction de π .

Dans la figure 3.2. on compare ces valeurs avec celles données par Teo et Lee [72].

TABLEAU XIII.

$$\phi (K) = \phi_a (K) + \phi_b (K) - \pi$$

K	3,7795	4,2519	4,7243	5,1967	5,6692	6,1416	6,6140	7,0865	7,5589
$\phi(K)$	3,1316	2,2935	3,0333	2,8843	2,5322	2,1629	1,7349	1,3374	0,8997
K	8,5038	9,4486	10,3935	11,3384	12,2832	13,2281	14,1729	15,1178	
$\phi(K)$	0,0739	-0,8049	-1,6317	-2,3804	-2,9644	-3,0699	-3,4497	-3,7690	

3.2.3. Filtrage de Fourier des 2 premières couches de coordinance

La figure 3.3. donne le spectre EXAFS en fonction du moment K du photoélectron après avoir placé le seuil d'énergie à $E_0=7125$ eV. Ce spectre est tabulé dans le tableau XIV.. Après avoir multiplié le spectre EXAFS par K^3 on a calculé sa Transformée de Fourier, dont le module est tracé sur la figure 3.4.

Sur cette figure, la ligne en tirets représente la fenêtre qui sélectionne les deux premières couches de voisins du fer contenus dans le pic principal. Il a été ainsi possible de comparer dans l'espace réciproque, après transformation inverse le spectre correspondant aux deux premières couches de voisins du fer avec le spectre théorique calculé.

Les résultats du calcul de la Transformée de Fourier inverse sont réunis dans le tableau XV..

On a montré (§ 1 - formule [24]) que la modulation EXAFS pouvait être exprimée sous la forme :

$$\chi(K) = \sum_j \frac{N_j f_j(K, \pi)}{K R_j^2} e^{-2\sigma_j^2 K^2} e^{-2R_j/\lambda(K)} \sin(2 K R_j + \phi_j(K)) \quad (1)$$

où $f_j(K, \pi)$ est l'amplitude de rétrodiffusion pour chaque type d'atomes j , N_j étant le nombre d'atomes situés à la distance R_j . σ_j est le facteur de Debye-Waller et $\lambda(K)$ le libre parcours moyen électronique; $\phi_j(K)$ est le déphasage total donné par :

$$\phi_j(K) = \phi_a^{l=1}(K) + \phi_b(K) - \pi \quad (2)$$

où $\phi_b(K)$ est la phase de rétrodiffusion du voisin et $\phi_a^{l=1} = 2\delta_1^l$, où δ_1^l est le déphasage d'ordre l de l'atome central. Dans le cas du Fer α chaque atome a respectivement 8 voisins à 2,48 Å et 6 voisins à 2,86 Å. Le signal EXAFS est alors représenté par la formule (1) où la somme est faite sur les deux premières couches de voisins, avec $f_1(K, \pi) = f_2(K, \pi)$ (l'amplitude de rétrodiffusion pour le fer) et $\phi_1(K) = \phi_2(K)$. (les déphasages donnés par le tableau XIII.. Sur la figure 3.5. on compare le spectre EXAFS expérimental avec le spectre EXAFS théorique donné par (1) lorsqu'on prend $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,065$ et $\lambda = 7,0$ Å.

L'amplitude de rétrodiffusion utilisée est représentée sur le tableau XVI., (celle-ci correspond aux valeurs de $f(K,\pi)$ de Teo et Lee^[72] ajustés pour rendre compte de l'amplitude du spectre expérimental).

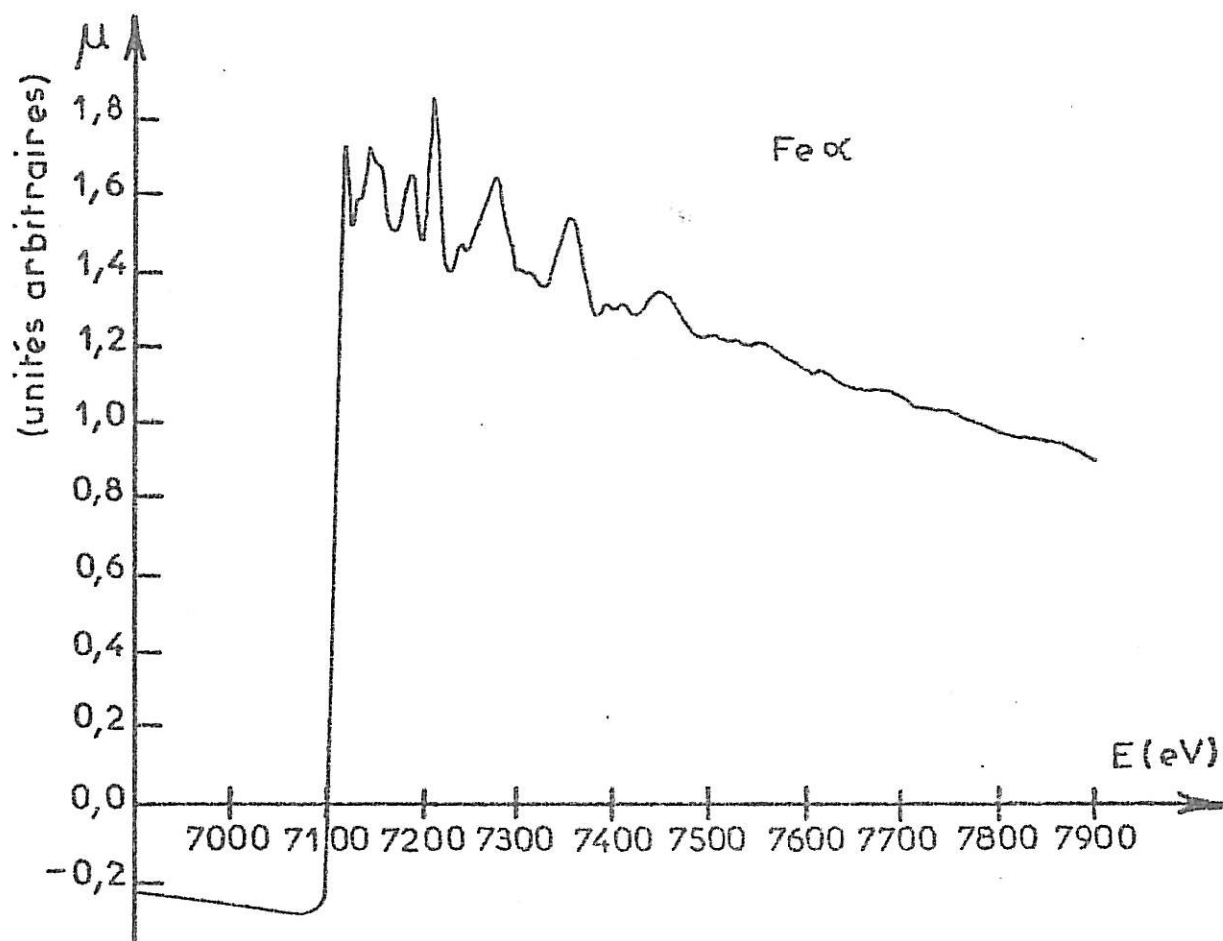
TABLEAU XVI.

K	3,7795	4,2519	4,7243	5,1967	5,6692	6,1416	6,6140	7,0865	
$f(K,\pi)$	0,8307	1,2147	1,1380	1,0006	0,8383	0,7528	0,6748	0,6492	
K	7,5589	8,5038	9,4486	10,3935	11,3384	12,2832	13,2281	14,1729	15,1178
$f(K,\pi)$	0,6136	0,5428	0,4923	0,3704	0,4281	0,4379	0,1442	0,0613	0,0780

Le bon accord pour les zéros des deux spectres (théorique et expérimental), montre que l'ajustement de la phase est bien fait et que le pic principal dans l'espace direct contient bien les deux premières couches de voisins d'atomes de fer.

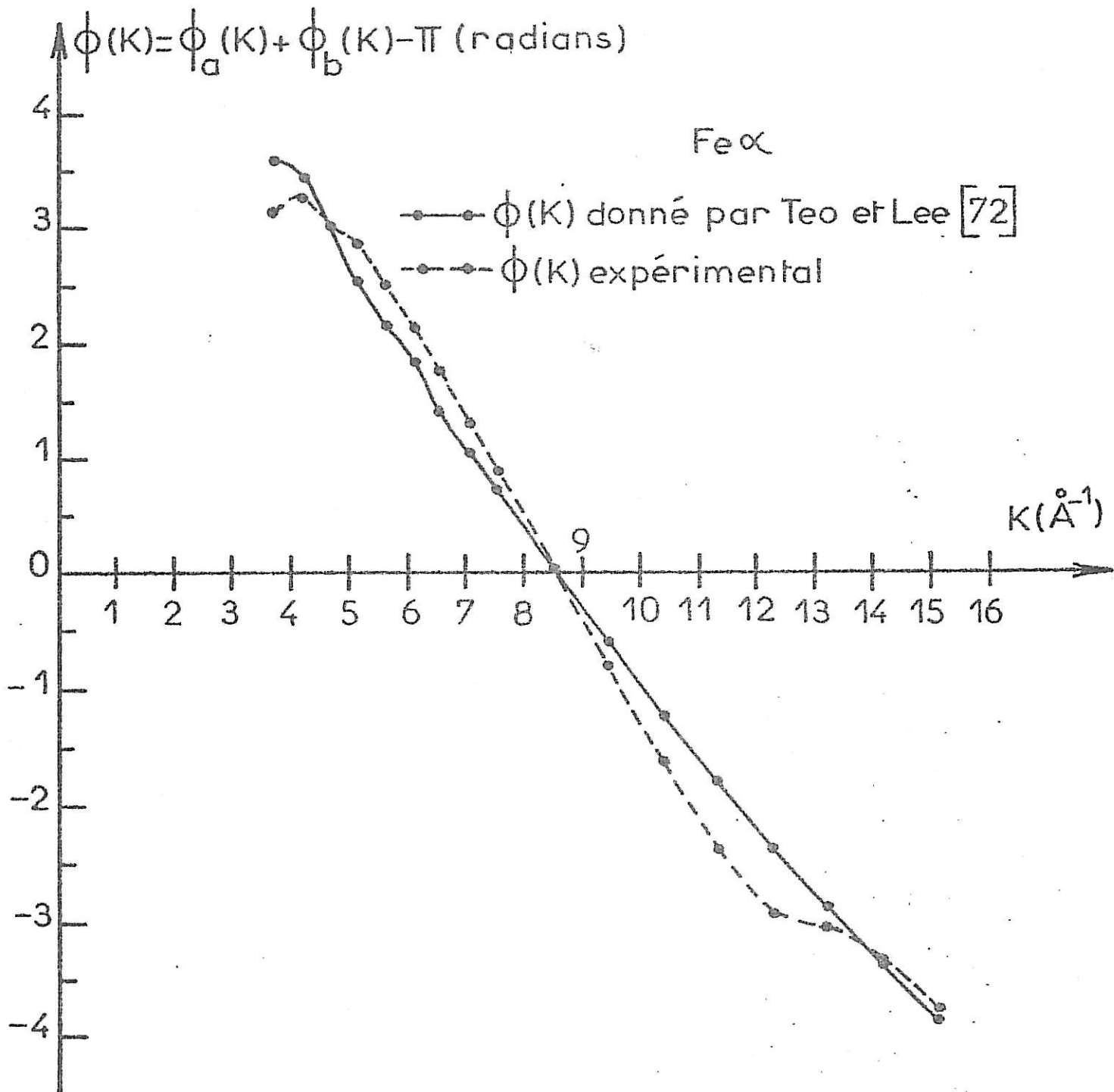
Dans ce qui suit, on utilisera les paramètres suivants :
 pour le seuil, la valeur $E_0 = 7125$ eV,
 pour les déphasages, les valeurs données dans le tableau XIII. et
 pour l'amplitude de rétrodiffusion, les valeurs données dans le tableau XVI.

FIGURE 3.1.



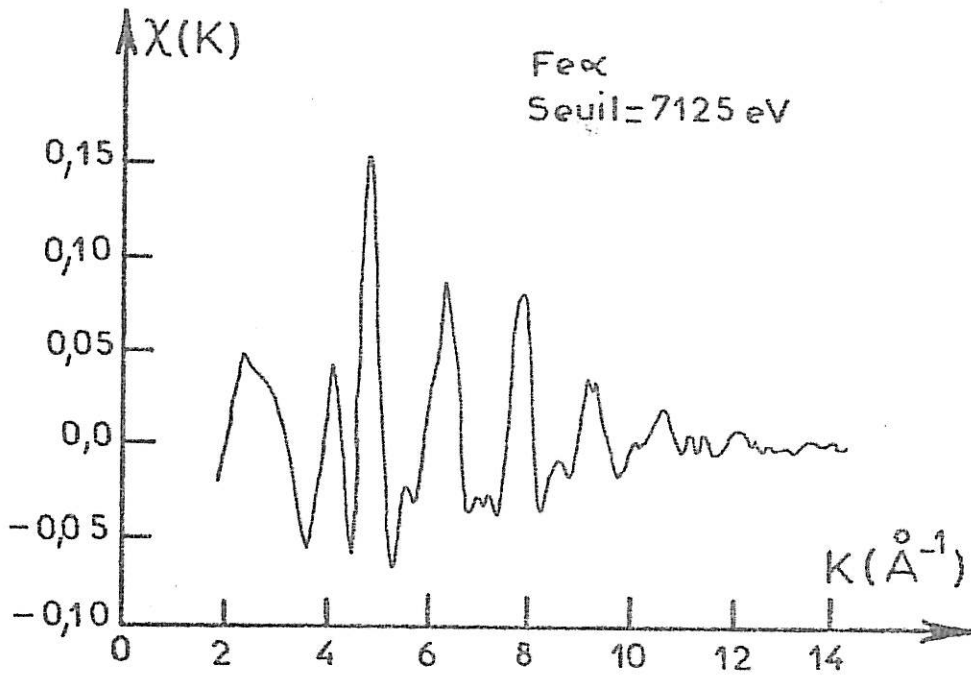
Variation du coefficient d'absorption du fer avec l'énergie.

FIGURE 3.2.



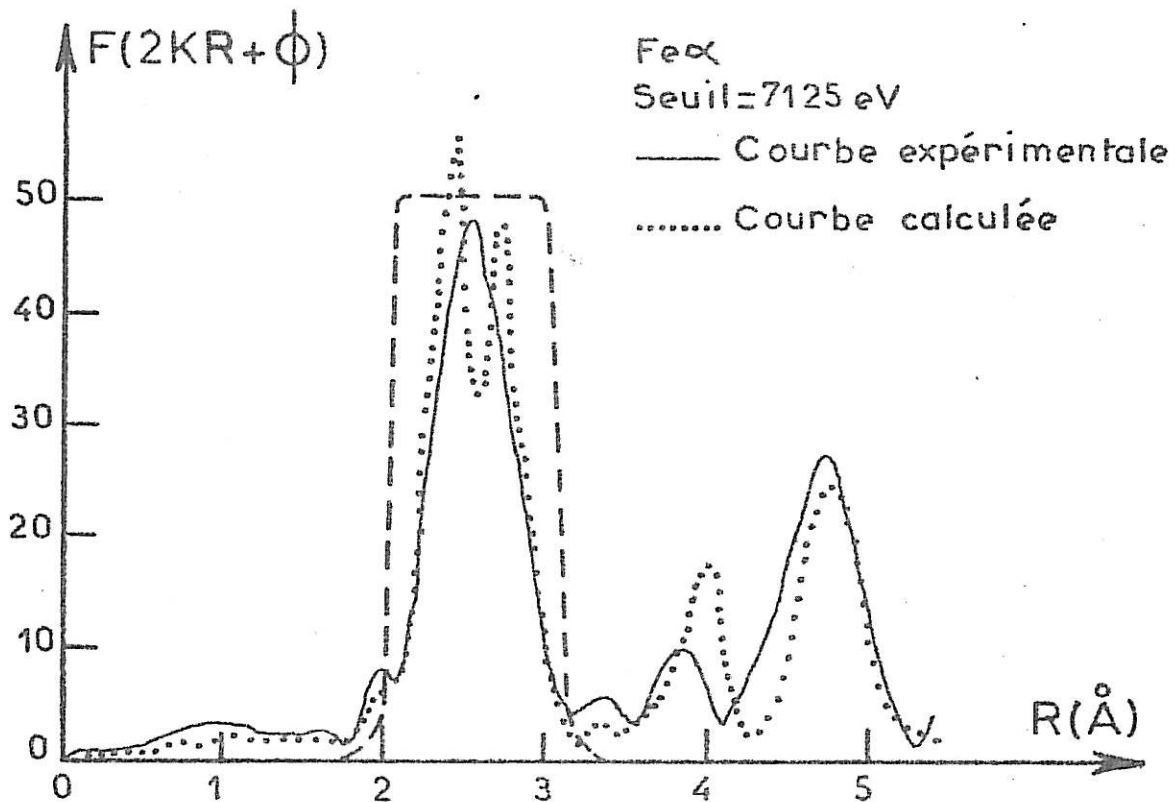
Comparaison des valeurs du déphasage des atomes de fer données par la théorie [72] et par nos résultats expérimentaux.

FIGURE 3.3.



Spectre EXAFS du fer dans l'espace réciproque

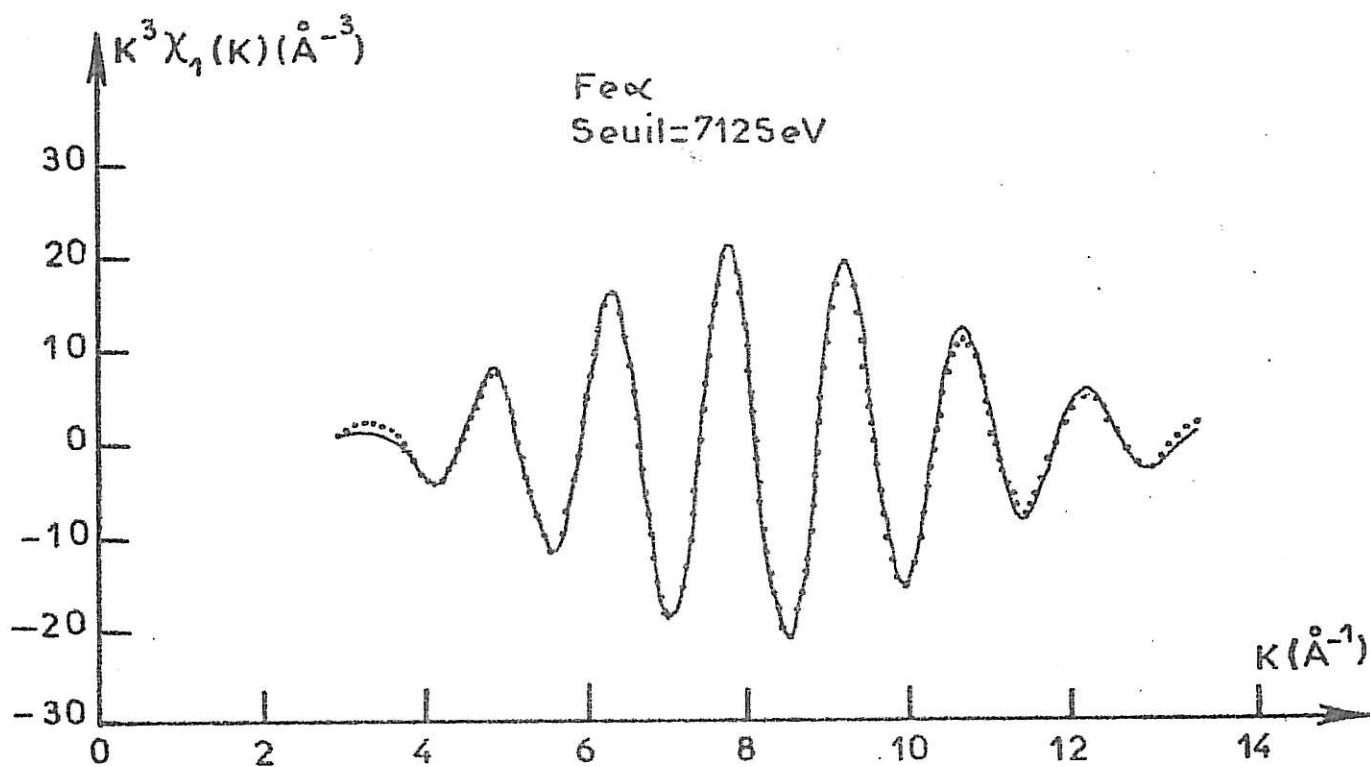
FIGURE 3.4.



Spectre EXAFS du fer dans l'espace direct.

FIGURE 3.5.

... courbe théorique
— courbe expérimentale



Comparaison des spectres EXAFS expérimental et théorique des deux premières couches de coordinnance du fer.

TABLEAU XI.(suite)

E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$	E(eV)	$\mu(u.a.)$
7649.81	1.0933	7699.77	1.0687	7750.10	1.0207	7800.10	0.9794	7850.02	0.9464
7650.96	1.0890	7701.10	1.0731	7750.64	1.0238	7800.78	0.9780	7851.13	0.9478
7652.02	1.0910	7702.16	1.0628	7751.98	1.0196	7802.01	0.9798	7851.69	0.9443
7652.81	1.0908	7702.95	1.0672	7753.06	1.0172	7803.24	0.9747	7852.93	0.9458
7653.98	1.0882	7703.88	1.0659	7754.14	1.0164	7803.92	0.9739	7854.04	0.9414
7655.03	1.0906	7704.94	1.0613	7754.81	1.0150	7804.88	0.9777	7854.87	0.9463
7656.08	1.0852	7706.27	1.0595	7755.89	1.0189	7806.11	0.9750	7855.85	0.9428
7656.99	1.0953	7706.94	1.0639	7757.10	1.0145	7807.21	0.9762	7856.96	0.9435
7657.78	1.0917	7707.73	1.0549	7758.18	1.0152	7807.62	0.9807	7858.21	0.9427
7659.08	1.0913	7709.19	1.0610	7758.72	1.0125	7809.12	0.9795	7858.76	0.9355
7660.00	1.0847	7710.12	1.0578	7759.93	1.0117	7810.08	0.9741	7859.87	0.9410
7661.18	1.0865	7710.79	1.0548	7761.15	1.0136	7811.04	0.9751	7861.12	0.9334
7661.83	1.0932	7711.98	1.0579	7761.96	1.0088	7811.73	0.9757	7862.10	0.9340
7663.01	1.0865	7712.92	1.0532	7762.77	1.0099	7812.96	0.9722	7862.79	0.9309
7664.06	1.0856	7714.11	1.0510	7763.85	1.0050	7814.05	0.9725	7864.04	0.9373
7665.11	1.0882	7714.91	1.0488	7765.20	1.0095	7815.01	0.9709	7865.16	0.9379
7665.90	1.0875	7715.84	1.0478	7766.01	1.0034	7815.70	0.9758	7865.85	0.9329
7668.95	1.0885	7717.04	1.0471	7766.68	0.9965	7817.07	0.9744	7866.96	0.9304
7668.00	1.0893	7718.11	1.0433	7768.04	1.0083	7818.17	0.9627	7867.94	0.9338
7669.05	1.0923	7718.91	1.0480	7769.12	1.0010	7818.86	0.9689	7869.05	0.9330
7669.70	1.0921	7719.97	1.0406	7770.07	0.9993	7819.95	0.9698	7869.75	0.9316
7670.75	1.0936	7720.91	1.0375	7770.88	0.9987	7821.05	0.9676	7870.87	0.9316
7672.07	1.0957	7722.24	1.0433	7771.96	0.9992	7822.01	0.9633	7872.12	0.9261
7672.99	1.0907	7722.91	1.0421	7773.31	0.9960	7822.84	0.9658	7873.10	0.9276
7673.91	1.0927	7723.71	1.0389	7773.86	0.9937	7823.94	0.9685	7873.79	0.9270
7675.09	1.0922	7725.04	1.0382	7774.80	0.9939	7825.04	0.9659	7875.05	0.9241
7675.88	1.0924	7726.11	1.0400	7776.02	0.9955	7826.00	0.9671	7876.03	0.9249
7677.19	1.0928	7726.78	1.0408	7777.11	1.0019	7826.69	0.9634	7876.73	0.9231
7678.12	1.0935	7727.98	1.0385	7777.65	1.0003	7828.06	0.9635	7877.98	0.9225
7678.77	1.0935	7728.92	1.0358	7779.01	0.9900	7829.17	0.9641	7879.10	0.9234
7680.09	1.0858	7730.12	1.0353	7780.09	0.9940	7829.86	0.9659	7879.94	0.9215
7681.01	1.0816	7730.92	1.0383	7781.04	0.9973	7830.96	0.9611	7880.92	0.9207
7682.07	1.0904	7731.86	1.0308	7781.86	0.9888	7831.92	0.9584	7882.03	0.9177
7682.99	1.0845	7733.06	1.0339	7782.94	0.9886	7833.16	0.9571	7883.15	0.9218
7683.91	1.0828	7734.00	1.0334	7784.17	0.9849	7833.71	0.9605	7883.71	0.9204
7685.10	1.0836	7734.67	1.0381	7784.98	0.9858	7834.96	0.9551	7884.97	0.9200
7686.15	1.0850	7736.01	1.0345	7785.50	0.9888	7836.20	0.9621	7886.09	0.9220
7686.68	1.0831	7736.94	1.0285	7787.02	0.9881	7836.89	0.9587	7887.07	0.9118
7688.00	1.0819	7738.22	1.0288	7788.11	0.9831	7837.85	0.9569	7887.77	0.9152
7689.06	1.0836	7738.62	1.0278	7788.65	0.9804	7839.10	0.9573	7889.03	0.9194
7689.98	1.0789	7739.89	1.0270	7790.01	0.9821	7840.06	0.9571	7890.02	0.9157
7690.91	1.0835	7741.10	1.0228	7790.97	0.9835	7840.61	0.9541	7890.58	0.9114
7691.83	1.0779	7742.04	1.0259	7792.06	0.9841	7842.00	0.9526	7891.98	0.9153
7693.15	1.0718	7742.71	1.0270	7792.74	0.9851	7843.10	0.9515	7893.10	0.9064
7694.08	1.0719	7743.92	1.0221	7793.83	0.9853	7843.93	0.9539	7894.06	0.9072
7694.87	1.0704	7744.99	1.0272	7795.05	0.9795	7844.90	0.9503	7894.92	0.9082
7695.93	1.0710	7746.20	1.0230	7796.15	0.9801	7845.87	0.9507	7896.05	0.9077
7696.99	1.0697	7746.87	1.0267	7796.69	0.9867	7847.25	0.9453	7897.17	0.9081
7698.05	1.0739	7747.81	1.0232	7797.92	0.9772	7847.94	0.9487	7897.87	0.9074
7698.98	1.0645	7749.02	1.0243	7799.01	0.9800	7848.78	0.9470	7899.00	0.9023

TABLEAU XIV.

Spectre EXAFS du Fea en fonction du moment K
et des photoélectrons

K (\AA^{-1})	$\chi(K)$	K (\AA^{-1})	$\chi(K)$	K(K) (\AA^{-1})	$\chi(K)$	K (\AA^{-1})	$\chi(K)$	K (\AA^{-1})	$\chi(K)$	K (\AA^{-1})	$\chi(K)$
1.98	-0.0459	4.34	-0.0209	5.82	-0.0386	6.99	-0.0341	7.99	0.0634	8.88	-0.0214
2.04	-0.0381	4.38	-0.0347	5.84	-0.0333	7.01	-0.0333	8.00	0.0557	8.89	-0.0223
2.11	-0.0265	4.40	-0.0462	5.86	-0.0309	7.02	-0.0342	8.02	0.0492	8.90	-0.0210
2.17	-0.0121	4.44	-0.0578	5.89	-0.0265	7.04	-0.0334	8.03	0.0400	8.92	-0.0171
2.23	0.0010	4.47	-0.0652	5.91	-0.0229	7.06	-0.0327	8.05	0.0302	8.93	-0.0154
2.29	0.0149	4.50	-0.0703	5.93	-0.0168	7.08	-0.0331	8.07	0.0239	8.95	-0.0179
2.35	0.0222	4.52	-0.0705	5.95	-0.0143	7.10	-0.0327	8.08	0.0149	8.96	-0.0146
2.40	0.0274	4.55	-0.0685	5.97	-0.0102	7.12	-0.0336	8.10	0.0034	8.98	-0.0142
2.46	0.0312	4.58	-0.0600	6.00	-0.0063	7.13	-0.0322	8.11	-0.0032	8.99	-0.0124
2.51	0.0336	4.61	-0.0451	6.02	-0.0043	7.16	-0.0358	8.13	-0.0163	9.00	-0.0085
2.56	0.0307	4.64	-0.0230	6.04	0.0027	7.17	-0.0292	8.15	-0.0226	9.02	-0.0075
2.61	0.0305	4.67	0.0004	6.06	0.0084	7.19	-0.0292	8.17	-0.0293	9.03	-0.0054
2.66	0.0280	4.70	0.0293	6.09	0.0145	7.21	-0.0303	8.18	-0.0328	9.05	-0.0004
2.71	0.0252	4.72	0.0559	6.10	0.0220	7.22	-0.0281	8.19	-0.0382	9.06	0.0028
2.75	0.0243	4.76	0.0809	6.12	0.0274	7.25	-0.0324	8.22	-0.0406	9.08	0.0056
2.81	0.0233	4.78	0.1015	6.15	0.0359	7.26	-0.0302	8.23	-0.0419	9.09	0.0121
2.85	0.0242	4.81	0.1185	6.17	0.0395	7.28	-0.0338	8.25	-0.0404	9.11	0.0138
2.90	0.0202	4.83	0.1354	6.19	0.0433	7.30	-0.0338	8.26	-0.0417	9.12	0.0158
2.94	0.0191	4.85	0.1445	6.21	0.0479	7.32	-0.0362	8.28	-0.0387	9.14	0.0197
2.98	0.0176	4.89	0.1503	6.23	0.0534	7.33	-0.0369	8.29	-0.0380	9.15	0.0201
3.03	0.0130	4.91	0.1493	6.25	0.0540	7.36	-0.0388	8.31	-0.0355	9.17	0.0249
3.08	0.0112	4.94	0.1415	6.27	0.0580	7.37	-0.0390	8.33	-0.0329	9.18	0.0247
3.11	0.0073	4.96	0.1330	6.30	0.0626	7.39	-0.0410	8.34	-0.0302	9.20	0.0292
3.16	0.0068	4.99	0.1183	6.31	0.0656	7.41	-0.0395	8.36	-0.0276	9.21	0.0312
3.20	0.0049	5.02	0.0993	6.34	0.0718	7.43	-0.0391	8.37	-0.0270	9.22	0.0299
3.24	0.0021	5.04	0.0813	6.36	0.0771	7.44	-0.0379	8.38	-0.0267	9.23	0.0312
3.28	-0.0020	5.07	0.0564	6.38	0.0811	7.46	-0.0360	8.40	-0.0237	9.25	0.0242
3.32	-0.0058	5.10	0.0374	6.40	0.0853	7.48	-0.0319	8.42	-0.0215	9.27	0.0312
3.36	-0.0128	5.12	0.0168	6.42	0.0882	7.49	-0.0288	8.43	-0.0236	9.28	0.0302
3.40	-0.0189	5.15	-0.0017	6.44	0.0915	7.51	-0.0225	8.45	-0.0229	9.29	0.0334
3.43	-0.0290	5.18	-0.0175	6.46	0.0943	7.53	-0.0144	8.46	-0.0200	9.30	0.0279
3.48	-0.0411	5.20	-0.0326	6.48	0.0914	7.55	-0.0106	8.48	-0.0204	9.32	0.0323
3.51	-0.0483	5.23	-0.0485	6.50	0.0892	7.56	-0.0044	8.49	-0.0229	9.34	0.0316
3.55	-0.0556	5.25	-0.0604	6.52	0.0815	7.58	0.0011	8.51	-0.0210	9.35	0.0325
3.58	-0.0621	5.27	-0.0705	6.54	0.0744	7.60	0.0080	8.53	-0.0178	9.37	0.0304
3.62	-0.0648	5.30	-0.0763	6.56	0.0662	7.62	0.0175	8.55	-0.0181	9.37	0.0284
3.66	-0.0658	5.33	-0.0802	6.58	0.0564	7.63	0.0223	8.56	-0.0187	9.39	0.0223
3.69	-0.0667	5.35	-0.0817	6.60	0.0442	7.65	0.0261	8.57	-0.0205	9.40	0.0236
3.72	-0.0633	5.37	-0.0826	6.62	0.0332	7.67	0.0212	8.59	-0.0172	9.42	0.0227
3.76	-0.0587	5.40	-0.0786	6.64	0.0222	7.68	0.0393	8.60	-0.0149	9.44	0.0207
3.80	-0.0517	5.42	-0.0751	6.66	0.0133	7.70	0.0445	8.62	-0.0149	9.45	0.0195
3.83	-0.0471	5.44	-0.0692	6.68	0.0036	7.72	0.0468	8.63	-0.0166	9.46	0.0156
3.87	-0.0355	5.47	-0.0613	6.70	-0.0007	7.74	0.0530	8.65	-0.0161	9.48	0.0151
3.90	-0.0290	5.49	-0.0520	6.72	-0.0083	7.75	0.0569	8.67	-0.0147	9.49	0.0100
3.94	-0.0174	5.52	-0.0451	6.74	-0.0166	7.77	0.0615	8.68	-0.0121	9.51	0.0074
3.97	-0.0058	5.54	-0.0399	6.76	-0.0229	7.78	0.0646	8.70	-0.0124	9.52	0.0073
4.00	0.0016	5.57	-0.0347	6.78	-0.0264	7.81	0.0697	8.71	-0.0105	9.53	0.0093
4.03	0.0118	5.59	-0.0313	6.80	-0.0320	7.82	0.0722	8.73	-0.0152	9.54	0.0046
4.06	0.0212	5.61	-0.0288	6.82	-0.0330	7.84	0.0741	8.74	-0.0135	9.56	-0.0006
4.09	0.0255	5.64	-0.0265	6.83	-0.0371	7.86	0.0782	8.75	-0.0156	9.57	-0.0031
4.13	0.0285	5.65	-0.0307	6.85	-0.0368	7.87	0.0768	8.77	-0.0168	9.59	-0.0022
4.16	0.0279	5.68	-0.0337	6.87	-0.0379	7.89	0.0812	8.79	-0.0161	9.59	-0.0020
4.19	0.0241	5.70	-0.0354	6.89	-0.0376	7.90	0.0784	8.80	-0.0183	9.61	-0.0033
4.23	0.0164	5.73	-0.0392	6.91	-0.0369	7.92	0.0762	8.81	-0.0205	9.63	-0.0018
4.25	0.0099	5.75	-0.0398	6.93	-0.0364	7.94	0.0749	8.83	-0.0209	9.64	-0.0053
4.29	-0.0013	5.78	-0.0412	6.95	-0.0362	7.95	0.0714	8.84	-0.0208	9.65	-0.0091
4.32	-0.0118	5.79	-0.0408	6.97	-0.0334	7.97	0.0682	8.86	-0.0201	9.66	-0.0076

TABLEAU XIV. (suite)

$\frac{0-K}{(A^{-1})}$	X (K)	$\frac{0-K}{(A^{-1})}$	Y (K)	$\frac{K-1}{(A^{-1})}$	X (K)	$\frac{K-1}{(A^{-1})}$	Y (K)	$\frac{K-1}{(A^{-1})}$	X (K)	$\frac{K-1}{(A^{-1})}$	Y (K)
9.68	-0.0121	10.43	-0.0042	11.12	-0.0014	11.77	-0.0063	12.39	0.0056	12.98	-0.0022
9.69	-0.0115	10.44	-0.0031	11.13	-0.0013	11.78	-0.0060	12.40	0.0041	12.99	-0.0064
9.71	-0.0172	10.45	-0.0016	11.14	-0.0017	11.80	-0.0070	12.41	0.0024	13.00	-0.0020
9.72	-0.0152	10.46	-0.0024	11.15	-0.0036	11.81	-0.0049	12.42	0.0051	13.01	-0.0022
9.73	-0.0167	10.47	-0.0026	11.17	-0.0034	11.82	-0.0077	12.43	0.0026	13.02	-0.0028
9.75	-0.0181	10.49	-0.0014	11.18	-0.0012	11.83	-0.0008	12.45	0.0018	13.03	-0.0028
9.76	-0.0199	10.50	-0.0022	11.19	0.0016	11.84	-0.0027	12.45	0.0008	13.04	-0.0019
9.78	-0.0225	10.51	0.0007	11.20	-0.0044	11.85	-0.0022	12.46	0.0006	13.06	-0.0034
9.79	-0.0225	10.53	-0.0040	11.21	-0.0039	11.86	-0.0059	12.48	0.0009	13.06	-0.0046
9.80	-0.0225	10.54	-0.0006	11.23	-0.0015	11.88	-0.0041	12.49	-0.0011	13.07	-0.0040
9.82	-0.0221	10.55	0.0042	11.23	-0.0052	11.88	-0.0005	12.50	0.0024	13.08	-0.0004
9.83	-0.0214	10.56	0.0008	11.25	-0.0065	11.90	-0.0018	12.51	-0.0018	13.09	0.0025
9.84	-0.0227	10.57	0.0030	11.26	-0.0067	11.91	-0.0031	12.52	-0.0033	13.10	0.0017
9.86	-0.0208	10.59	0.0013	11.27	-0.0066	11.92	-0.0008	12.53	0.0011	13.11	-0.0044
9.87	-0.0183	10.60	0.0065	11.28	-0.0034	11.93	-0.0009	12.54	0.0007	13.12	-0.0012
9.88	-0.0173	10.61	0.0066	11.29	-0.0059	11.94	0.0003	12.55	-0.0009	13.13	0.0014
9.89	-0.0184	10.62	0.0112	11.31	-0.0047	11.95	0.0014	12.56	-0.0007	13.14	-0.0037
9.91	-0.0166	10.64	0.0096	11.32	-0.0069	11.96	0.0039	12.57	0.0011	13.15	-0.0034
9.92	-0.0158	10.65	0.0115	11.33	-0.0065	11.97	0.0041	12.58	0.0019	13.16	-0.0052
9.93	-0.0121	10.66	0.0124	11.34	-0.0034	11.98	0.0057	12.59	0.0011	13.17	-0.0035
9.95	-0.0145	10.68	0.0123	11.35	-0.0057	11.99	0.0077	12.60	0.0005	13.18	-0.0018
9.96	-0.0130	10.69	0.0154	11.36	-0.0015	12.00	0.0051	12.61	0.0001	13.19	-0.0017
9.98	-0.0123	10.70	0.0140	11.38	-0.0030	12.01	0.0068	12.62	0.0025	13.20	-0.0044
9.99	-0.0111	10.71	0.0122	11.39	0.0000	12.03	0.0071	12.63	-0.0019	13.21	-0.0059
10.00	-0.0131	10.72	0.0131	11.40	-0.0005	12.04	0.0077	12.64	0.0007	13.22	-0.0041
10.01	-0.0106	10.74	0.0140	11.41	-0.0015	12.05	0.0087	12.65	0.0009	13.23	-0.0027
10.02	-0.0079	10.74	0.0163	11.42	0.0001	12.06	0.0095	12.66	0.0043	13.24	-0.0018
10.04	-0.0079	10.76	0.0123	11.44	0.0000	12.07	0.0100	12.68	0.0026	13.25	-0.0008
10.05	-0.0082	10.77	0.0130	11.44	0.0007	12.08	0.0058	12.68	-0.0008	13.26	-0.0001
10.06	-0.0101	10.78	0.0190	11.46	-0.0025	12.09	0.0036	12.70	0.0002	13.27	-0.0040
10.08	-0.0094	10.80	0.0099	11.47	0.0016	12.10	0.0098	12.70	-0.0002	13.28	-0.0024
10.09	-0.0122	10.81	0.0110	11.48	0.0009	12.11	0.0065	12.72	-0.0002	13.29	0.0023
10.11	-0.0100	10.82	0.0136	11.49	0.0022	12.12	0.0060	12.73	-0.0023	13.30	-0.0034
10.12	-0.0103	10.83	0.0106	11.50	0.0025	12.14	0.0071	12.74	0.0002	13.31	-0.0010
10.13	-0.0106	10.85	0.0041	11.51	0.0007	12.15	0.0086	12.74	0.0013	13.32	-0.0009
10.14	-0.0082	10.85	0.0045	11.53	-0.0010	12.15	0.0076	12.76	-0.0012	13.33	-0.0015
10.15	-0.0147	10.87	0.0057	11.54	0.0011	12.17	0.0076	12.77	0.0026	13.34	0.0003
10.17	-0.0099	10.98	0.0014	11.54	-0.0013	12.18	0.0093	12.78	0.0005	13.35	-0.0025
10.18	-0.0120	10.99	0.0043	11.56	-0.0045	12.19	0.0068	12.79	0.0032	13.36	-0.0026
10.19	-0.0073	10.91	0.0006	11.57	-0.0021	12.20	0.0102	12.80	0.0014	13.37	0.0003
10.21	-0.0061	10.91	-0.0002	11.58	-0.0064	12.21	0.0071	12.81	0.0028	13.38	-0.0003
10.22	-0.0047	10.93	0.0013	11.59	-0.0030	12.22	0.0039	12.82	0.0010	13.39	0.0005
10.24	-0.0093	10.94	0.0004	11.60	-0.0004	12.23	0.0045	12.83	0.0033	13.40	0.0037
10.25	-0.0061	10.96	0.0011	11.62	-0.0077	12.24	0.0040	12.84	0.0012	13.41	0.0036
10.26	-0.0034	10.96	-0.0063	11.63	-0.0069	12.25	0.0050	12.85	0.0002	13.42	0.0005
10.27	-0.0048	10.98	-0.0014	11.64	-0.0079	12.26	0.0047	12.86	0.0003	13.43	0.0016
10.28	-0.0045	10.99	-0.0080	11.65	-0.0070	12.28	0.0079	12.87	-0.0003	13.44	0.0024
10.30	-0.0049	11.00	-0.0047	11.66	-0.0043	12.29	0.0024	12.88	0.0028	13.45	0.0006
10.31	-0.0024	11.01	-0.0055	11.67	-0.0063	12.29	0.0055	12.89	0.0005	13.46	0.0016
10.32	-0.0050	11.02	-0.0049	11.69	-0.0093	12.31	0.0090	12.90	0.0016	13.47	0.0008
10.34	-0.0027	11.04	-0.0025	11.69	-0.0059	12.32	0.0020	12.91	0.0000	13.48	0.0043
10.35	-0.0000	11.05	-0.0016	11.71	-0.0057	12.33	0.0063	12.92	0.0002	13.49	0.0041
10.36	-0.0024	11.06	-0.0027	11.72	-0.0092	12.34	0.0059	12.93	0.0020	13.50	-0.0031
10.37	-0.0021	11.07	-0.0021	11.73	-0.0067	12.35	0.0036	12.94	-0.0007	13.51	0.0013
10.38	-0.0022	11.08	-0.0028	11.74	-0.0092	12.36	0.0031	12.95	0.0004	13.52	0.0024
10.40	-0.0013	11.09	0.0003	11.75	-0.0061	12.37	0.0063	12.96	-0.0022	13.53	0.0015
10.41	-0.0005	11.11	-0.0021	11.76	-0.0081	12.38	0.0009	12.97	0.0014	13.54	-0.0009

K (Å ⁻¹)	χ(K)	K (Å ⁻¹)	χ(K)	K (Å ⁻¹)	χ(K)	K (Å ⁻¹)	χ(K)	K (Å ⁻¹)	χ(K)	K (Å ⁻¹)	χ(K)
13.54	0.0012	13.67	0.0051	13.79	0.0010	13.92	-0.0015	14.04	-0.0021	14.16	-0.0023
13.56	0.0035	13.68	0.0032	13.81	0.0013	13.93	-0.0032	14.05	-0.0011	14.17	0.0011
13.57	0.0024	13.69	0.0025	13.82	0.0027	13.94	0.0017	14.06	-0.0020	14.18	-0.0010
13.58	0.0036	13.70	0.0033	13.82	0.0006	13.95	0.0026	14.07	-0.0018	14.19	-0.0036
13.58	0.0014	13.71	0.0036	13.83	0.0022	13.96	-0.0005	14.08	-0.0008	14.20	-0.0004
13.60	0.0022	13.72	0.0019	13.84	-0.0003	13.97	-0.0016	14.09	-0.0017	14.21	-0.0059
13.61	0.0031	13.73	0.0016	13.85	0.0034	13.97	0.0011	14.10	-0.0017	14.22	-0.0049
13.61	0.0047	13.74	0.0014	13.86	0.0015	13.99	0.0011	14.11	-0.0033	14.23	-0.0038
13.62	0.0020	13.75	0.0034	13.87	0.0025	13.99	0.0005	14.12	0.0000	14.24	-0.0037
13.63	0.0007	13.76	0.0014	13.88	0.0026	14.00	0.0010	14.12	-0.0007	14.25	-0.0029
13.64	0.0003	13.77	0.0022	13.89	-0.0020	14.01	-0.0021	14.13	-0.0003	14.25	-0.0031
13.65	0.0029	13.78	-0.0001	13.90	0.0022	14.02	-0.0007	14.14	0.0015	14.26	-0.0060
13.66	0.0006	13.79	0.0018	13.91	-0.0023	14.03	-0.0007	14.15	-0.0050		

Spectre EXAFS correspondant aux deux premières couches de coordination du Feo

K	$K^3 \chi_f(K)$	K	$K^3 \chi_f(K)$	K	$K^3 \chi_f(K)$	K	$K^3 \chi_f(K)$	K	$K^3 \chi_f(K)$	K	$K^3 \chi_f(K)$	K	$K^3 \chi_f(K)$
(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})	(Å^{-1})	(Å^{-3})
3.00	1.0763	4.12	-4.0704	5.24	0.2750	6.36	16.1333	7.48	3.3349	8.60	-20.2777		
3.02	1.0713	4.14	-4.1434	5.26	-0.5722	6.38	16.1110	7.50	5.0931	8.62	-19.6396		
3.04	1.0670	4.16	-4.1887	5.28	-1.4347	6.40	15.9669	7.52	6.8211	8.64	-18.8556		
3.06	1.0639	4.18	-4.2047	5.30	-2.3063	6.42	15.7005	7.54	8.5056	8.66	-17.9220		
3.08	1.0622	4.20	-4.1898	5.32	-3.1803	6.44	15.3124	7.56	10.1333	8.68	-16.8765		
3.10	1.0624	4.22	-4.1426	5.34	-4.0499	6.46	14.8039	7.58	11.6915	8.70	-15.6977		
3.12	1.0645	4.24	-4.0622	5.36	-4.9085	6.48	14.1776	7.60	13.1678	8.72	-14.4050		
3.14	1.0688	4.26	-3.9477	5.38	-5.7489	6.50	13.4367	7.62	14.5505	8.74	-13.0089		
3.16	1.0752	4.28	-3.7985	5.40	-6.5643	6.52	12.5855	7.64	15.8286	8.76	-11.5205		
3.18	1.0837	4.30	-3.6144	5.42	-7.3479	6.54	11.6294	7.66	16.9919	8.78	-9.9515		
3.20	1.0940	4.32	-3.3953	5.44	-8.0928	6.56	10.5743	7.68	18.0308	8.80	-8.3143		
3.22	1.1060	4.34	-3.1417	5.46	-8.7925	6.58	9.4274	7.70	18.9371	8.82	-6.6219		
3.24	1.1191	4.36	-2.8541	5.48	-9.4405	6.60	8.1962	7.72	19.7032	8.84	-4.8874		
3.26	1.1330	4.38	-2.5334	5.50	-10.0309	6.62	6.8894	7.74	20.3227	8.86	-3.1243		
3.28	1.1471	4.40	-2.1811	5.52	-10.5577	6.64	5.5162	7.76	20.7905	8.88	-1.3464		
3.30	1.1608	4.42	-1.7987	5.54	-11.0156	6.66	4.0863	7.78	21.1024	8.90	0.4328		
3.32	1.1732	4.44	-1.3881	5.56	-11.3997	6.68	2.6102	7.80	21.2556	8.92	2.1996		
3.34	1.1837	4.46	-0.9516	5.58	-11.7055	6.70	1.0987	7.82	21.2484	8.94	3.9405		
3.36	1.1914	4.48	-0.4917	5.60	-11.9291	6.72	-0.4365	7.84	21.0806	8.96	5.6424		
3.38	1.1954	4.50	-0.0113	5.62	-12.0672	6.74	-1.9851	7.86	20.7529	8.98	7.2923		
3.40	1.1948	4.52	0.4865	5.64	-12.1170	6.76	-3.5340	7.88	20.2676	9.00	8.8781		
3.42	1.1886	4.54	0.9983	5.66	-12.0763	6.78	-5.0718	7.90	19.6280	9.02	10.3879		
3.44	1.1759	4.56	1.5206	5.68	-11.9439	6.80	-6.5865	7.92	18.8388	9.04	11.8107		
3.46	1.1558	4.58	2.0495	5.70	-11.7190	6.82	-8.0663	7.94	17.9057	9.06	13.1362		
3.48	1.1274	4.60	2.5809	5.72	-11.4016	6.84	-9.4993	7.96	16.8356	9.08	14.3548		
3.50	1.0897	4.62	3.1108	5.74	-10.9923	6.86	-10.8742	7.98	15.6366	9.10	15.4579		
3.52	1.0420	4.64	3.6349	5.76	-10.4928	6.88	-12.1797	8.00	14.3177	9.12	16.4378		
3.54	0.9834	4.66	4.1486	5.78	-9.9053	6.90	-13.4052	8.02	12.8889	9.14	17.2880		
3.56	0.9134	4.68	4.6478	5.80	-9.2325	6.92	-14.5405	8.04	11.3612	9.16	18.0028		
3.58	0.8313	4.70	5.1278	5.82	-8.4784	6.94	-15.5761	8.06	9.7460	9.18	18.5778		
3.60	0.7367	4.72	5.5842	5.84	-7.6471	6.96	-16.5031	8.08	8.0559	9.20	19.0095		
3.62	0.6292	4.74	6.0128	5.86	-6.7439	6.98	-17.3133	8.10	6.3037	9.22	19.2959		
3.64	0.5087	4.76	6.4091	5.88	-5.7743	7.00	-17.9996	8.12	4.5029	9.24	19.4357		
3.66	0.3751	4.78	6.7691	5.90	-4.7448	7.02	-18.5556	8.14	2.6674	9.26	19.4290		
3.68	0.2284	4.80	7.0888	5.92	-3.6623	7.04	-18.9760	8.16	0.8112	9.28	19.2771		
3.70	0.0690	4.82	7.3645	5.94	-2.5343	7.06	-19.2563	8.18	-1.0513	9.30	18.9823		
3.72	-0.1029	4.84	7.5927	5.96	-1.3686	7.08	-19.3933	8.20	-2.9059	9.32	18.5479		
3.74	-0.2863	4.86	7.7701	5.98	-0.1737	7.10	-19.3849	8.22	-4.7382	9.34	17.9786		
3.76	-0.4808	4.88	7.8939	6.00	1.0418	7.12	-19.2299	8.24	-6.5341	9.36	17.2797		
3.78	-0.6854	4.90	7.9616	6.02	2.2687	7.14	-18.9283	8.26	-8.2799	9.38	16.4577		
3.80	-0.8968	4.92	7.9710	6.04	3.4978	7.16	-18.4816	8.28	-9.9621	9.40	15.5200		
3.82	-1.1198	4.94	7.9205	6.06	4.7197	7.18	-17.8919	8.30	-11.5678	9.42	14.4746		
3.84	-1.3470	4.96	7.8087	6.08	5.9249	7.20	-17.1629	8.32	-13.0848	9.44	13.3306		
3.86	-1.5787	4.98	7.6348	6.10	7.1037	7.22	-16.2991	8.34	-14.5014	9.46	12.0975		
3.88	-1.8132	5.00	7.3986	6.12	8.2468	7.24	-15.3063	8.36	-15.8070	9.48	10.7855		
3.90	-2.0486	5.02	7.1003	6.14	9.3447	7.26	-14.1912	8.38	-16.9915	9.50	9.4055		
3.92	-2.2829	5.04	6.7404	6.16	10.3885	7.28	-12.9616	8.40	-18.0460	9.52	7.9683		
3.94	-2.5140	5.06	6.3202	6.18	11.3691	7.30	-11.6263	8.42	-18.9627	9.54	6.4857		
3.96	-2.7395	5.08	5.8414	6.20	12.2781	7.32	-10.1948	8.44	-19.7346	9.56	4.9692		
3.98	-2.9574	5.10	5.3063	6.22	13.1076	7.34	-8.6776	8.46	-20.3563	9.58	3.4309		
4.00	-3.1653	5.12	4.7176	6.24	13.8499	7.36	-7.0858	8.48	-20.8231	9.60	1.8822		
4.02	-3.3607	5.14	4.0786	6.26	14.4982	7.38	-5.4313	8.50	-21.1315	9.62	0.3354		
4.04	-3.5413	5.16	3.3930	6.28	15.0461	7.40	-3.7264	8.52	-21.2804	9.64	-1.1980		
4.06	-3.7049	5.18	2.6649	6.30	15.4880	7.42	-1.9840	8.54	-21.2682	9.66	-2.7065		
4.08	-3.8491	5.20	1.8992	6.32	15.9190	7.44	-0.2173	8.56	-21.0956	9.68	-4.1790		
4.10	-3.9716	5.22	1.1007	6.34	16.0352	7.46	1.5602	8.58	-20.7645	9.70	-5.6047		

TABLEAU XV. (suite)

K	$K^2 Y_f(K)$	K	$K^3 X_f(K)$	F	$F^2 Y_f(K)$	K	$K^3 X_f(K)$	K	$K^3 Y_f(K)$	K	$K^3 Y_f(K)$	$K^3 Y_f(K)$
(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-1})	(A^{-3})	(A^{-3})
9.72	-6.9733	10.40	2.3760	11.08	1.0896	11.76	-2.9722	12.44	3.3341	13.12	-2.6383	
9.74	-8.2752	10.42	3.5076	11.10	0.2214	11.78	-2.3929	12.46	3.0087	13.14	-2.4968	
9.76	-9.5013	10.44	4.5959	11.12	-0.6308	11.80	-1.8106	12.48	2.6717	13.16	-2.3430	
9.78	-10.6432	10.46	5.6335	11.14	-1.4616	11.82	-1.2294	12.50	2.3255	13.18	-2.1784	
9.80	-11.6933	10.48	6.6136	11.16	-2.2654	11.84	-0.6534	12.52	1.9729	13.20	-2.0045	
9.82	-12.6448	10.50	7.5299	11.18	-3.0369	11.86	-0.0865	12.54	1.6165	13.22	-1.8228	
9.84	-13.4916	10.52	8.3767	11.20	-3.7713	11.88	0.4676	12.56	1.2589	13.24	-1.6349	
9.86	-14.2287	10.54	9.1490	11.22	-4.4642	11.90	1.0053	12.58	0.9025	13.26	-1.4423	
9.88	-14.8518	10.56	9.8423	11.24	-5.1114	11.92	1.5233	12.60	0.5497	13.28	-1.2465	
9.90	-15.3578	10.58	10.4529	11.26	-5.7093	11.94	2.0185	12.62	0.2031	13.30	-1.0491	
9.92	-15.7442	10.60	10.9778	11.28	-6.2547	11.96	2.4880	12.64	-0.1354	13.32	-0.8514	
9.94	-16.0097	10.62	11.4145	11.30	-6.7447	11.98	2.9291	12.66	-0.4634	13.34	-0.6550	
9.96	-16.1539	10.64	11.7615	11.32	-7.1772	12.00	3.3394	12.68	-0.7791	13.36	-0.4611	
9.98	-16.1773	10.66	12.0178	11.34	-7.5503	12.02	3.7170	12.70	-1.0805	13.38	-0.2710	
10.00	-16.0812	10.68	12.1831	11.36	-7.8626	12.04	4.0599	12.72	-1.3661	13.40	-0.0860	
10.02	-15.8681	10.70	12.2578	11.38	-8.1133	12.06	4.3667	12.74	-1.6343	13.42	0.0929	
10.04	-15.5410	10.72	12.2432	11.40	-8.3018	12.08	4.6361	12.76	-1.8836	13.44	0.2645	
10.06	-15.1041	10.74	12.1409	11.42	-8.4284	12.10	4.8672	12.78	-2.1130	13.46	0.4280	
10.08	-14.5620	10.76	11.9532	11.44	-8.4933	12.12	5.0593	12.80	-2.3213	13.48	0.5824	
10.10	-13.9203	10.78	11.6832	11.46	-8.4977	12.14	5.2122	12.82	-2.5079	13.50	0.7271	
10.12	-13.1853	10.80	11.3343	11.48	-8.4427	12.16	5.3257	12.84	-2.6719	13.52	0.8613	
10.14	-12.3636	10.82	10.9107	11.50	-8.3301	12.18	5.4000	12.86	-2.8129	13.54	0.9845	
10.16	-11.4629	10.84	10.4167	11.52	-8.1621	12.20	5.4357	12.88	-2.9306	13.56	1.0962	
10.18	-10.4908	10.86	9.8572	11.54	-7.9410	12.22	5.4334	12.90	-3.0250	13.58	1.1962	
10.20	-9.4557	10.88	9.2379	11.56	-7.6696	12.24	5.3942	12.92	-3.0959	13.60	1.2841	
10.22	-8.3662	10.90	8.5642	11.58	-7.3511	12.26	5.3193	12.94	-3.1437	13.62	1.3599	
10.24	-7.2314	10.92	7.8420	11.60	-6.9887	12.28	5.2101	12.96	-3.1687	13.64	1.4234	
10.26	-6.0603	10.94	7.0775	11.62	-6.5860	12.30	5.0683	12.98	-3.1714	13.66	1.4748	
10.28	-4.8622	10.96	6.2772	11.64	-6.1467	12.32	4.8956	13.00	-3.1525	13.68	1.5142	
10.30	-3.6464	10.98	5.4476	11.66	-5.6748	12.34	4.6942	13.02	-3.1123	13.70	1.5417	
10.32	-2.4223	11.00	4.5951	11.68	-5.1744	12.36	4.4661	13.04	-3.0532	13.72	1.5577	
10.34	-1.1990	11.02	3.7266	11.70	-4.6497	12.38	4.2136	13.06	-2.9748			
10.36	0.0143	11.04	2.8485	11.72	-4.1049	12.40	3.9391	13.08	-2.8786			
10.38	1.2088	11.06	1.9672	11.74	-3.5443	12.42	3.6451	13.10	-2.7661			

3.2.4. Les autres couches de coordinance

Sur la figure 3.4 on a représenté en pointillés la Transformée de Fourier de la modulation EXAFS calculée à partir de la relation (1). Les troisième et quatrième maxima de cette courbe correspondent respectivement aux voisins situés à $4,05 \text{ \AA}$ et aux 4e et 5e voisins situés à $4,74 \text{ \AA}$ et $4,96 \text{ \AA}$.

Sur cette figure on voit qu'on peut reconnaître les 3e, 4e et 5e couches de voisins dans le cristal Fe α (courbe en pointillés), mais il y a un décalage entre leur position et les abscisses des maxima de la courbe expérimentale (courbe en trait plein).

En outre, il y a un écart dans les amplitudes. Ce résultat est en accord avec les travaux de Knapp et al. [39]. Les Transformées de Fourier des spectres EXAFS mesurés à différentes températures (figure 3.6.) montrent un comportement analogue (figure 3.4.), indépendant de la température, donc du facteur de Debye-Waller. Par conséquent, les Transformées de Fourier inverses relatives à la troisième et à la quatrième couche de coordinance ne coïncident pas avec les spectres EXAFS calculés à partir de (1).

On pourrait tenter d'interpréter ces écarts en admettant que les distances atomiques des 3e, 4e ou 5e voisins ne sont pas distribuées autour d'une valeur moyenne selon une fonction de Gauss (c.f. chap. I.).

Etant donné que les deux premières couches ont pu être ajustées par des gaussiennes symétriques, il nous semble difficile de concevoir des distributions asymétriques pour les voisins éloignés dans le Fer cristallin.

Par contre, les effets de diffusion multiples peuvent être importants à partir de la troisième couche de coordinance dans le Fe α . Cette explication nous semble être "physiquement" la plus plausible, même s'il avait été admis dans le premier chapitre que les effets de diffusion multiple étaient négligeables dans les premières couches de voisins, sauf s'il y avait des effets d'ombre.

Ces effets d'ombre n'interviennent dans le $\text{Fe}\alpha$ qu'à partir de la cinquième couche de voisins, comme le montre la figure 3.7. où le cinquième voisin est caché par le premier.

FIGURE 3.6.

Courbes représentatives de $F(2KR + \phi)$ à deux températures différentes [39].

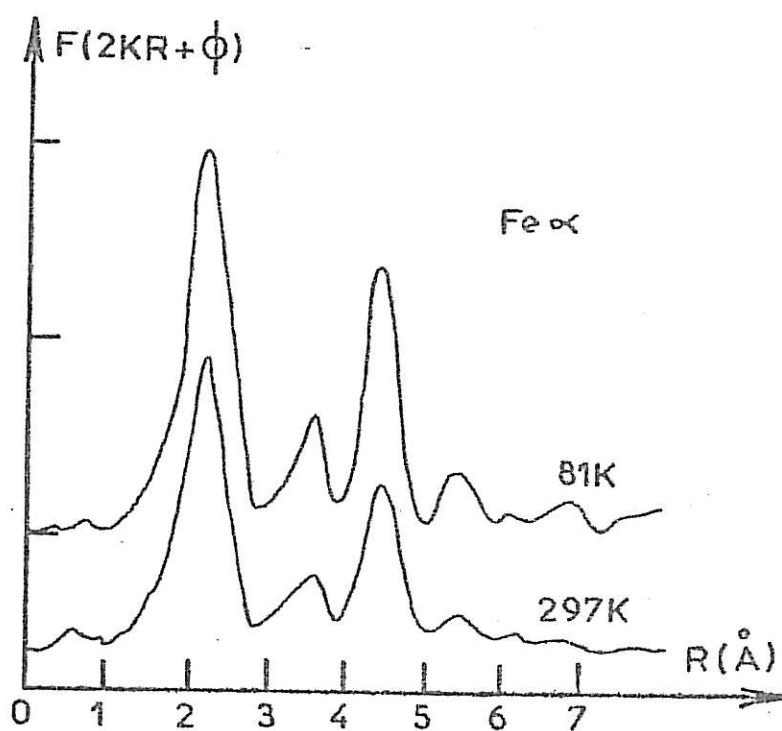
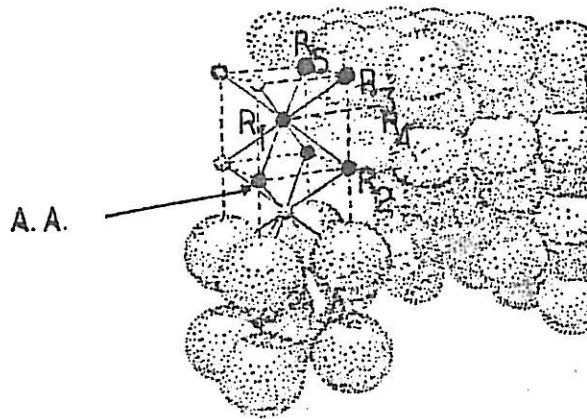


FIGURE 3.7.

Représentation des cinq premières distances atomiques dans un cristal de Fer :



A température ambiante [28] :

$$R_1 = 2,48 \text{ \AA}, R_2 = 2,86 \text{ \AA}, R_3 = 4,04 \text{ \AA}, R_4 = 4,74 \text{ \AA}, R_5 = 4,96 \text{ \AA}$$

Cependant, il convient de remarquer que par suite de la structure cc. du Fer les troisièmes voisins et suivants sont très éloignés de l'atome absorbeur (figure 3.7) et les diffusions multiples ne sont probablement plus négligeables.

Il serait intéressant de vérifier pour d'autres matériaux de structure cubique centrée, si on obtient des résultats analogues et si le signal EXAFS donné par la formule (1) n'est valable que pour les deux premières couches de coordination .

A notre connaissance, l'étude par EXAFS d'autres matériaux de structure cubique centrée n'a pas été faite.

En conclusion, notre étude sur le Fe_{80} montre que la formule (1) permettant le calcul des données structurales à partir de la modulation EXAFS n'est applicable que pour les deux premières couches de coordinance. Probablement à cause de la structure cubique centrée de cet élément, l'éloignement des autres voisins oblige à tenir compte de la diffusion multiple.

Cependant, dans l'étude des matériaux amorphes à base de fer, qui va être décrite, les effets de diffusion multiple auront peu d'importance puisque seule la première couche de coordinance des atomes de fer contribue aux modulations EXAFS.

3.3. L'Alliage amorphe $Fe_{80}B_{20}$

3.3.1. Le spectre expérimental : étude d'un échantillon à température ambiante et à basse température

Les échantillons de fer-bore amorphe sont d'origine commerciale. Ils se présentent sous la forme d'un ruban de 2 mm de large et d'environ 50 μm d'épaisseur. L'épaisseur optimale x pour les mesures d'EXAFS par transmission est $x \approx \frac{1}{\mu}$ à $\frac{2}{\mu}$ (c.f. chap II), soit $x \leq 10 \mu m$ dans le cas du fer. Il a donc été nécessaire d'amincir les échantillons; cette opération a été rendue délicate à cause de la dimension des rubans et par la nécessité de préparer des échantillons d'épaisseur homogène. En fait, les rubans ont été amincis par abrasion jusqu'à des épaisseurs voisines de 25 μm . Ces épaisseurs supérieures à la valeur optimale diminuent le signal EXAFS et favorisent la transmission d'harmoniques ; c'est ce que montre la figure 3.8. relative à l'alliage amorphe $Fe_{80}B_{20}$, donnant le signal EXAFS en fonction de k (le seuil d'énergie utilisé a été celui du fer (c.f. 3.2.2.)). Au delà de $k = 8 \text{ \AA}^{-1}$, le rapport signal sur bruit est très affaibli et on remarque un "glitch" après 10 \AA^{-1} . Dans ces conditions, les données expérimentales ont été multipliées par la fonction d'amortissement de Tournarie (c.f. chap. I) de manière à annuler le signal au delà de 10 \AA^{-1} .

La Transformée de Fourier obtenue après les corrections habituelles est représentée sur la figure 3.9.

On remarque que le premier maximum situé à $2,48 \text{ \AA}$ représente les corrélations Fe-Fe, les corrélations Fe-B n'apparaissant pas; en effet, si l'on "extrapole" les amplitudes de rétrodiffusion données par Teo et Lee^[72] pour calculer l'amplitude du bore, on remarque que celle-ci est négligeable, sauf aux très faibles valeurs de K. (On a pu vérifier sur un calcul de simulation que l'introduction du bore ne modifiait pas de façon sensible le signal $\chi(K)$ du fer-bore pour des $K \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$).

Sur la figure 3.10 on compare les spectres EXAFS d'un échantillon amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ étudié à température ambiante $\approx 300 \text{ K}$ et à $T = 25 \text{ K}$. On remarque que les oscillations EXAFS sont en phase dans les deux cas, mais que les amplitudes de celles-ci s'amortissent plus vite aux grandes valeurs de K lorsque l'échantillon est étudié à température ambiante (en raison du facteur de Debye-Waller). L'accroissement d'environ 6% à basse température de la hauteur de la discontinuité de μ est probablement dû à une variation de l'épaisseur traversée par les rayons X lorsque l'échantillon a été introduit dans le cryostat où s'est effectué le refroidissement. Sur la figure 3.11 on a tracé le spectre EXAFS $K^3 \chi(K)$ en fonction de K.

Les Transformées de Fourier de ces spectres EXAFS sont représentées sur la figure 3.12. On peut remarquer que le pic principal de la fonction $F(2KR+\phi)$ relative à l'échantillon étudié à $T=25 \text{ K}$ est plus étroit et possède une amplitude de 25% plus grande que celle du pic correspondant à l'échantillon étudié à température ambiante; par contre l'abscisse du maximum est la même, située à $R = 2,48 \text{ \AA}$.

En isolant les premières couches de coordination on peut calculer les Transformées de Fourier inverses représentées sur la figure 3.13. Comme on s'y attendait, les oscillations sont en phase dans les deux cas et les amplitudes de $K^3 \chi_1(K)$ sont plus petites pour le spectre correspondant à l'échantillon étudié à température ambiante (surtout aux grandes valeurs de K).

On peut donc conclure que la première distance de coordination R trouvée égale à $2,48 \text{ \AA}$ ne dépend pas de la température. Cette valeur est plus petite d'environ $1/10$ d'Angström que celle trouvée par diffraction des rayons X ou des neutrons [43] et [64].

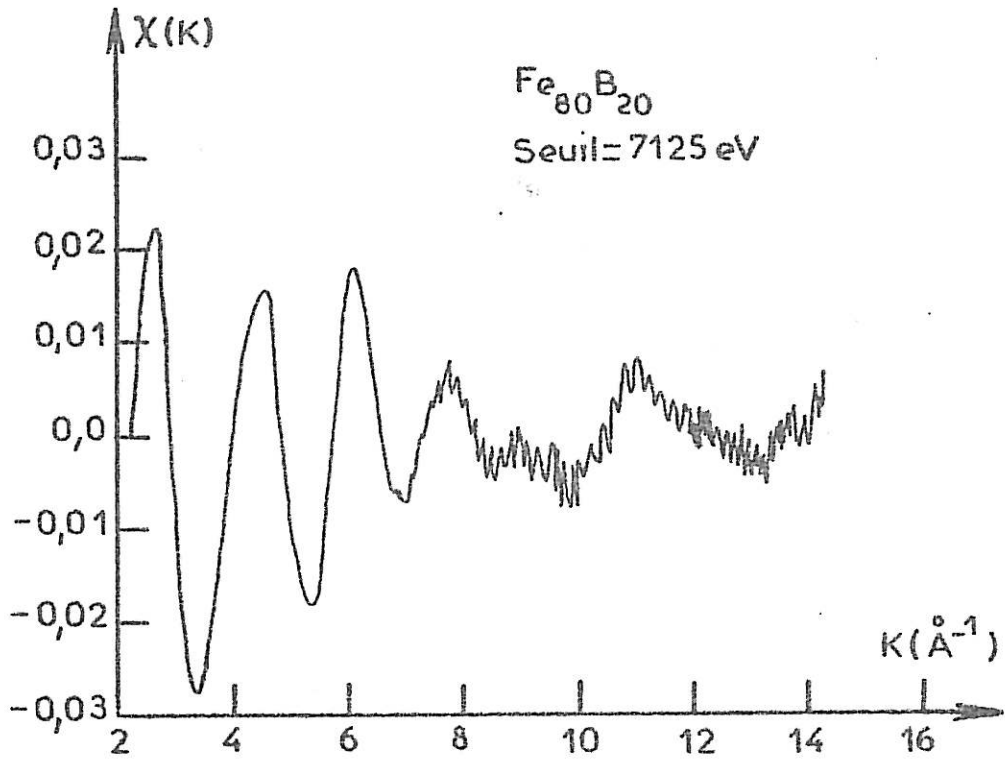
Pour expliquer ce désaccord, certains auteurs ont envisagé plusieurs hypothèses que l'on se propose de discuter :

A - Le déphasage $\phi(K)$ du Fer cristallin utilisé pour ce calcul n'est pas applicable à l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$; la non transférabilité du déphasage du Fer à l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ pouvant éventuellement s'expliquer par l'hybridation des orbitales S et d dans la structure de bande de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ [10]. Dans ce cas il conviendrait d'utiliser le déphasage du composé cristallin Fe_3B . D'après l'ordre des réactions (c.f. introduction chap. III), cette phase métastable est l'arrangement cristallin qui apparaît dans les premiers stades de la cristallisation du matériau amorphe.

Malheureusement, la structure de cette forme cristalline n'est pas connue. On peut néanmoins douter de la non transférabilité du déphasage $\phi(K)$ du $\text{Fe}\alpha$ aux composés Fer-Bore, puisqu'il sera montré dans le paragraphe suivant que le spectre EXAFS du composé Fe_2B est correctement interprété en utilisant précisément le déphasage du $\text{Fe}\alpha$.

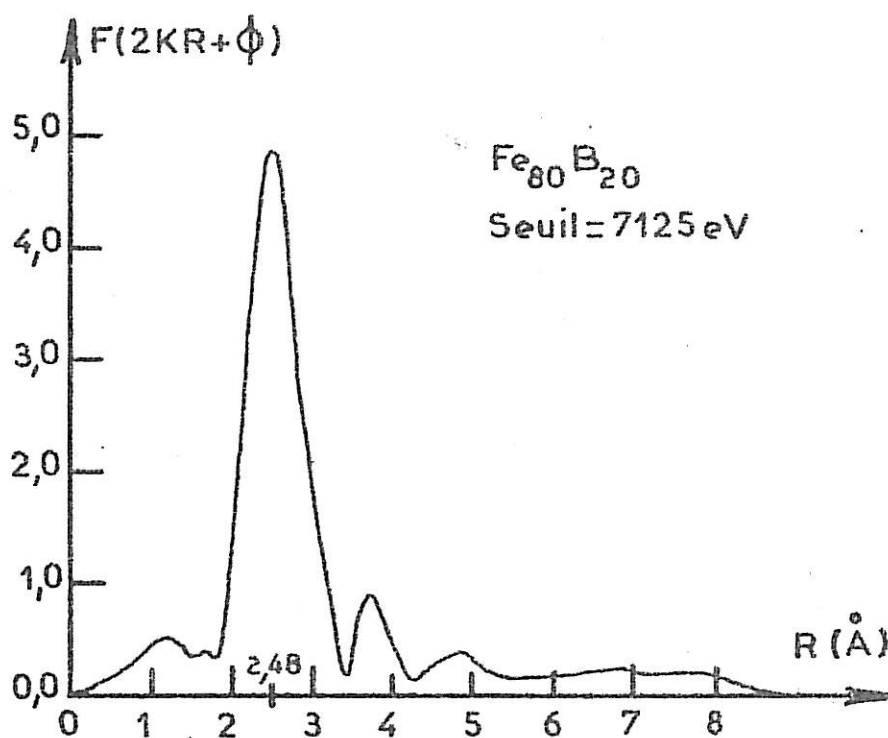
B - A cause du désordre de position des atomes de Fer dans l'alliage amorphe, les distances atomiques ne sont pas distribuées autour d'une valeur moyenne selon une fonction de Gauss, ou bien, la première couche de coordination contient en fait plusieurs sous-couches ; cette éventualité sera étudiée dans la section 3.3.3. Cette dernière hypothèse paraît la plus plausible, puisqu'un ajustement de la position du seuil par transformation inverse de la première couche de coordination dépend de la méthode choisie (B ou C, chap. I), et l'on sait (c.f. chap. 1.3.3.) que c'est le signe d'une distribution asymétrique.

FIGURE 3.8.



Spectre EXAFS de l'alliage amorphe Fe₈₀B₂₀

FIGURE 3.9.



Module de la Transformée de Fourier du spectre EXAFS de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

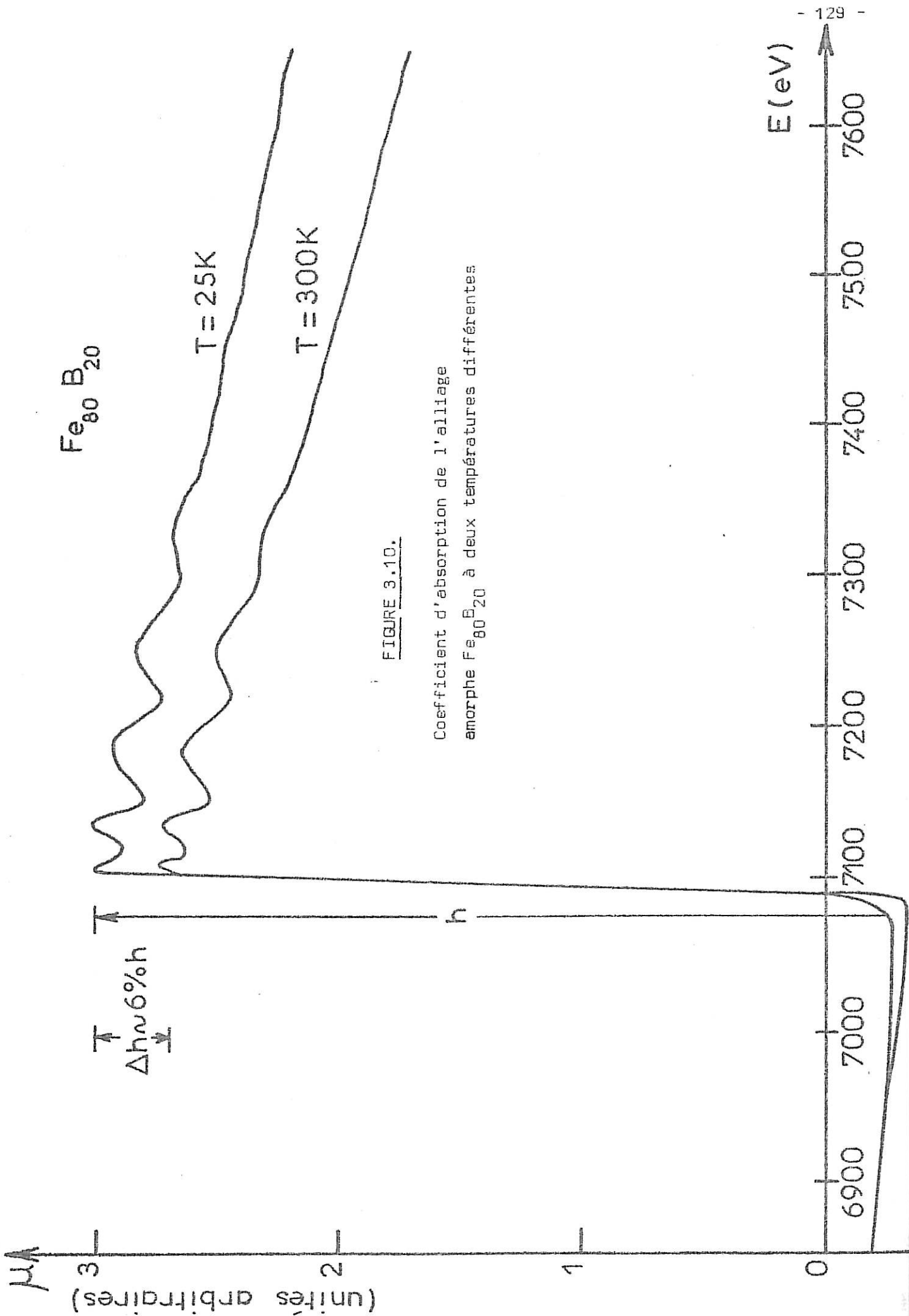
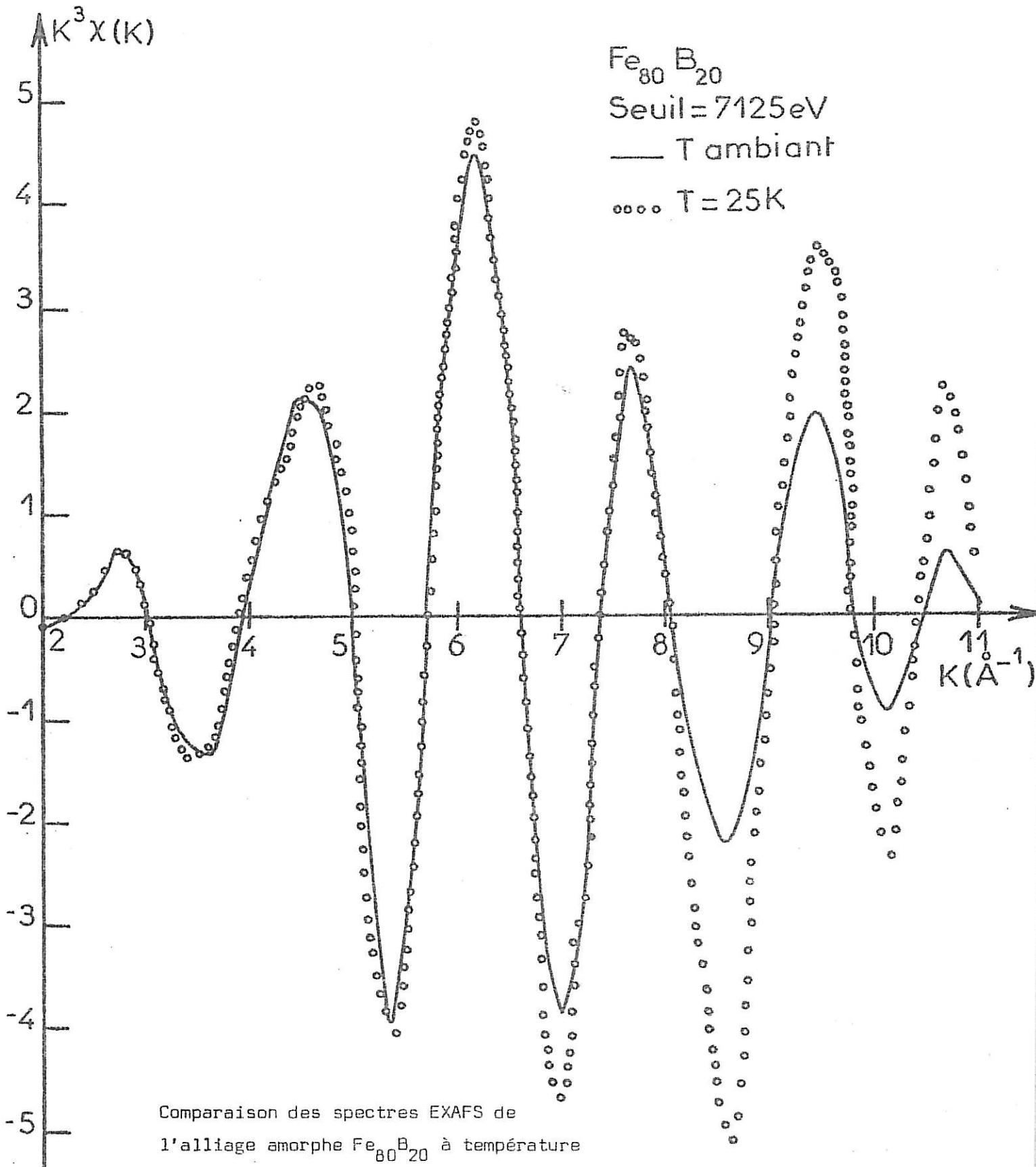


FIGURE 3.10.

Coefficient d'absorption de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ à deux températures différentes.

FIGURE 3.11.

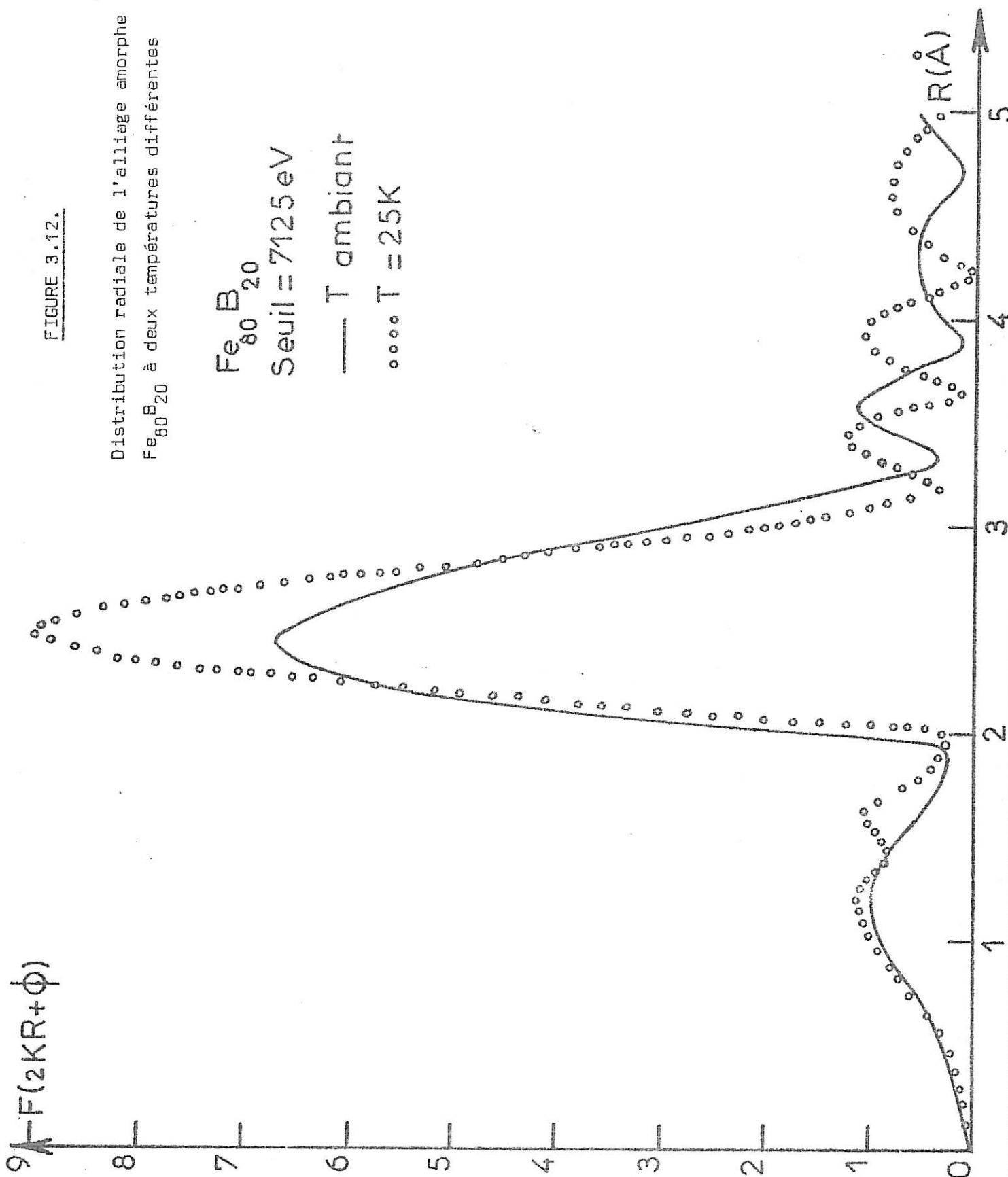


Comparaison des spectres EXAFS de l'alliage amorphe $Fe_{80}B_{20}$ à température ambiante et basse température

FIGURE 3.12.

Distribution radiale de l'alliage amorphe
 $Fe_{80}B_{20}$ à deux températures différentes

$Fe_{80}B_{20}$
Seuil = 7125 eV
— T ambient
o o o T = 25K



Fe₈₀B₂₀
Seuil = 7125 eV
— T ambient
o... T = 25K

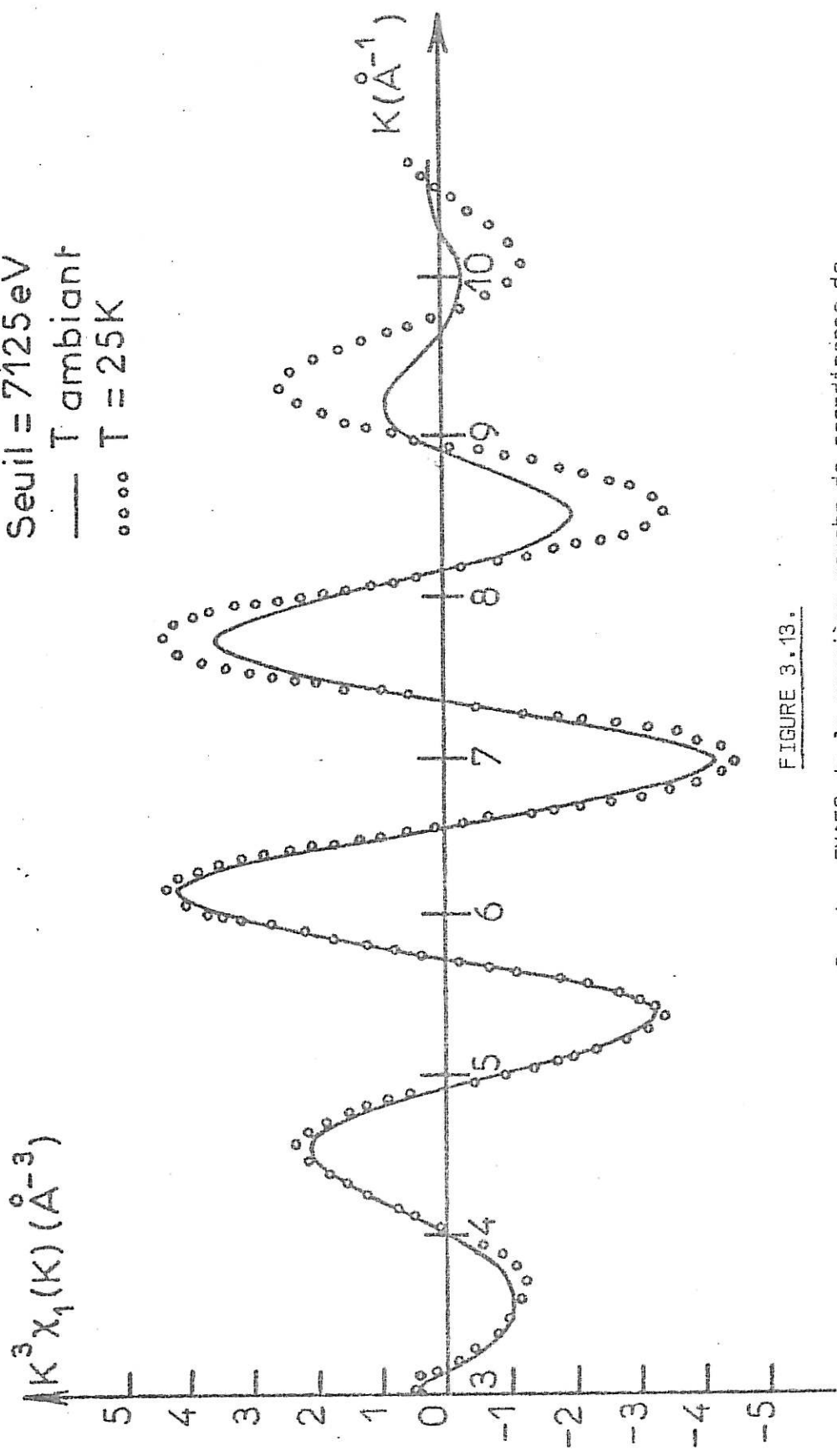


FIGURE 3.13.

Spectre EXAFS de la première couche de coordination de l'alliage amorphe Fe₈₀B₂₀ à deux températures différentes

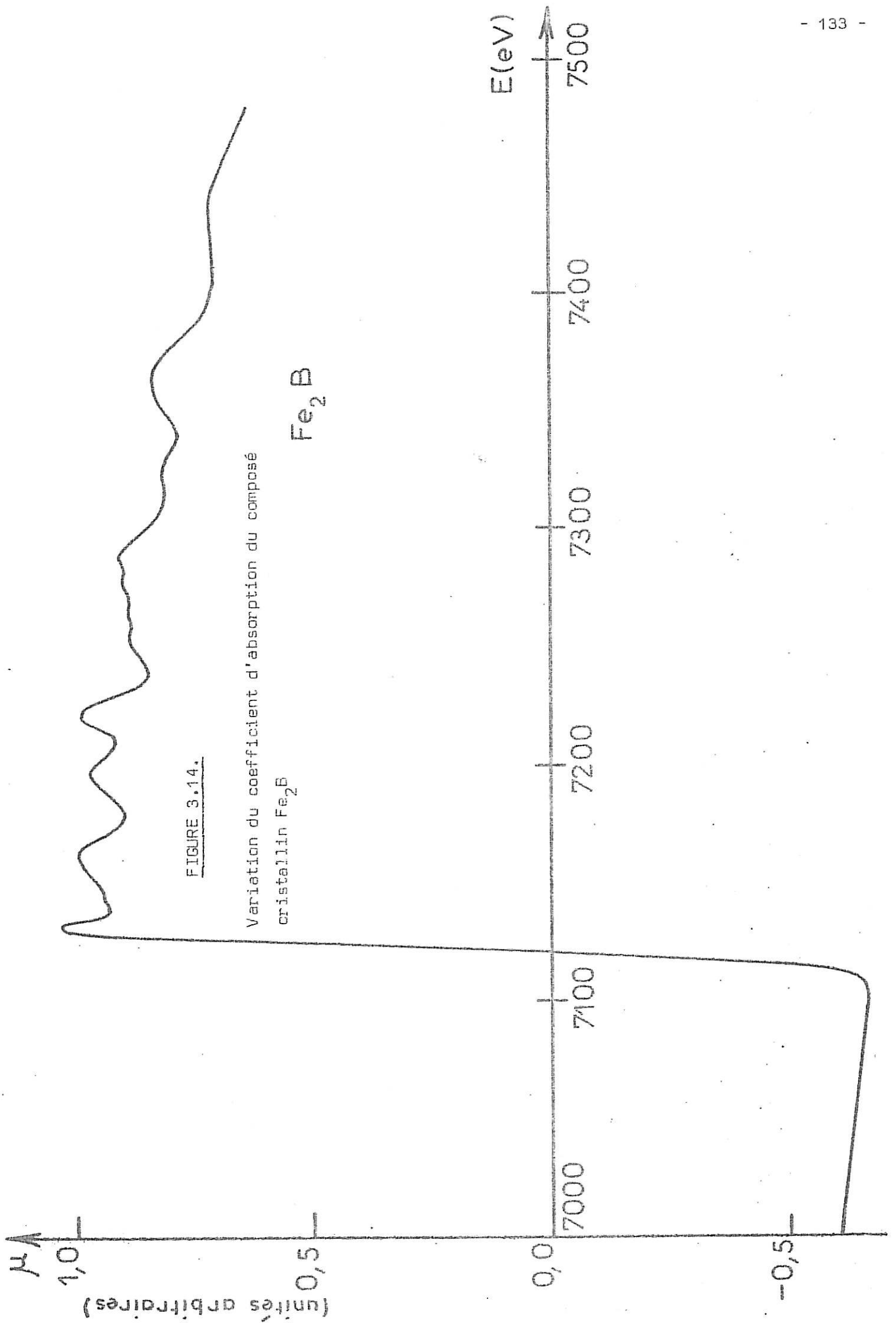


FIGURE 3.14.

Variation du coefficient d'absorption du composé cristallin Fe_2B

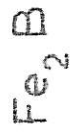
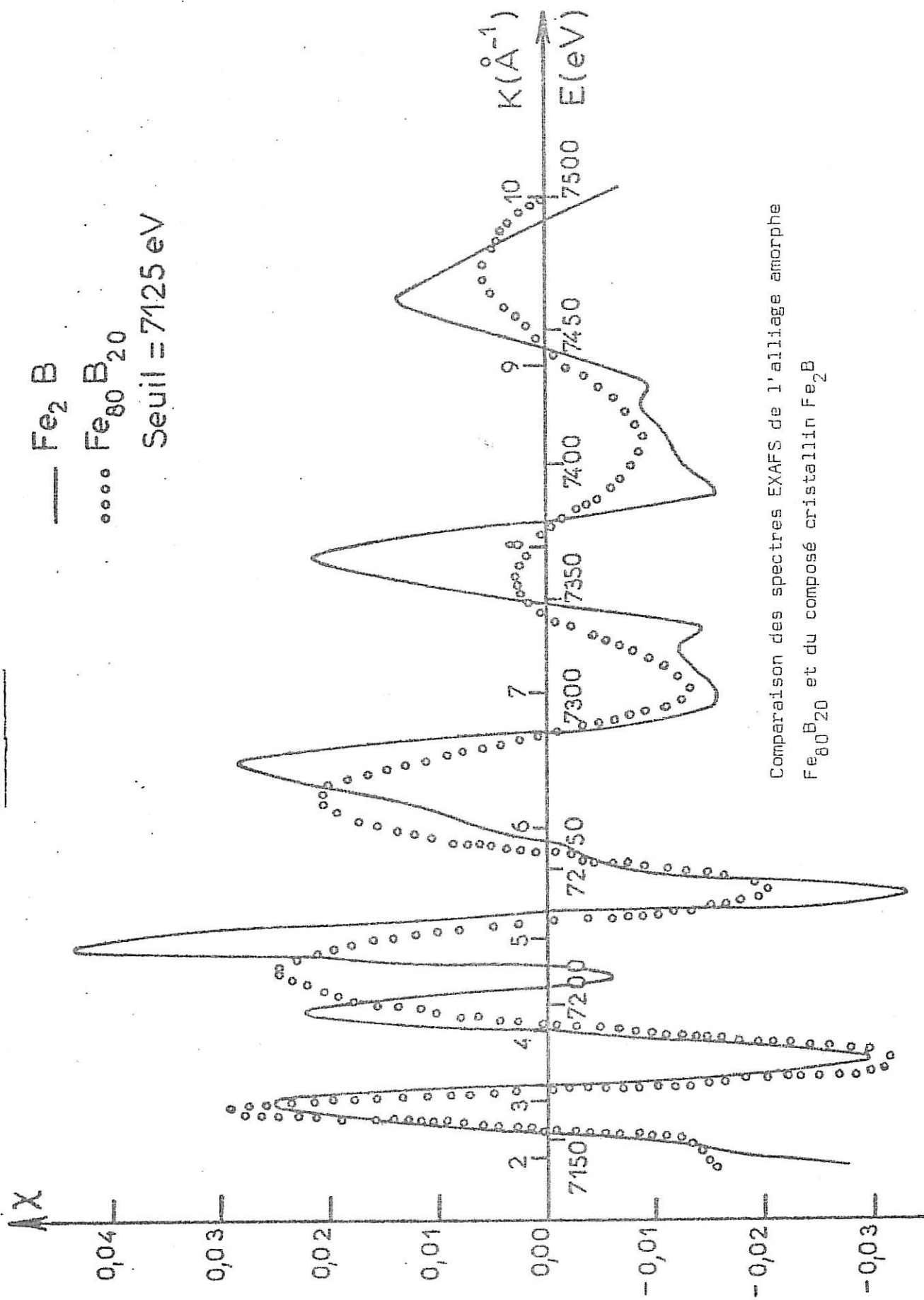


FIGURE 3.15.



$\chi F(2kR + \phi)$

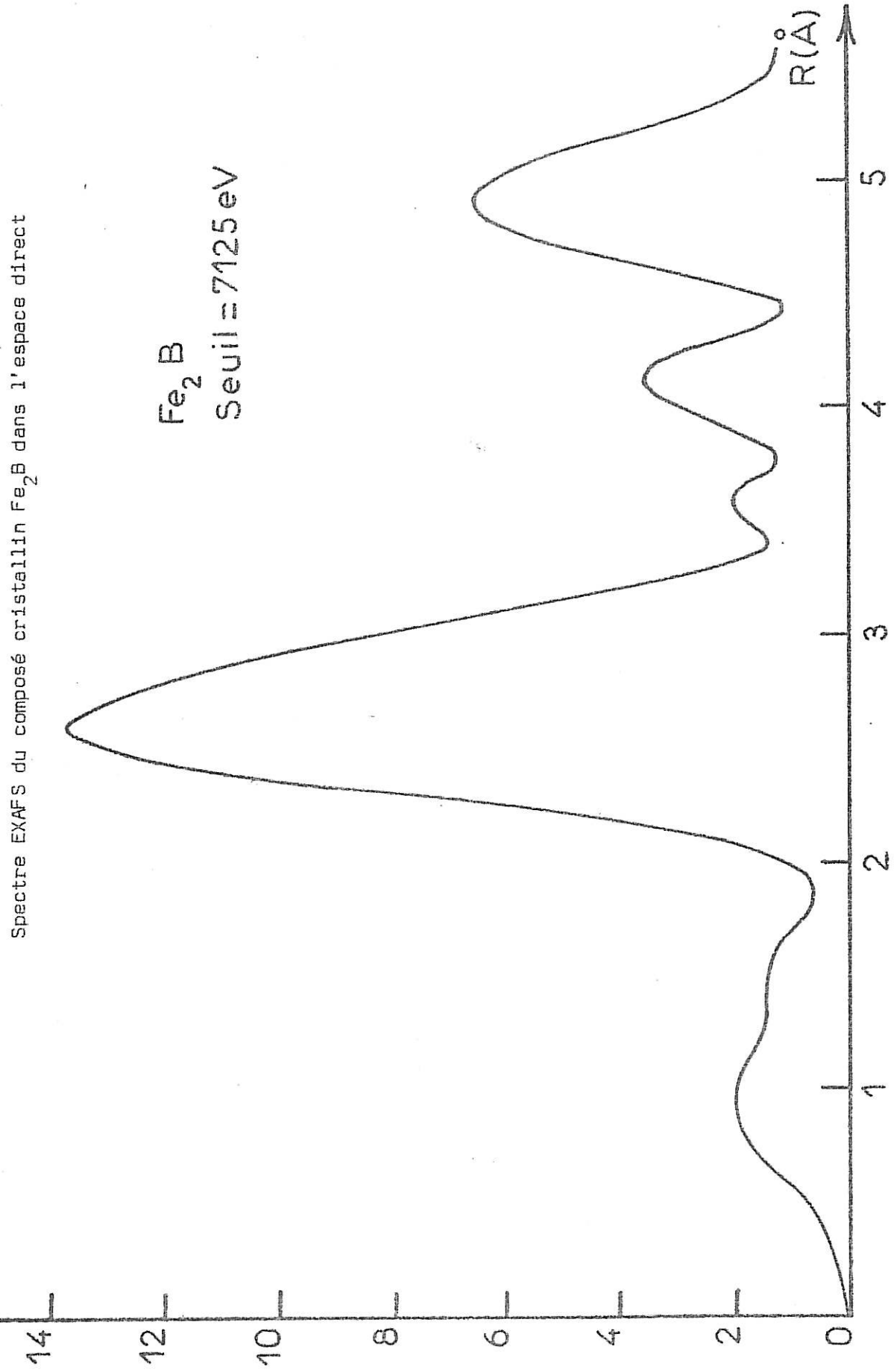


FIGURE 3.16.

Spectre EXAFS du composé cristallin Fe_2B dans l'espace direct

Fe_2B
Seuil = 7125 eV

FIGURE 3.17.

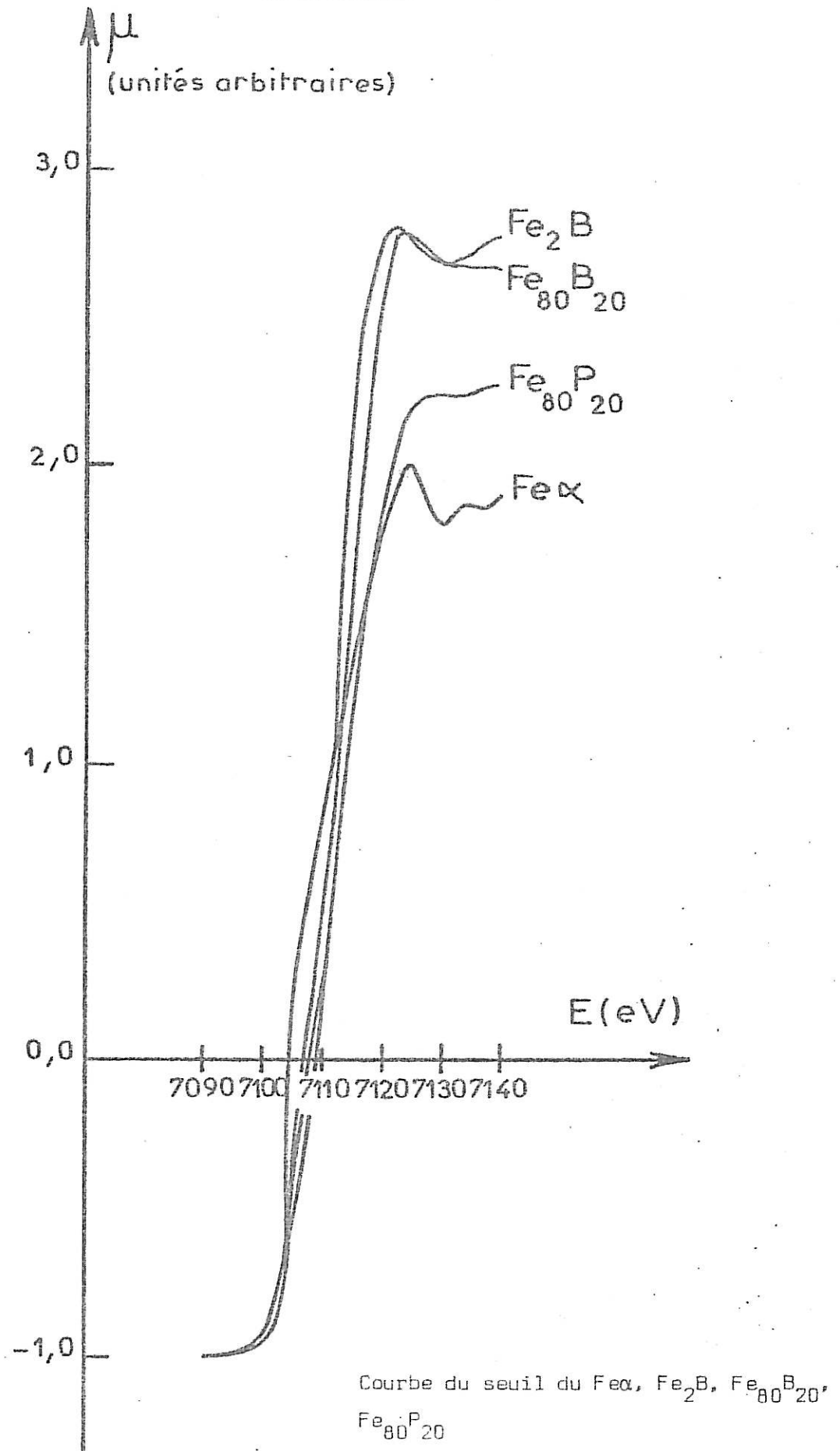
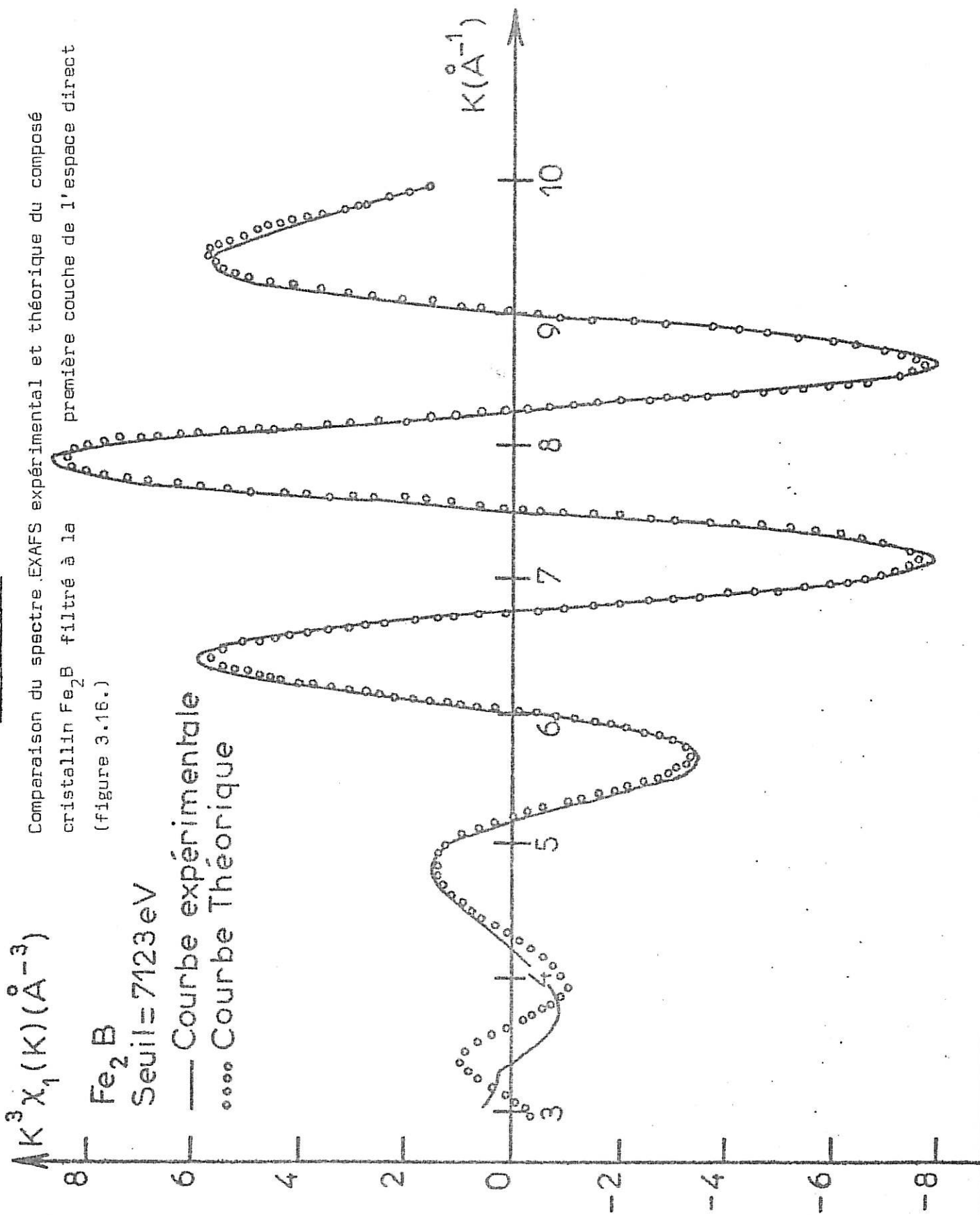


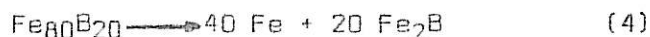
FIGURE 3.18.



3.3.2. Etude du composé cristallin Fe₂B

Les échantillons amorphes Fe₈₀B₂₀ utilisés dans les expériences précédentes ont été ensuite chauffés pendant 8 heures à 900 K dans des tubes de quartz scellés sous atmosphère d'hélium. L'indexation des raies de diffraction montre alors que l'échantillon ainsi cristallisé est composé de cristaux de fer α et du composé Fe₂B de structure connue [55] (le composé Fe₃B est instable et n'a pas été observé dans le produit final). La figure 3.14 montre le spectre EXAFS d'un de ces échantillons. Pour le traitement de la modulation EXAFS, on a dans un premier temps utilisé les valeurs précédemment déterminés pour le fer α (position du seuil E₀ = 7125 eV et déphasage donné dans le tableau XIII..

La Transformée de Fourier qui donne le spectre EXAFS dans l'espace direct présente un pic principal assez large. Sachant que le composé Fe₂B a été obtenu après cristallisation de l'alliage amorphe selon le schéma :



Le premier maximum de la Transformée de Fourier (figure 3.15.) représente les deux premières couches de coordination du fer α (8 voisins à 2,48 Å et 6 voisins à 2,86 Å) confondues avec les quatre premières couches de coordination du composé Fe₂B (1 voisin à 2,41 Å, 2 voisins à 2,44 Å, 4 voisins à 2,69 Å et 4 voisins à 2,72 Å [55]) dans les proportions données par la relation(4). Lorsque l'on compare le spectre EXAFS théorique contenant ces six couches de coordination avec le spectre EXAFS expérimental obtenu par la Transformée de Fourier inverse du pic principal de F(2KR+ ϕ) on est amené à faire la remarque suivante :

- Les deux spectres sont décalés l'un par rapport à l'autre et ce décalage est constant. Ce résultat implique que le déphasage $\phi(K, \pi)$ du composé Fe₂B est le même que celui du fer α , et l'on vérifie ainsi la transférabilité des déphasages du fer à ses composés (c.f. chap. 14.1); par contre la position du seuil d'absorption est différente pour les deux matériaux.

Après affinement on a trouvé que le seuil d'énergie du composé Fe_2B est inférieur de 2 eV à celui du $\text{Fe}\alpha$. Ceci est en accord avec les observations expérimentales au voisinage de la discontinuité, du coefficient d'absorption (figure 3.17.).

La ressemblance des spectres EXAFS $\chi(k)$ relatifs au composé Fe_2B et à l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ et tracés sur la figure 3.15., nous amène à conclure que la position du seuil E_0 et les déphasages déterminés précédemment sont identiques ($E_0=7123$ eV et $\phi(k,\pi)$ donné par le tableau XIII..

Les spectres EXAFS expérimental et théorique correspondant aux six premières couches du $\text{Fe}\alpha$ et du composé Fe_2B , dans les proportions de 50% pour chacun des matériaux (en respectant les proportions de la relation (4)), sont tracés sur la figure 3.18., après correction du seuil.

La concordance des deux spectres est très bonne.

3.3.3. L'asymétrie dans la distribution radiale des atomes de Fer dans l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

On se propose dans ce paragraphe de discuter l'origine de l'asymétrie dans la distribution radiale des atomes de Fer dans le matériau amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$.

a) Utilisation du modèle à deux sous-couches dans l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. L'interprétation des résultats de diffraction des rayons X [64] avait conduit à admettre une analogie de l'ordre à courte distance dans le $\text{Fe}\alpha$ et dans l'alliage amorphe fer-bore, suivant la description utilisée par Sadoc et al. [61] dans l'étude d'autres alliages.

On a donc comparé le signal EXAFS expérimental avec le signal EXAFS théorique calculé en admettant que la couche de première coordination contient 8 atomes de fer à une distance de 2,48 Å et 6 atomes à 2,86 Å (ordre local du fer α). La figure 3.19 illustre cette comparaison dans le cas où un libre parcours moyen $\lambda=5,2$ Å a été introduit dans la formule théorique d'EXAFS (1) et où les largeurs de Debye-Waller utilisées ont été prises égales à $\sigma_1=0,088$ et $\sigma_2=0,095$ respectivement pour les première et deuxième sous-couches. L'ajustement entre les deux courbes n'est pas très bon, l'écart quadratique moyen entre les zéros de $\chi(K)$ étant de 0,279.

On conclut donc que pour les mesures par EXAFS la ressemblance entre l'alliage amorphe Fe₈₀B₂₀ et le Fer α n'est pas très bonne et que la distance de 2,58 Å pour les premiers voisins dans l'alliage amorphe Fe₈₀B₂₀ trouvée par diffraction des rayons X [64] ou des neutrons n'est pas la moyenne des distances de coordination 2,48 Å et 2,86 Å du Fer α .

Cette description ne semble pas satisfaisante, aussi allons-nous envisager une démarche différente.

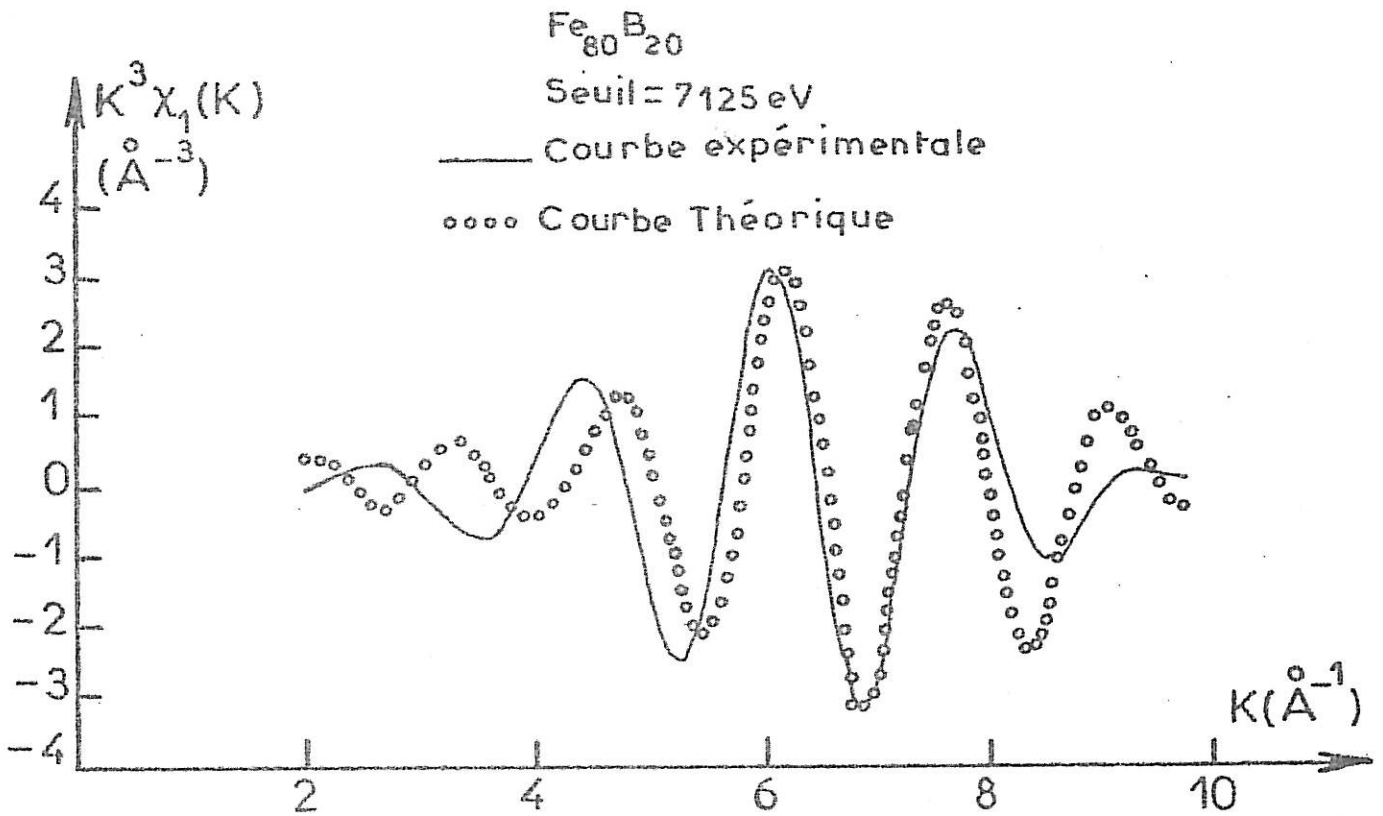
b) L'asymétrie dans la distribution radiale des atomes de Fer.

Rappelons la formule intégrale de la modulation EXAFS en fonction de K (c.f. chap. I).

$$\chi(K) = \frac{|f(K, \pi)|}{K} \int_0^{\infty} \frac{D(R)}{R^2} e^{-\frac{2R}{\lambda(K)}} \sin(2KR + \phi(K)) dR \quad (5)$$

avec $D(R) = 4\pi R^2 \rho g(R)$, $\int_0^{\infty} D(R) dR = N$, $g(R)$ étant la fonction de corrélation de paires.

FIGURE 3.19.



Comparaison du spectre EXAFS expérimental de la première couche dans l'espace direct de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ avec le spectre théorique dans un modèle à deux sous-couches données par les deux premières distances de coordination de Fe_{α}

On montrera dans ce paragraphe que l'écart entre la valeur du rayon de la première distance de coordinance trouvée par EXAFS et diffraction des rayons X provient du traitement théorique incorrect du spectre EXAFS, quand on remplace la fonction de distribution de paires par une somme de gaussiennes.

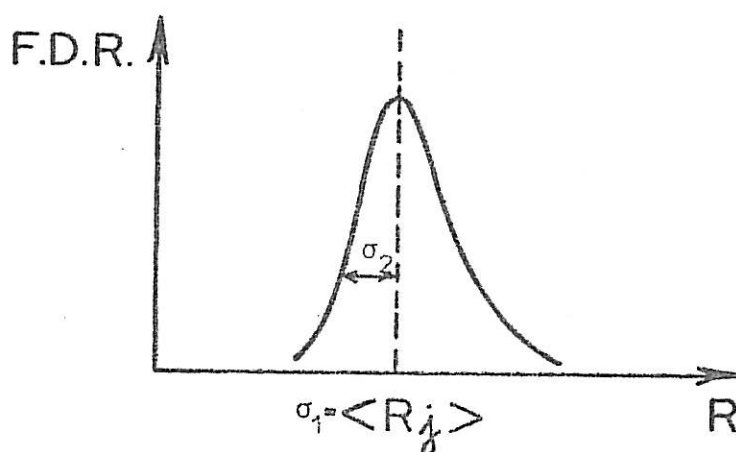
Certains auteurs ont utilisé des modèles pour déterminer $D(R)$. Les méthodes de Crozier et Seary [11], de Crescenzi et al. [9] et de Haensel et al. [29] n'ont pas été employées ici; en effet, on sait que ces modèles ne permettent pas de représenter le facteur de structure $S(q)$ ou la fonction de corrélation de paires $g(R)$ de façon satisfaisante en raison du dédoublement des deuxièmes maxima [14, 64].

On a alors utilisé les approximations de Eisenberger et Brown [18] (c.f. chap. I, 1.2.2.) dans le développement de la formule (5); on a choisi une couche de coordinance asymétrique caractérisée par un premier moment d'ordre pair $\sigma^2 = \langle (R_j - \bar{R}_j)^2 \rangle$ et un premier moment d'ordre impair $\sigma^3 = \langle (R_j - \bar{R}_j)^3 \rangle$ (c.f. chap I, 1.2.2.).

L'allure générale de la fonction de distribution radiale correspondant à cette couche de coordinance asymétrique est donnée dans la figure 3.20.

FIGURE 3.20.

Allure générale d'une fonction de distribution radiale asymétrique.



Le spectre EXAFS théorique qui s'ajuste au mieux avec le signal EXAFS expérimental filtré pour l'échantillon étudié à température ambiante, est celui représenté sur la figure 3.21.; les données structurales utilisées sont : $\sigma_2 = 0,025$, $\sigma_3 = 0,004$, $\langle R_j \rangle = 2,58 \text{ \AA}$, $N_j = 12$, $\lambda = 6 \text{ \AA}$. L'écart quadratique moyen entre les zéros K de $K^3 \cdot \chi_1(K)$ est de $0,09 \text{ \AA}^{-1}$. On peut alors conclure que l'utilisation de la technique EXAFS pour l'étude de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ donne des résultats corrects si l'on admet une asymétrie de la fonction de distribution radiale : La résolution de l'équation intégrale (5) équivaut, avec une bonne approximation, à la résolution de la formule (30) du chapitre I où le premier moment d'ordre impair σ_3 est non nul.

Remarquons que la détermination de l'asymétrie dans la fonction de distribution radiale est, comme cela a été montré par Knapp et al. [39] difficile à mettre en évidence à cause des effets de coupure du signal EXAFS aux petites valeurs de K , qui ont pour effet d'élargir le pic principal du spectre EXAFS $F(2KR+\phi)$ dans l'espace direct.

c) La formule intégrale d'EXAFS.

On suppose maintenant que les résultats obtenus sur l'alliage amorphe $Fe_{80}B_{20}$ par diffraction de rayons X sont compatibles avec ceux déterminés par EXAFS selon la relation (5). La fonction de corrélation de paires $g(R)$ de l'alliage amorphe $Fe_{80}B_{20}$ a été mesurée expérimentalement par diffraction des rayons X [64]. Les valeurs de $g(R)$ sont données dans le tableau XVII. Dans ce tableau on a sélectionné les valeurs correspondant au pic principal de $g(R)$ centré à $2,58 \text{ \AA}$ et correspondant à la couche de première coordinance et l'on introduit ces données dans (5). On compare le signal EXAFS théorique ainsi calculé avec le signal EXAFS filtré en isolant la première couche de coordinance. La figure 3.22. montre le bon accord existant entre ces deux spectres EXAFS, l'écart quadratique moyen entre les zéros de $K^3 \chi_1(K)$ compris entre $K=4 \text{ \AA}^{-1}$ et $K=10 \text{ \AA}^{-1}$ étant de $0,09 \text{ \AA}^{-1}$.

En conclusion, il a été possible d'interpréter le désaccord apparent entre les mesures d'EXAFS et de diffraction concernant le Fer-Bore amorphe. Cette étude fait ressortir l'importance de l'asymétrie dans la fonction de distribution de paires. En particulier, il faut être très prudent dans l'interprétation du spectre EXAFS des matériaux amorphes et il est nécessaire de s'assurer que la première sphère de coordinance n'est pas asymétrique. A notre connaissance cette restriction n'a pas été assez signalée dans la littérature.

TABLEAU XVII.

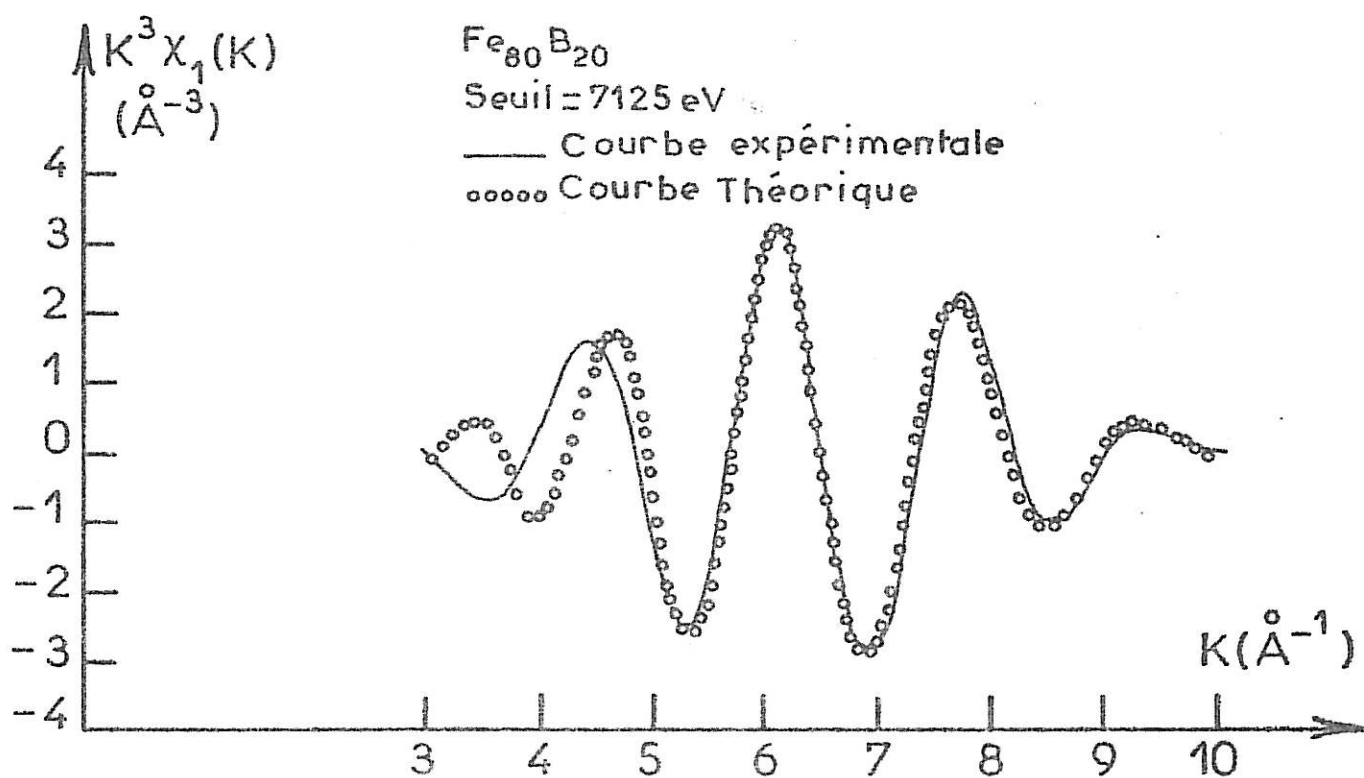
FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DE L'ALLIAGE Fe₈₀B₂₀

Densité : 0,07484 At/A³

Température : 293 K

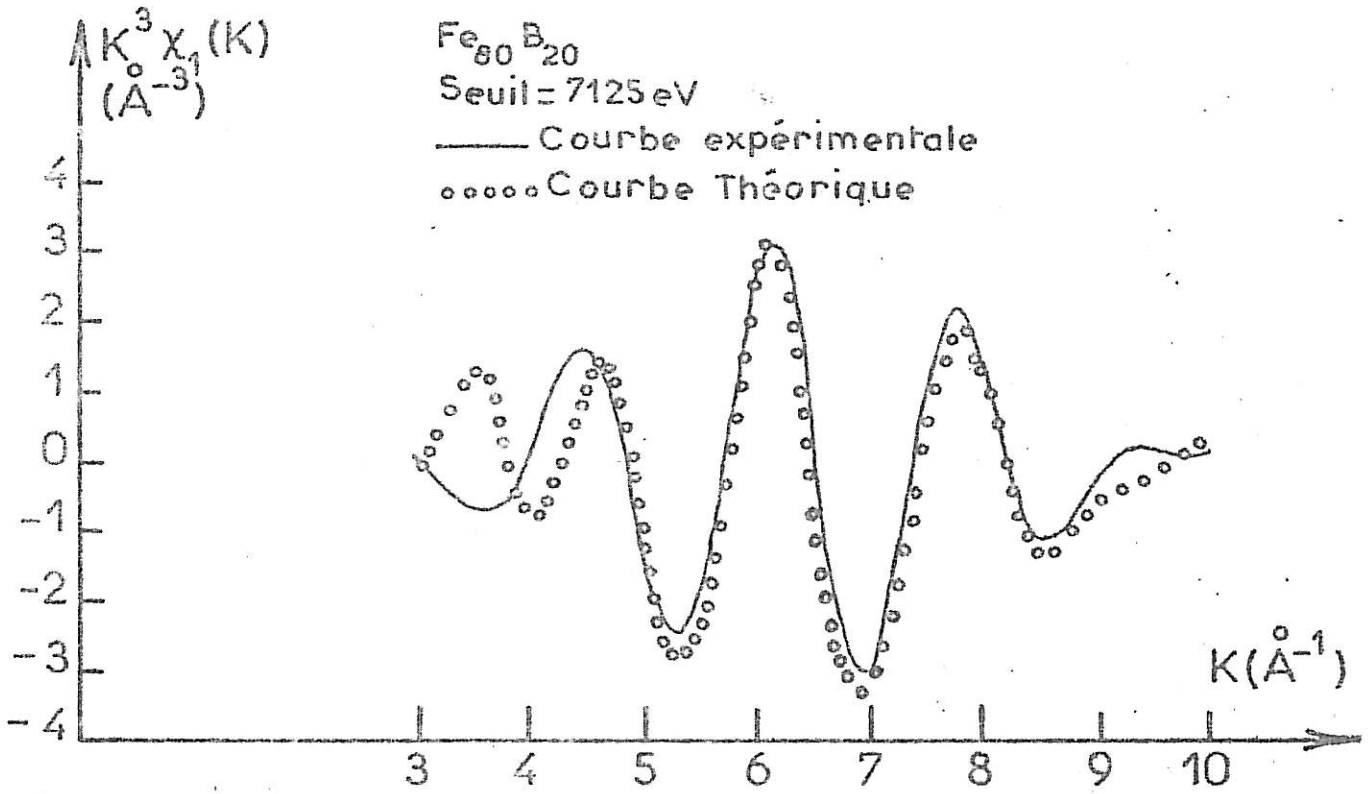
r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)
1.4	0.000	14.0	0.000	14.0	0.000
1.4	0.000	14.1	0.000	14.1	0.000
1.4	0.000	14.2	0.000	14.2	0.000
1.4	0.000	14.3	0.000	14.3	0.000
1.4	0.000	14.4	0.000	14.4	0.000
1.4	0.000	14.5	0.000	14.5	0.000
1.4	0.000	14.6	0.000	14.6	0.000
1.4	0.000	14.7	0.000	14.7	0.000
1.4	0.000	14.8	0.000	14.8	0.000
1.4	0.000	14.9	0.000	14.9	0.000
1.4	0.000	15.0	0.000	15.0	0.000
1.4	0.000	15.1	0.000	15.1	0.000
1.4	0.000	15.2	0.000	15.2	0.000
1.4	0.000	15.3	0.000	15.3	0.000
1.4	0.000	15.4	0.000	15.4	0.000
1.4	0.000	15.5	0.000	15.5	0.000
1.4	0.000	15.6	0.000	15.6	0.000
1.4	0.000	15.7	0.000	15.7	0.000
1.4	0.000	15.8	0.000	15.8	0.000
1.4	0.000	15.9	0.000	15.9	0.000
1.4	0.000	16.0	0.000	16.0	0.000
1.4	0.000	16.1	0.000	16.1	0.000
1.4	0.000	16.2	0.000	16.2	0.000
1.4	0.000	16.3	0.000	16.3	0.000
1.4	0.000	16.4	0.000	16.4	0.000
1.4	0.000	16.5	0.000	16.5	0.000
1.4	0.000	16.6	0.000	16.6	0.000
1.4	0.000	16.7	0.000	16.7	0.000
1.4	0.000	16.8	0.000	16.8	0.000
1.4	0.000	16.9	0.000	16.9	0.000
1.4	0.000	17.0	0.000	17.0	0.000
1.4	0.000	17.1	0.000	17.1	0.000
1.4	0.000	17.2	0.000	17.2	0.000
1.4	0.000	17.3	0.000	17.3	0.000
1.4	0.000	17.4	0.000	17.4	0.000
1.4	0.000	17.5	0.000	17.5	0.000
1.4	0.000	17.6	0.000	17.6	0.000
1.4	0.000	17.7	0.000	17.7	0.000
1.4	0.000	17.8	0.000	17.8	0.000
1.4	0.000	17.9	0.000	17.9	0.000
1.4	0.000	18.0	0.000	18.0	0.000
1.4	0.000	18.1	0.000	18.1	0.000
1.4	0.000	18.2	0.000	18.2	0.000
1.4	0.000	18.3	0.000	18.3	0.000
1.4	0.000	18.4	0.000	18.4	0.000
1.4	0.000	18.5	0.000	18.5	0.000
1.4	0.000	18.6	0.000	18.6	0.000
1.4	0.000	18.7	0.000	18.7	0.000
1.4	0.000	18.8	0.000	18.8	0.000
1.4	0.000	18.9	0.000	18.9	0.000
1.4	0.000	19.0	0.000	19.0	0.000
1.4	0.000	19.1	0.000	19.1	0.000
1.4	0.000	19.2	0.000	19.2	0.000
1.4	0.000	19.3	0.000	19.3	0.000
1.4	0.000	19.4	0.000	19.4	0.000
1.4	0.000	19.5	0.000	19.5	0.000
1.4	0.000	19.6	0.000	19.6	0.000
1.4	0.000	19.7	0.000	19.7	0.000
1.4	0.000	19.8	0.000	19.8	0.000
1.4	0.000	19.9	0.000	19.9	0.000
1.4	0.000	20.0	0.000	20.0	0.000

FIGURE 3.21.



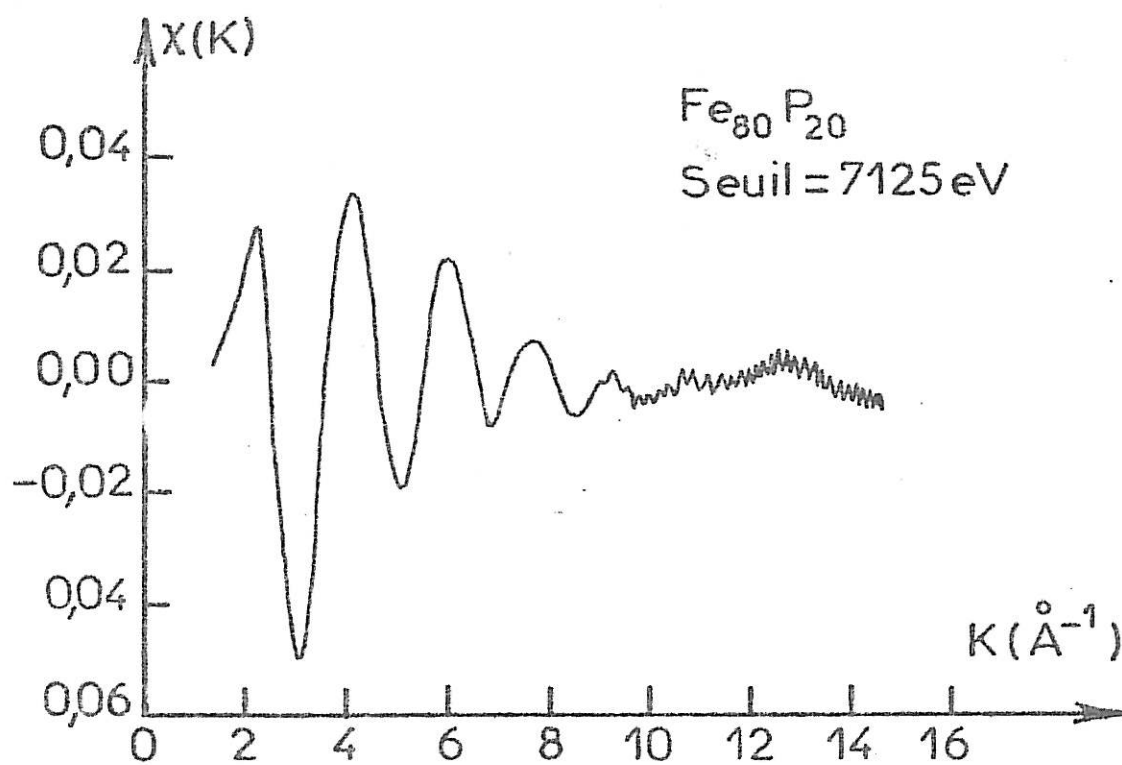
Comparaison du spectre EXAFS expérimental de la première couche de coordianance de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ avec le spectre EXAFS théorique utilisant une fonction de distribution radiale asymétrique

FIGURE 3.22.



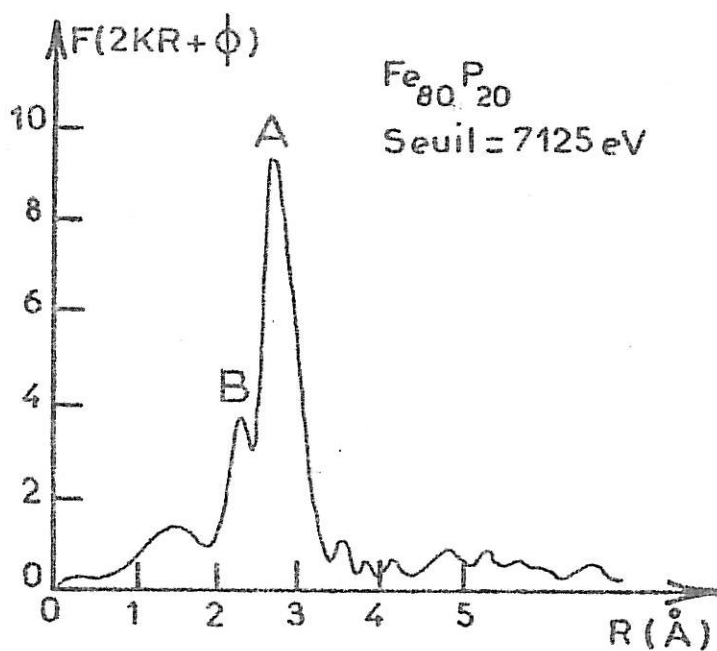
Comparaison du spectre EXAFS expérimental de la première couche de coordination de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ avec le spectre donné par la formule intégrale d'EXAFS utilisant une fonction de distribution radiale donnée par une expérience de diffraction de rayons X.

FIGURE 3.23.



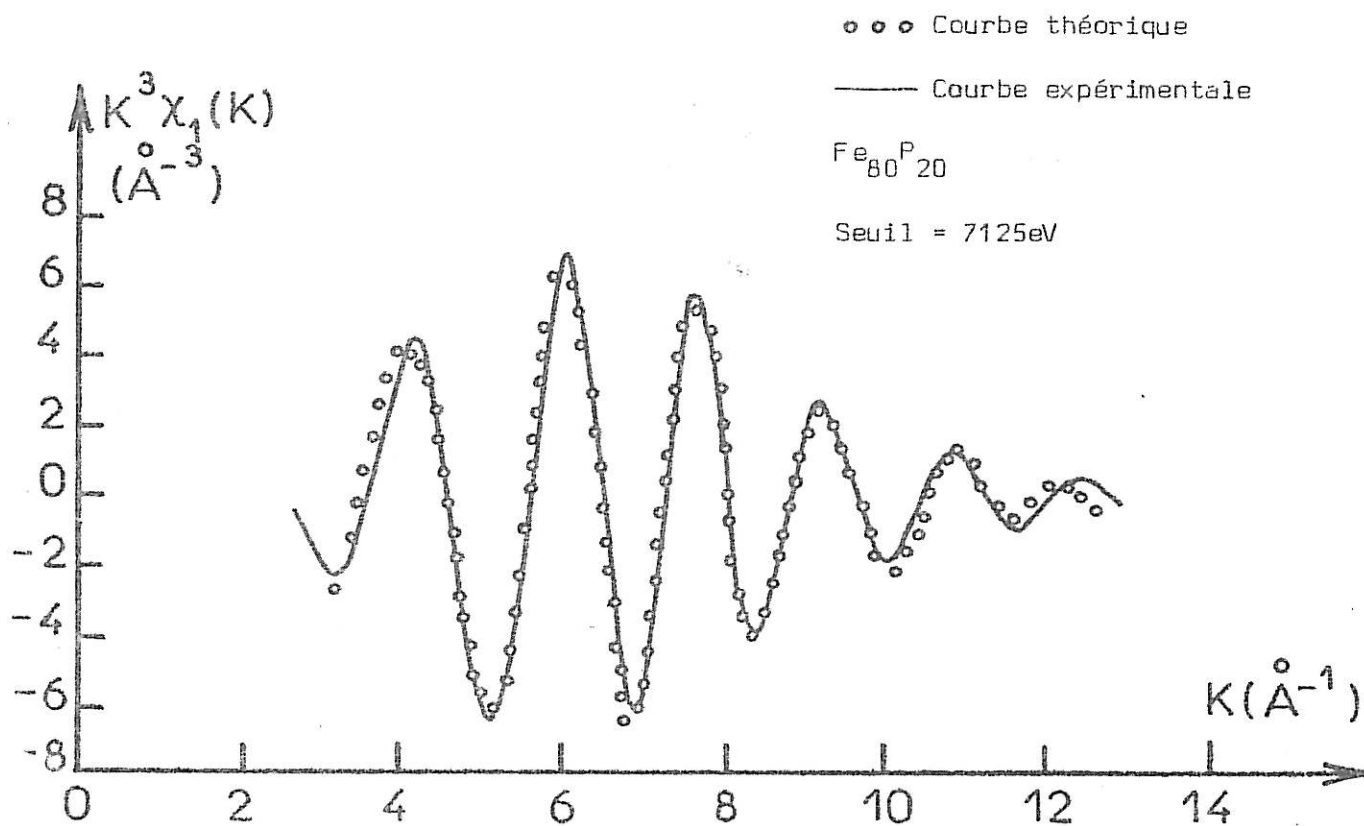
Spectre EXAFS de l'alliage amorphe Fe₈₀P₂₀

FIGURE 3.24.



Distribution radiale de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$

FIGURE 3.25.



Comparaison du spectre EXAFS théorique avec le spectre expérimental de l'ensemble des couches A et B (figure 3.24.) de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$

3.4. L'alliage amorphe Fe₈₀P₂₀

3.4.1. Le spectre expérimental

Après l'étude de l'alliage amorphe Fe₈₀B₂₀, étude permettant une interprétation des données plus simples puisque les corrélations Fe-B n'interviennent pas, nous avons étudié l'alliage amorphe Fe₈₀P₂₀. Le signal EXAFS relatif au seuil d'absorption du Fer est représenté sur la figure 3.23.

Même si le rapport signal sur bruit n'est pas excellent au delà de 9 \AA^{-1} , on remarque que le "glitch" visible au voisinage de 10 \AA^{-1} dans le cas de l'alliage Fe₈₀B₂₀ ne semble plus exister ici. En fait l'épaisseur des échantillons utilisés (d'origine : Drs Masumoto, Hasimoto, Université Tohoku, Sendai-Japon), voisine de $15 \mu\text{m}$ était assez proche de la valeur optimale pour les mesures d'EXAFS. Il a donc été possible d'analyser le spectre EXAFS jusqu'à $k=14 \text{ \AA}^{-1}$. Après avoir multiplié le signal par k^3 , la Transformée de Fourier a été calculée pour obtenir la fonction $F(2KR+\phi)$ représentée sur la figure 3.24.

Remarquons sur cette figure qu'un premier pic, B, situé vers $2,3 \text{ \AA}$ se détache du pic principal A, dont le maximum se situe vers $2,6 \text{ \AA}$. On peut penser que ce pic B est dû aux corrélations Fe-P, puisque le nombre atomique du phosphore étant $Z=15$, les amplitudes de rétro-diffusion du phosphore sont du même ordre de grandeur que celles du Fer [72]. Par ailleurs Waseda et al. [75], dans l'étude par diffraction des rayons X du matériau amorphe Fe_{82,5}P_{17,5} avaient remarqué un épaulement dans le premier maximum de la fonction de distribution radiale ; cet épaulement situé à $2,3 \text{ \AA}$ était attribué aux corrélations Fe-P.

On a isolé l'ensemble des deux pics A et B avant de calculer la Transformée de Fourier inverse qui donne le signal EXAFS correspondant aux premières couches de voisins Fe-P et Fe-Fe.

3.4.2. Interprétation du spectre expérimental au moyen de la théorie EXAFS

Puisque la détermination de $F(R)$ par diffraction des rayons X n'a pas été effectuée, nous avons utilisé la méthode de Eisenberger et Brown [18] pour analyser le spectre EXAFS filtré (c.f. § 1.2.2.). Le spectre EXAFS théorique dont la position des zéros s'ajuste au mieux avec la position des zéros du spectre expérimental filtré est celui dont la fonction de distribution radiale est constituée de deux parties : l'une gaussienne, centrée à 2,315 Å et de largeur donnée par le coefficient de Debye-Waller $\sigma = 0,095$ et l'autre, asymétrique, centrée à 2,612 Å et dont l'asymétrie est caractérisée par le premier moment d'ordre impair $\sigma^3 = 0,003$ (c.f. chap. I), le premier moment d'ordre pair étant égal à $\sigma^2 = 0,025$. On a utilisé les déphasages donnés par le tableau XIII. et dont les amplitudes de rétrodiffusion sont données par le tableau XVI.. La première fonction gaussienne symétrique centrée à 2,315 Å donne la distribution radiale des atomes de phosphore par rapport aux atomes de Fer, en accord avec les résultats de Waseda et al. [75]. La deuxième fonction asymétrique centrée à 2,612 Å donne la distribution radiale des atomes de Fer. Dans le signal EXAFS correspondant, le libre parcours moyen $\lambda(k)$ des électrons a été pris égal à $\lambda(k) = \frac{k}{1,2} \text{ \AA}^{-1}$.

La figure 3.25. montre le bon accord existant entre les deux courbes EXAFS; l'écart quadratique moyen de position des zéros de $k^3 \chi_1(k)$ est de $0,09 \text{ \AA}^{-1}$.

Cette étude montre que les mesures EXAFS permettent de distinguer les couches de voisins Fer-phosphore et Fer-Fer; les distances de coordinance déterminées par cette technique sont en accord avec les résultats de diffraction des rayons X de Waseda et al. [75] à condition de tenir compte de l'asymétrie dans la distribution radiale des atomes de fer dans ce matériau.

Ici l'EXAFS a apporté une information complémentaire à celle déjà connue pour l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ par diffraction des rayons X, dans le sens que les couches de voisins Fer-phosphore ont pu être résolues.

3.5. Conclusion

Nous avons vu que l'étude par EXAFS des matériaux amorphes peut conduire à des résultats erronés si l'on utilise sans précaution le formalisme simplifié de l'EXAFS : l'utilisation de la formule (3.1) conduit pour les alliages amorphes à base de fer à des distances de coordination Fe-Fe plus petites que celles trouvées par diffraction.

Nous avons établi que ces disparités étaient dues à une mauvaise approximation de la formule intégrale (3.5) dans laquelle la première couche de coordination a été représentée par une Gaussienne. En fait, la distribution radiale des atomes de fer dans les alliages amorphes étudiés ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ et $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$) est une fonction asymétrique et nous avons démontré qu'il était alors possible d'interpréter correctement les résultats obtenus dans les expériences d'EXAFS ; l'asymétrie caractérisant le désordre de position des atomes de Fer dans les alliages amorphes est du même ordre de grandeur que celle signalée par Dubois [15] dans l'alliage métallique amorphe $\text{Co}_{78}\text{B}_{22}$.

On a aussi vérifié que les distances Fe-Fe dans l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ ($2,612 \text{ \AA}$) sont plus grandes que les distances correspondantes dans l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ($2,58 \text{ \AA}$). Ceci est peut être dû à la plus grande taille des atomes de phosphore (par exemple le rayon d'un atome de phosphore dans l'alliage $\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$ est $= 2,05 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [62]) par rapport à celle du Bore (rayon d'un atome de Bore dans l'alliage $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16} = 0,82$ [74]), ce qui aurait pour effet d'écartier légèrement les atomes de Fer dans le matériau amorphe $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$.

o

o o

4.1. Introduction

Dans les chapitres antérieurs, nous avons vu que les mesures d'EXAFS de transmission permettaient d'obtenir des renseignements structuraux sur le matériau traversé par le rayonnement X.

Dans ce chapitre, nous nous efforcerons de décrire et d'utiliser une technique d'EXAFS permettant d'étudier les surfaces et, plus particulièrement, les interfaces électrochimiques.

Il existe de nombreuses méthodes d'étude des surfaces : Le tableau XVIII donne quelques techniques couramment utilisées et le type d'information qu'elles fournissent :

TABLEAU XVIII.

TECHNIQUES	PROCESSUS ATOMIQUE	INFORMATION PRINCIPALE
<p>LEED</p> <ul style="list-style-type: none"> - Diffraction des électrons lents 	<ul style="list-style-type: none"> - rétrodiffusion élastique des électrons dans le domaine de 10 à 200 électronvolts 	<ul style="list-style-type: none"> - structure de la surface
<p>XPS</p> <ul style="list-style-type: none"> - spectroscopie rayons X photoélectron 	<ul style="list-style-type: none"> - émission électronique des atomes à la surface 	<ul style="list-style-type: none"> - état d'oxydation, composition
<p>AES</p> <ul style="list-style-type: none"> - spectroscopie des électrons Auger 	<ul style="list-style-type: none"> - émission d'électrons induite par la désexcitation des électrons. L'excitation initiale est faite par l'impact d'un électron ou d'un ion 	<ul style="list-style-type: none"> - composition qualitative et quantitative de la surface
<p>HRELS</p> <ul style="list-style-type: none"> - spectroscopie à haute résolution par perte électronique 	<ul style="list-style-type: none"> - rétrodiffusion inélastique d'électrons dans le domaine de 1 à 30 électronvolts 	<ul style="list-style-type: none"> - spectre de vibration d'atomes et molécules absorbés

[Tableau XVIII. suite]

ISS		
- spectroscopie de diffusion ionique	- rétrodiffusion inélastique d'ions à 1 KeV	- composition de la surface
SIMS		
- spectroscopie secondaire d'ions massiques	- analyse massique d'atomes de surface ionisés par l'impact d'ions à 1 KeV	- composition de la surface

La diffraction des électrons lents (LEED) semble être une méthode de choix lorsque les diagrammes de diffraction sont interprétables, mais son domaine d'étude se limite aux surfaces monocristallines. Par ailleurs, on est contraint d'opérer sous vide et la contamination des surfaces exige des décapages pouvant modifier l'interface que l'on voulait étudier. En plus cette méthode n'est sensible qu'à une ou deux couches atomiques.

Les techniques spectroscopiques par bombardement d'ions ou d'électrons ne nous renseignent pas directement sur la structure de la surface, et elles présentent les mêmes inconvénients que la technique de diffraction des électrons lents (nécessité d'opérer sous vide, décapage ionique, etc...).

Les techniques qui utilisent la diffraction des rayons X et des neutrons ne conviennent pas à l'étude des surfaces (sauf dans des conditions particulières [TOREXD]), à cause de la faible interaction des photons et des neutrons avec la matière.

Les méthodes optiques, par exemple, l'ellipsométrie ou la spectro-métrie des ondes de surface, sont largement utilisées pour l'analyse des surfaces. Mais il est difficile, en l'absence de modèles, de relier la polarisation de la lumière réfléchiée ou l'excitation des plasmons aux propriétés structurales des surfaces et à la nature des espèces absorbées.

A L'exception de quelques méthodes optiques, (c.f. l'ellipsométrie), la plupart de ces techniques d'analyse de surface, qui exigent des mesures sous vide, ne permettent pas de réaliser des observations in-situ.

En particulier, l'étude des interfaces électrochimiques nécessite de sortir l'électrode de son milieu réactionnel.

Puisque les rayons X peuvent traverser, selon leur énergie, des épaisseurs de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres d'électrolyte, il nous a semblé que l'utilisation de l'EXAFS pourrait convenir à la détermination des propriétés structurales des interfaces électrochimiques, à condition de choisir la technique d'EXAFS de surface la mieux adaptée.

4.1.1. Le SEXAFS

Quand le coefficient d'absorption est mesuré par la méthode habituelle d'EXAFS de transmission, la contribution de la surface est totalement négligeable par rapport à celle du matériau massique. On peut, cependant, déterminer la modulation EXAFS relative aux premières couches de la surface en collectant les photoélectrons émis par la surface dans le processus d'absorption.

La longueur d'échappement des électrons secondaires (électrons Auger...), subissant des collisions répétées, peut excéder le libre parcours moyen des électrons ($\sim 5\text{\AA}$), mais le spectre d'émission donne néanmoins des informations sur les régions de surface. Cette technique, souvent appelée SEXAFS ("Surface extended X ray absorption fine structure), basée sur l'analyse de l'ensemble des électrons secondaires émis en fonction de l'énergie des photons incidents, nécessite la mise des échantillons dans des enceintes à vide et ne peut, donc, convenir pour des études in-situ, ou à la pression atmosphérique.

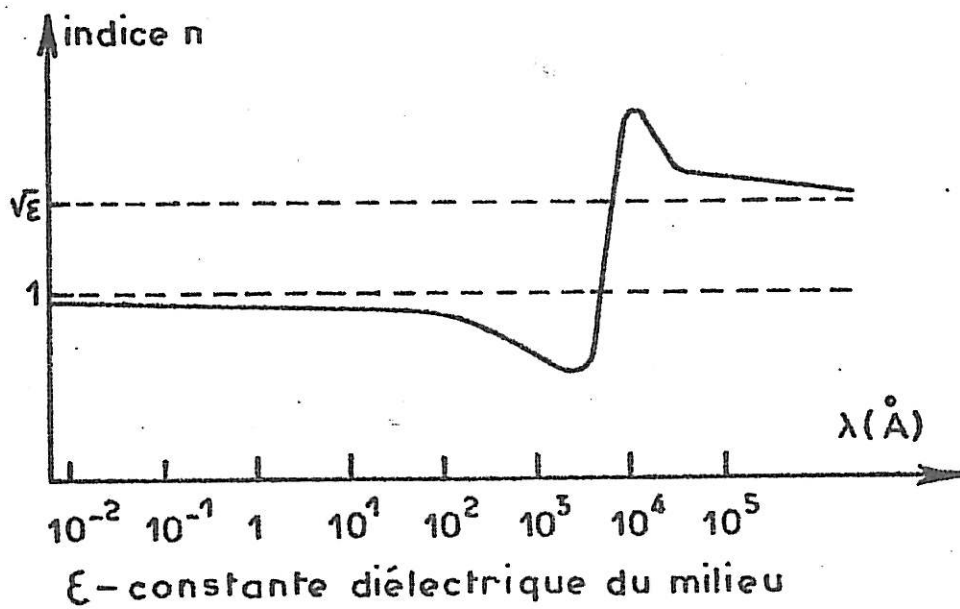
Une variante intéressante de la méthode SEXAFS a été développée[53]: Un détecteur d'ionisation recueille les électrons émis par l'échantillon qui prend la place de la cathode dans une chambre remplie d'hélium à la pression atmosphérique. Dans cette méthode, l'étude in-situ des interfaces électrochimiques est également impossible à cause du faible libre parcours moyen des électrons dans les liquides, mais l'échantillon n'étant pas placé sous vide, la perte d'eau chimiquement liée est évitée, et l'on peut espérer que la composition de l'interface n'évolue pas trop pendant l'étude du spectre EXAFS. Des spectres relatifs à du fer passivé ont été récemment obtenus à l'aide de cette technique [8].

4.1.2. L'EXAFS par fluorescence

Pour tenter d'effectuer des mesures in-situ, c'est-à-dire l'électrode étant maintenue sous une faible épaisseur d'électrolyte, il a été proposé d'étudier le signal EXAFS de fluorescence [12]. Il s'agit de mesurer les variations d'intensité que subit le rayonnement de fluorescence lorsque l'on fait varier l'énergie du faisceau incident. Del Cueto [12] a montré que l'on pouvait obtenir ainsi le signal EXAFS de films de très faible épaisseur. L'un des inconvénients de cette méthode est de ne convenir que pour des échantillons de faible épaisseur et, en tout cas, homogènes sur toute leur épaisseur.

Dans notre travail, nous avons préféré utiliser la méthode de ReflEXAFS[51] dont le principe repose sur la faible pénétration des photons X lorsque l'on opère en incidence rasante.

FIGURE 4.1.



Indice de réfraction n d'un milieu de constante diélectrique ϵ pour les faibles longueurs d'ondes de la lumière

La description de cette méthode et des résultats obtenus dans l'étude de quelques surfaces feront l'objet de la dernière partie de ce mémoire : on verra que jusqu'à un angle critique (de quelques mrad) la réflexion est pratiquement totale et que la profondeur de pénétration est faible (20 à 50 Å).

Puisque la réflectivité dépend du coefficient d'absorption, en mesurant soit l'intensité du faisceau réfléchi, soit la radiation de fluorescence, on montrera que cette technique permet de surmonter les difficultés présentées par les méthodes précédentes. De plus, puisque la profondeur de pénétration du rayonnement dépend de l'angle d'attaque, on pourra obtenir des informations structurales sur une épaisseur variant de 20 à 100 Å selon que les expériences seront effectuées à des angles d'attaque inférieurs ou très voisins de l'angle critique.

4.2. La réflexion "totale" des rayons X

4.2.1. Le ReflEXAFS

Un faisceau de rayons X tombant sur une surface plane sous incidence rasante, possède certaines propriétés qui découlent de la valeur inférieure à 1 de l'indice de réfraction pour les faibles longueurs d'onde (figure 4.1.).

L'indice de réfraction n est donné par la relation [28]:

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e N_f \frac{\rho}{M} = 1 - \frac{h^2 c^2 r_e N_f \rho}{2\pi E^2 M} \quad (1)$$

où r_e = rayon classique de l'électron = $2,812 \times 10^{-13}$ cm

N = nombre d'Avogadro

ρ = la densité

M = la masse molaire (= la masse atomique A pour les éléments)

λ = longueur d'onde du rayonnement incident

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \text{énergie du photon } (E_{[eV]} = \frac{12394}{\lambda [A]})$$

h = constante de Planck

c = vitesse de la lumière dans le vide

f = facteur de diffusion atomique qui peut s'écrire sous la forme $f=f_0+\Delta f'+i\Delta f''$. Le terme f_0 désigne la valeur de f dans le cas où la fréquence du rayonnement incident est très élevée par rapport aux diverses fréquences d'absorption atomique (pour les petits angles de diffusion, f_0 est pratiquement égal à Z, le numéro atomique de l'atome); $\Delta f'$ et $\Delta f''$ caractérisent les parties respectivement réelle et imaginaire des termes de dispersion anormale.

Pour les courtes longueurs d'onde, l'indice de réfraction n est très voisin de l'unité et la relation (1) peut s'écrire sous la forme :

$$n = 1 - \delta - i \beta \quad (2)$$

où β et δ sont de l'ordre de 10^{-6} et 10^{-5} respectivement. Pour un matériau on a :

$$\delta = \frac{h^2 c^2 \rho N r_e}{2\pi E^2 A} (Z + \Delta f') \quad (3)$$

et

$$\beta = \frac{h^2 c^2 r_e N \Delta f'' \rho}{2 \pi E^2 A} = \frac{h c}{4\pi E} \mu \quad (4)$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire des rayons X.

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique arrive sur une surface plane, sous un angle d'attaque θ (il s'agit du complément de l'angle d'incidence) une partie de l'intensité se trouve réfléchie et l'autre transmise. La réflectivité I_R , pour une surface dont l'indice de réfraction est de la forme $n = 1 - \delta - i\beta$ est donnée par l'expression :

$$R(E, \theta) = \frac{I_R}{I_i} = \frac{h - a \theta E \sqrt{2(h-1)}}{h + a \theta E \sqrt{2(h-1)}} \quad (5)$$

où $R(E, \theta)$ est la réflectivité du matériau, I_i l'intensité du rayonnement X incident et a et b sont des constantes caractéristiques du matériau étudié et telles que :

$$h = a^2 \theta^2 E^2 + \sqrt{(a^2 \theta^2 E^2 - 1)^2 + b^2 \mu^2 E^2}$$

$$a = \left[\frac{h^2 c^2 \rho N r_a}{\pi A} (Z + \Delta f') \right]^{-1/2} \quad (6)$$

$$b = \left[2 h c \frac{\rho N r_a}{A} (Z + \Delta f') \right]^{-1} = \frac{a^2 h c}{2 \pi}$$

Remarquons que $a \theta_c E = 1$ et $b \mu E = \frac{\beta}{\delta}$, où $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ est l'angle critique de réflexion totale.

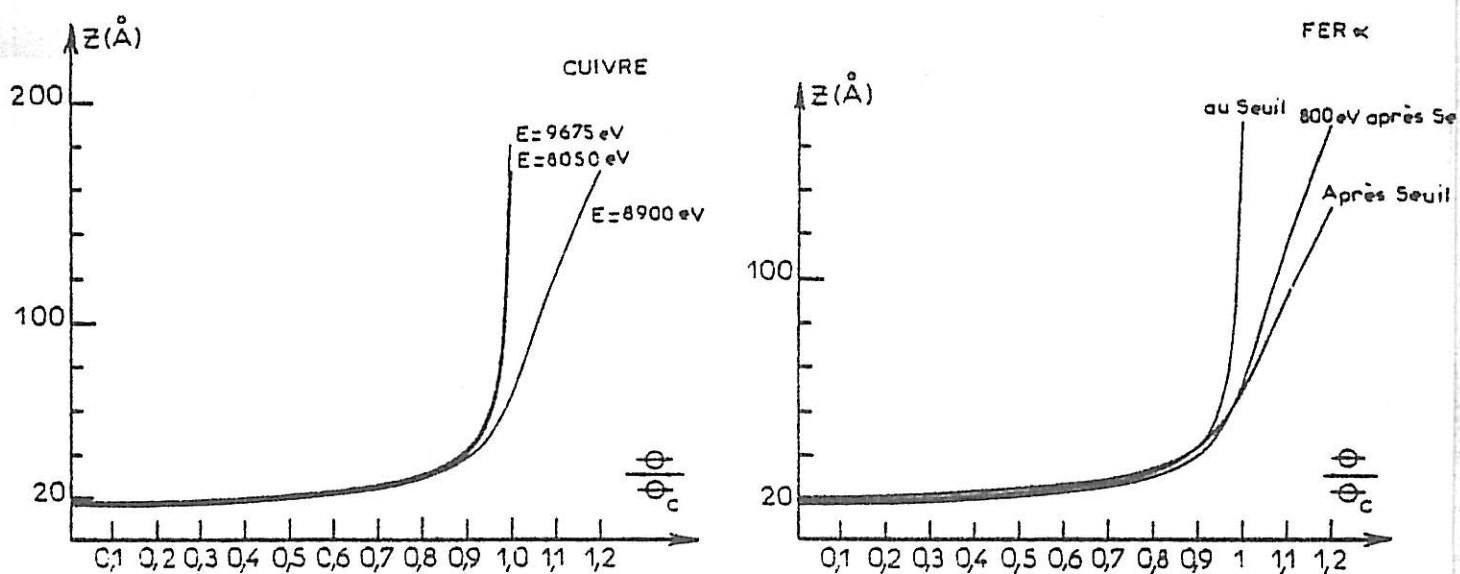
Si l'on définit la profondeur de pénétration des rayons X comme la profondeur $z_{1/e}$ pour laquelle l'intensité transmise dans le milieu est divisée par "e" [57,50], on a :

$$z_{1/e} = \frac{\sqrt{2} hc}{4\pi E \left\{ \left[(\sin^2 \theta - \theta_c^2)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} - (\sin^2 \theta - \theta_c^2) \right\}^{1/2}} \quad (7)$$

Sur la figure 4.2. on a tracé les profondeurs de pénétration des rayons X dans le cuivre et dans le Fer pour des énergies inférieures et supérieures à l'énergie du seuil d'absorption de la couche K, respectivement $E_K = 8990 \text{ eV}$ et $E_K = 7125 \text{ eV}$:

FIGURE 4.2.

Profondeurs de pénétration des rayons X dans le cuivre et dans le fer



On remarque que la profondeur de pénétration des rayons X est faible (20 à 50 Å) pour des angles $\frac{\theta}{\theta_c} \lesssim 0,9$. On peut montrer que $z \sim 1/e$ ne varie pas de plus d'un facteur 2 d'un élément à un autre. Au-delà de l'angle critique θ_c , la profondeur de pénétration augmente rapidement.

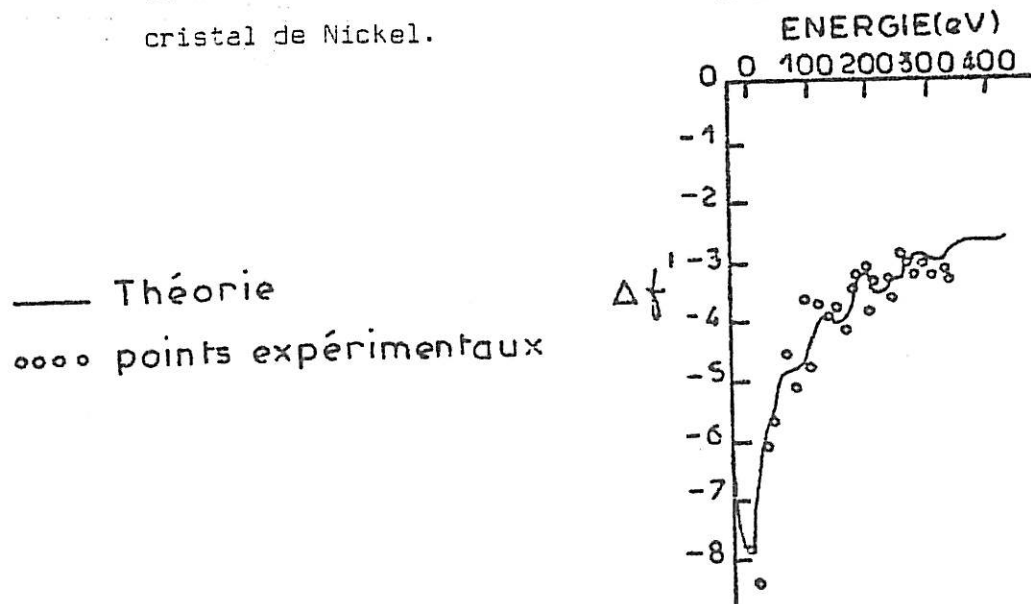
L'allure de la courbe de réflectivité $R = f(\theta) \Big|_{E=\text{cte}}$ mesurée dans un large domaine angulaire permet, par l'intermédiaire de β et δ [56], d'avoir des informations sur la rugosité et le profil ionique de l'interface, mais cette étude ne sera pas envisagée dans ce travail.

Par contre, en choisissant des conditions telles que la profondeur de pénétration soit faible ($\theta < \theta_c$), on étudiera les propriétés structurales au voisinage de la surface par des méthodes d'EXAFS appropriées.

Dans ce cas, puisque la réflectivité dépend de l'absorption μ , on pourra extraire de $R = f(E) \Big|_{\theta=\text{cte}}$ des informations structurales. C'est le principe de l'EXAFS de réflexion (ou ReflEXAFS [51]). Il faut souligner ici que R dépend aussi de $\Delta f'$ (relations (5) et (6)). Or $\Delta f'$ subit une brusque variation au voisinage de l'énergie du seuil, qui est représentée sur la figure 4.3. :

FIGURE 4.3.

Valeurs de $\Delta f'$ déterminées expérimentalement par la méthode de Kawamura et Fukamachi [37] pour un cristal de Nickel.



Martens et Rabe[50] appellent modulation δ la modulation issue des variations de $\Delta f'$ et modulation β celle due à $\Delta f''$ (ou à μ). La modulation EXAFS β est alors donnée par la relation[50]:

$$\beta^{\text{exp}}(E) - \beta_0(E) = \beta(E) - \beta_0(E) - f[\delta(E) - \delta_0(E)] \quad (8)$$

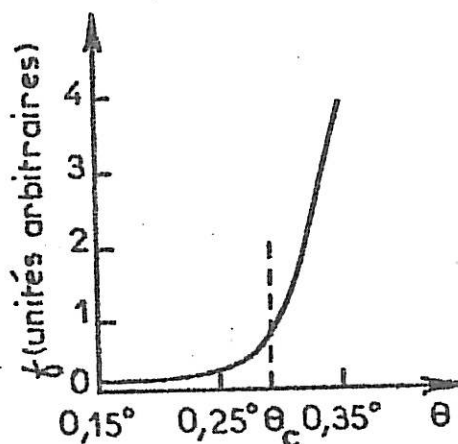
avec $f = \frac{d\beta}{d\delta} \Big|_{R=\text{cte}} \quad (9)$

$\beta_0(E)$ et $\delta_0(E)$ sont les parties nonoscillatoires de $\beta(E)$ et $\delta(E)$ respectivement.

Sur la figure 4.4. [50] on voit que pour des angles d'attaque inférieurs à θ_c , la modulation EXAFS existant dans $R=f(E) \Big|_{\theta=\text{cte}}$ est essentiellement due à la modulation β .

FIGURE 4.4

Calcul de la dépendance en θ de la fonction f (9) pour les constantes optiques $\delta = 15 \times 10^{-6}$ et $\beta = 3 \times 10^{-6}$ qui représentent l'indice de réfraction dans la région EXAFS[50].



G. Martens et al. [50] donnent à la modulation EXAFS totale (δ -EXAFS plus β -EXAFS) la forme :

$$\chi_{\text{tot.}} = (1 + f^2)^{1/2} \sin(\alpha + \Delta\Psi) \quad (10)$$

où $\sin\alpha$ représente la modulation β et $\Delta\Psi = \arctan f$.

De (10) on remarque que la modulation totale est égale à la modulation β avec un déphasage $\Delta\Psi$ et un facteur d'amplitude $(1+f^2)^{1/2}$ supplémentaires. Même dans ces conditions on peut extraire des informations structurales à partir du spectre ReflEXAFS dans l'espace réel $F(2KR+\phi)$ de la même façon que pour le spectre β -EXAFS.

En effet, dans la modulation totale, seules les phases des parties réelle et imaginaire sont altérées par $\Delta\Psi$. Mais comme la distribution des fréquences se conserve avec l'introduction d'un facteur déphasage, les positions des maxima dans le module $F(2KR+\phi)$ ne sont pas altérées.

Dans nos expériences nous avons toujours vérifié que la modulation δ était négligeable devant la modulation β : en fait l'angle d'attaque, de valeur inférieure à θ_c , a généralement été choisi tel que la modulation β soit maximale : il a en effet été montré [26] que la meilleure sensibilité était obtenue pour des angles θ de l'ordre de $0,95 \theta_c$.

4.2.2. Le dispositif expérimental

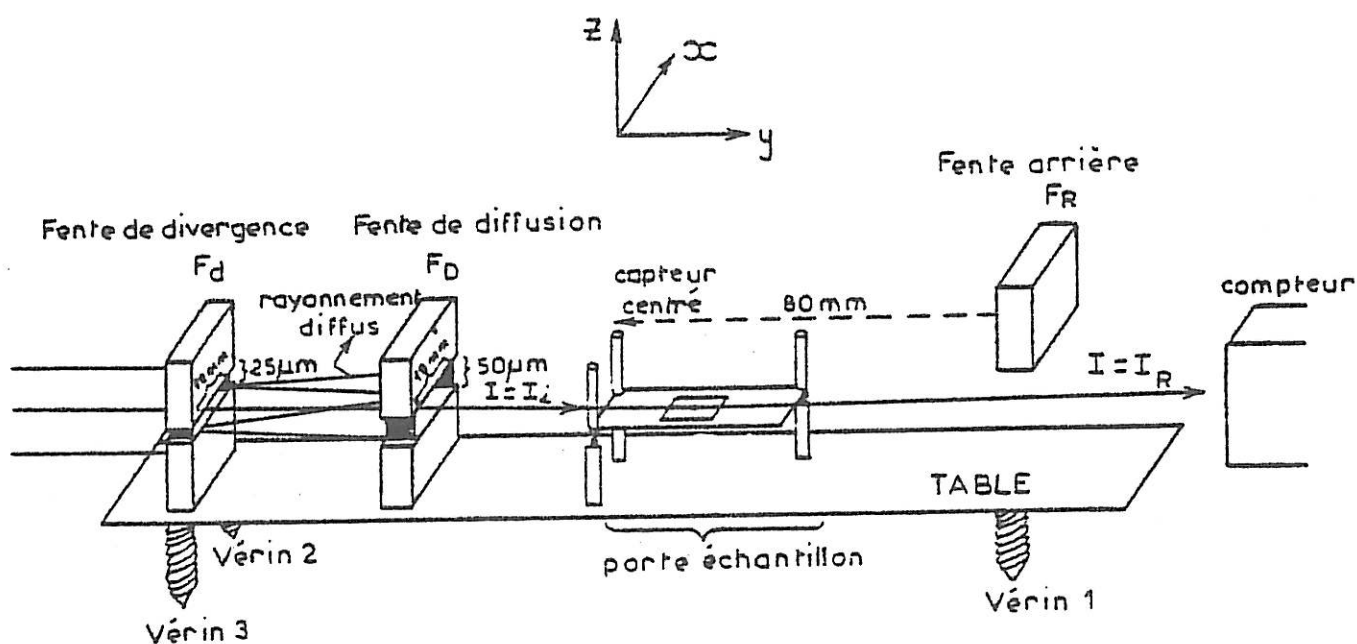
Le dispositif expérimental d'une expérience EXAFS de réflexion est essentiellement le même que celui d'une expérience de transmission, les différences provenant du fait que la surface de l'échantillon est, dans le premier cas, sensiblement parallèle au faisceau, si bien que la dimension du faisceau issu du monochromateur doit être considérablement diminuée pour n'irradier que la surface utile et être parfaitement fixe dans l'espace :

On avait déjà signalé dans le chapitre II que les expériences de ReflEXAFS devaient mettre en oeuvre un monochromateur constitué de deux cristaux indépendants, parallèles, mais d'espacement asservi de sorte que le faisceau émergent reste fixe lorsque l'énergie varie.

La figure 4.5. représente schématiquement l'environnement du porte-échantillon. Tous les mouvements ont été motorisés afin de permettre le réglage dans les enceintes de protection biologique entourant les échantillons au L.U.R.E.

FIGURE 4.5.

Représentation schématique du porte-échantillon et de la disposition des trois fentes par rapport à l'échantillon.

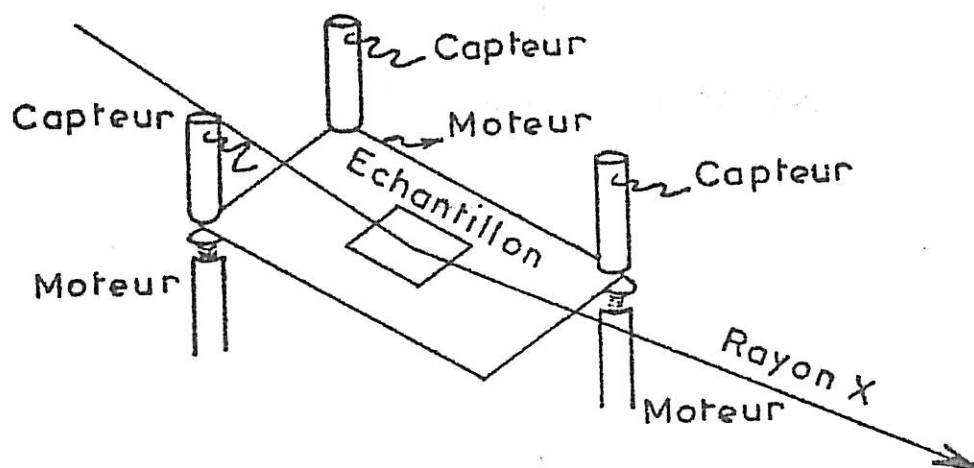


L'ensemble fentes, porte-échantillon et chambres à ionisation est disposé sur un plateau reposant sur trois pieds motorisés, munis de micromètres, permettant d'aligner l'ensemble des fentes limitant le faisceau incident : La fente de divergence F_D constituée de deux blocs espacés de $25 \mu\text{m}$ à l'aide de deux cales calibrés limite la largeur du faisceau à $25 \mu\text{m}$. La fente de diffusion F_D , de largeur $50 \mu\text{m}$, arrête le rayonnement diffusé par la fente de divergence F_D . La fente arrière F_R , escamotable, sert à éviter que le réglage de l'échantillon dans le faisceau défini par le système des deux fentes avant soit perturbé par le faisceau réfléchi par l'échantillon.

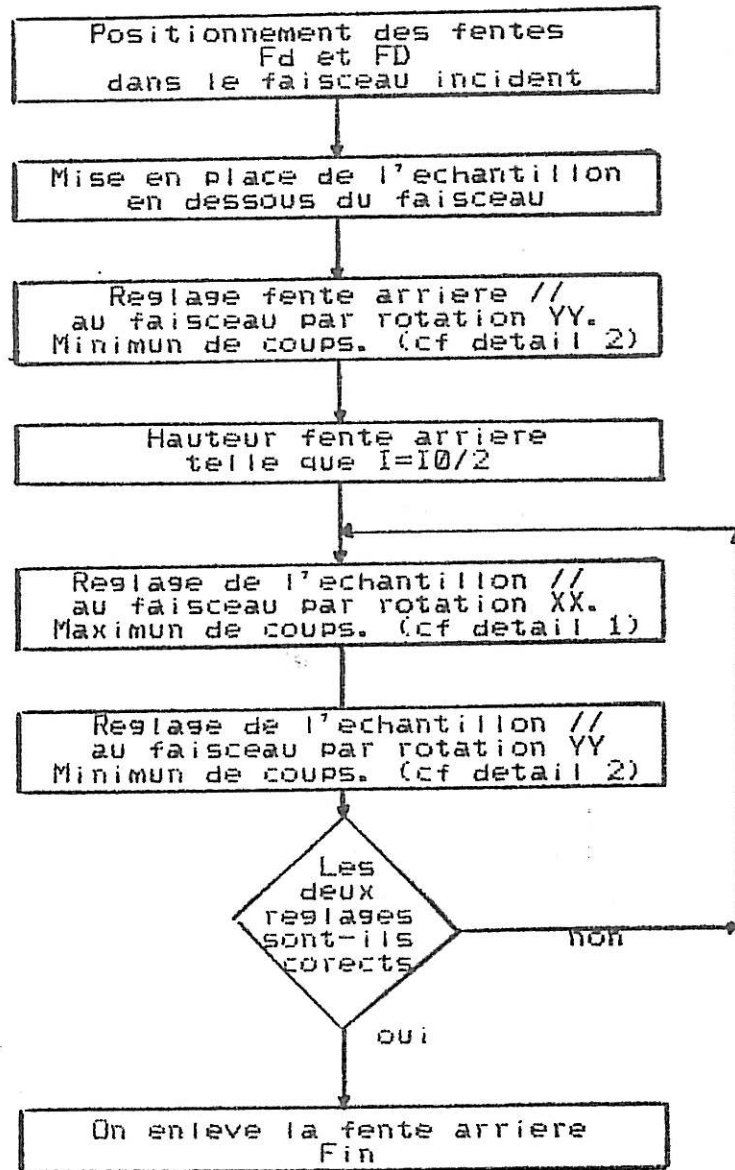
Le porte-échantillon proprement dit est constitué d'un support plan placé sur 3 vérins actionnés par des moteurs indépendants; ainsi la hauteur et la position de la surface irradiée (figure 4.6.) peuvent être modifiées dans toutes les directions par rapport au faisceau de rayons X. La position de l'échantillon est repérée par 3 capteurs inductifs (de course $\pm 5 \text{ mm}$, de linéarité $0,05 \%$, la résolution étant limitée par celle des voltmètres utilisés) : en fait les angles sont déterminés avec une précision de $0,05 \text{ mrad}$.

FIGURE 4.6.

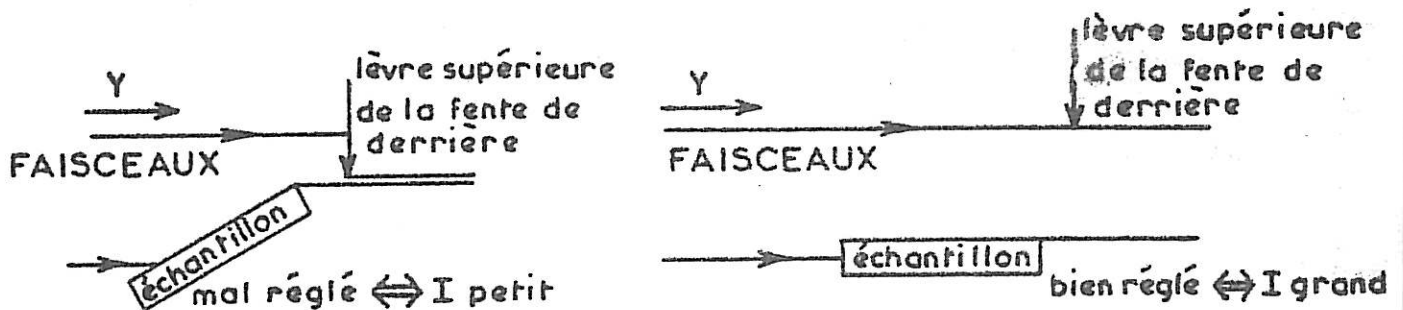
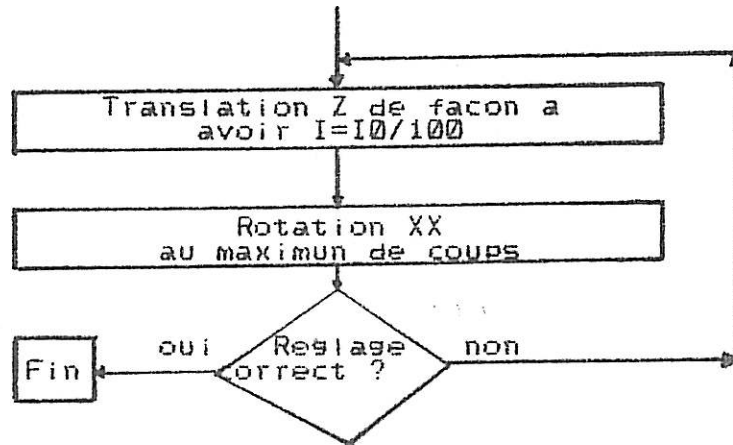
Représentation schématique du porte-échantillon.



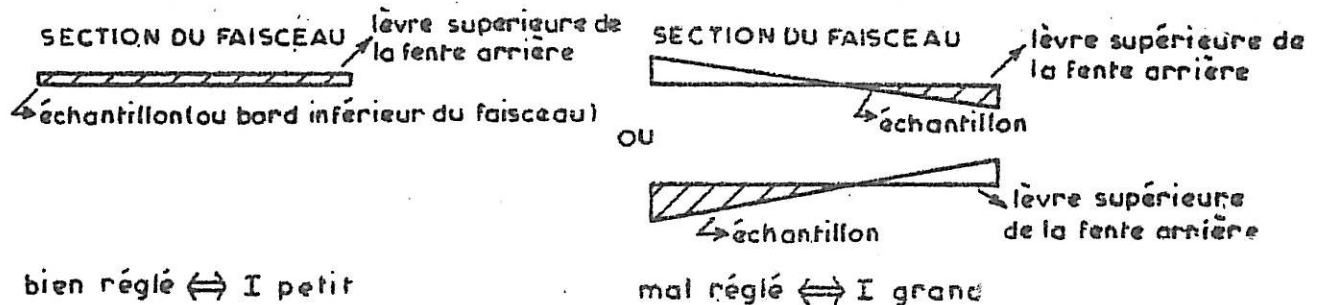
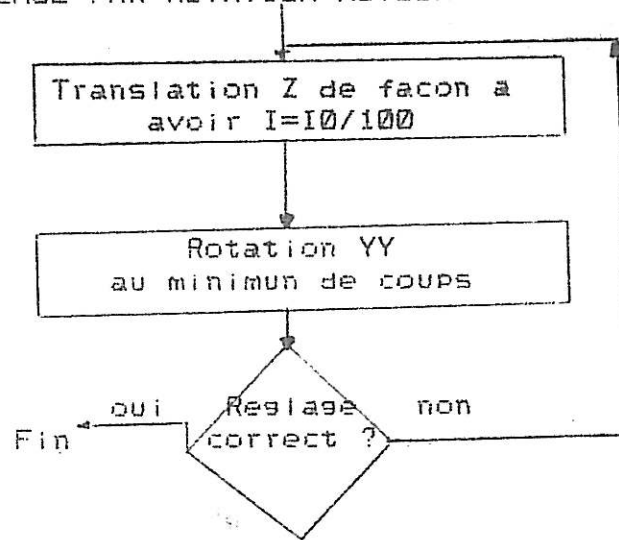
L'organigramme suivant donne une méthode pour faire le réglage des fentes avant de faire tout enregistrement d'un spectre de ReflEXAFS.



1) REGLAGE DE L'ECHANTILLON PARALLELE AU FAISCEAU PAR UNE ROTATION X



2) REGLAGE PAR ROTATION AUTOUR DE L'AXE YY

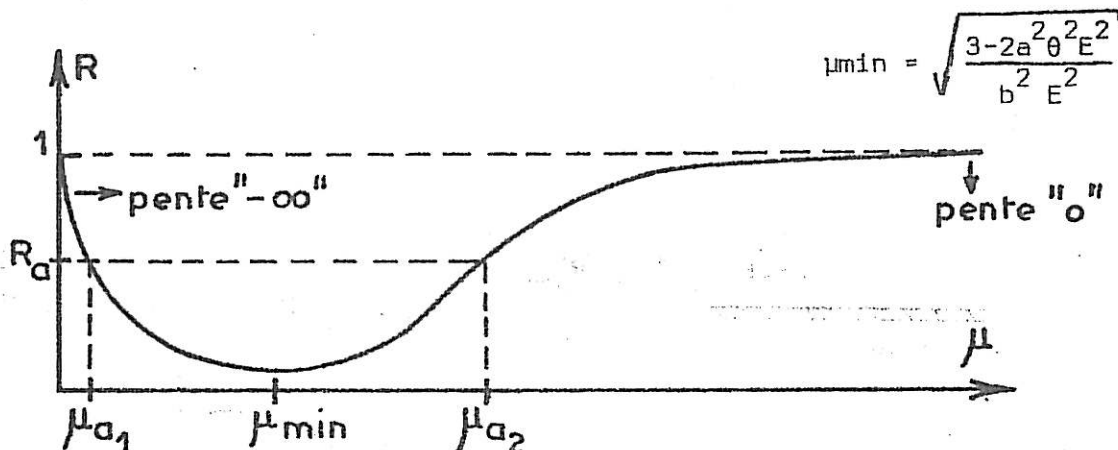


4.2.3. Traitement des résultats expérimentaux; comparaison d'un spectre EXAFS de fer de transmission et de réflexion.

Pour extraire les modulations EXAFS à partir du coefficient de réflectivité $R = f(E) \Big|_{\theta=cte}$ on inverse la formule (5) de façon à obtenir le coefficient d'absorption μ en fonction de R. Mais il faut être prudent, car pour chaque valeur de R il y a deux valeurs pour μ comme le montre la figure 4.7.

FIGURE 4.7.

Allure de la courbe $R = R(\mu)$



De (5) h s'exprime en fonction de R par la relation :

$$h = \frac{a^2 \theta^2 E^2 (1+R)^2 \mp a \theta E (1+R) \sqrt{a^2 \theta^2 E^2 (1+R)^2 - 2(1-R)^2}}{(1-R)^2} \quad (11)$$

Dans le cas habituel le signe du 2e terme est négatif et, en inversant la formule (6) pour obtenir μ en fonction de h , on a :

$$\mu = \sqrt{\frac{h^2 - 2a^2 \theta^2 E^2 h + 2a^2 \theta^2 E^2 - 1}{b E}} \quad (12)$$

Les formules (11) et (12) permettent de calculer μ en fonction de R à condition de connaître R . Mais expérimentalement on ne connaît pas R rigoureusement à cause de deux problèmes :

a) la formule (5) n'est valable que pour des surfaces idéalement planes et lisses.

Mais les rugosités entraînent une dispersion dans l'espace de l'intensité réfléchie et R expérimental est inférieur à sa valeur théorique R_{th} .

Martens et Rabe [50] définissent R_{exp} par la relation :

$$R_{exp} = R_{th} \exp(-\mu_z(z(n,\phi)-z(n,0))) V \quad (13)$$

ou $z(n,\phi)$ est la profondeur de pénétration des rayons X, μ_z un paramètre ajustable et V un facteur d'échelle : $V \approx \begin{cases} 0,97 & \text{pour } E < E_K \\ 0,93 & \text{pour } E > E_K \end{cases}$

b) lorsque l'on utilise des chambres à ionisation comme détecteurs on ne mesure pas le nombre de photons, mais des courants i_1 et i_0 :

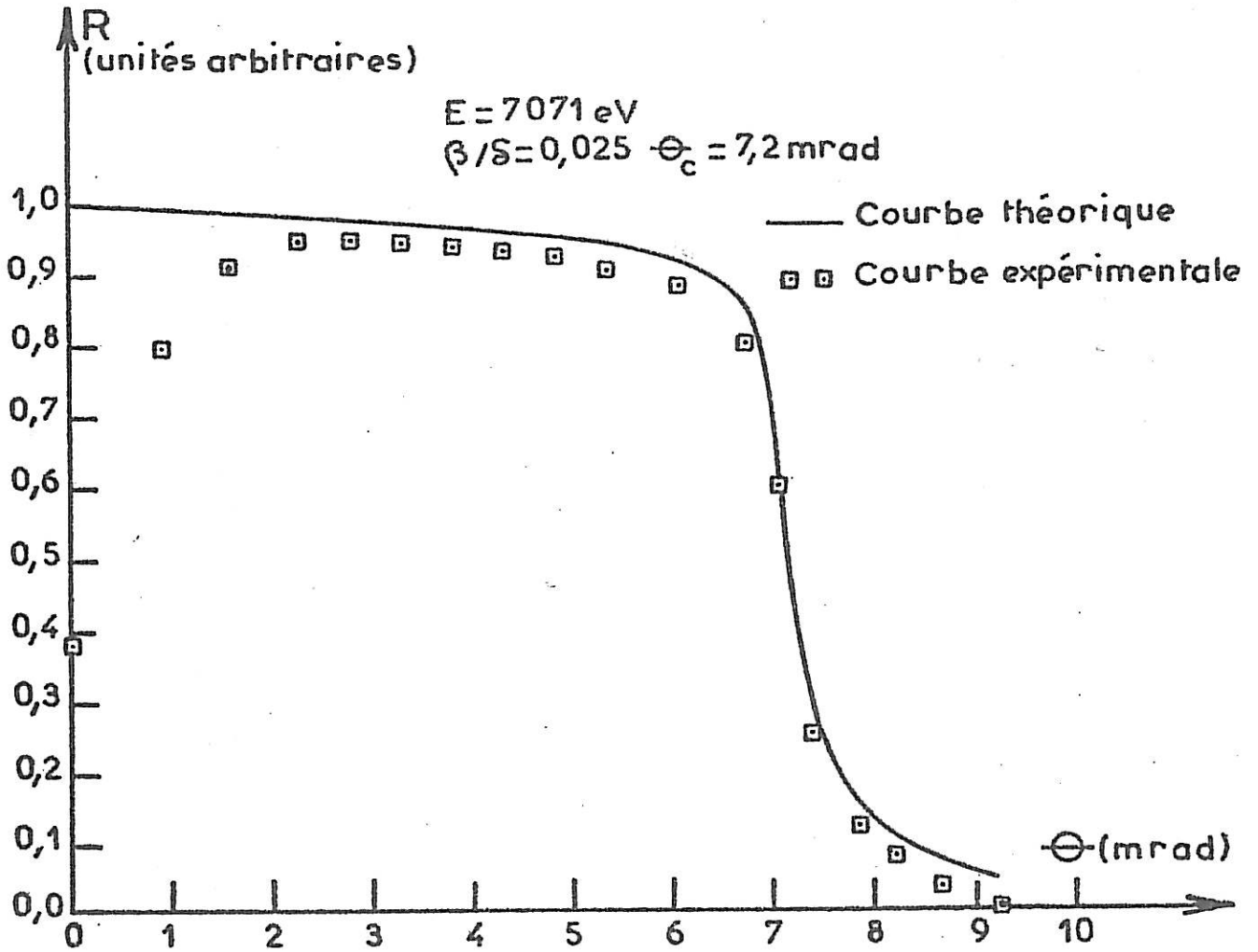
Ces chambres de détection ont une efficacité $\beta_1(E)$ et $\beta_0(E)$. (Les indices 0 et 1 se réfèrent aux chambres disposées avant et après l'échantillon) telle que :

$$R = \frac{I_1}{I_0} = \frac{i_1 \beta_1(E)}{i_0 \beta_0(E)} = \frac{i_1}{i_0} \alpha(E) \quad (14)$$

i_1 et i_0 sont les intensités vraies et $\alpha(E)$ le rapport d'efficacité des deux chambres. La variation de l'efficacité des chambres avec l'énergie affecte la détermination du coefficient de réflectivité : à titre d'exemple, dans une expérience de ReFlEXAFS sur une surface de fer on a trouvé que α variait de 1,7 avant seuil à 1,3 après seuil, dans l'intervalle d'énergie compris entre 6900 eV et 7900 eV.

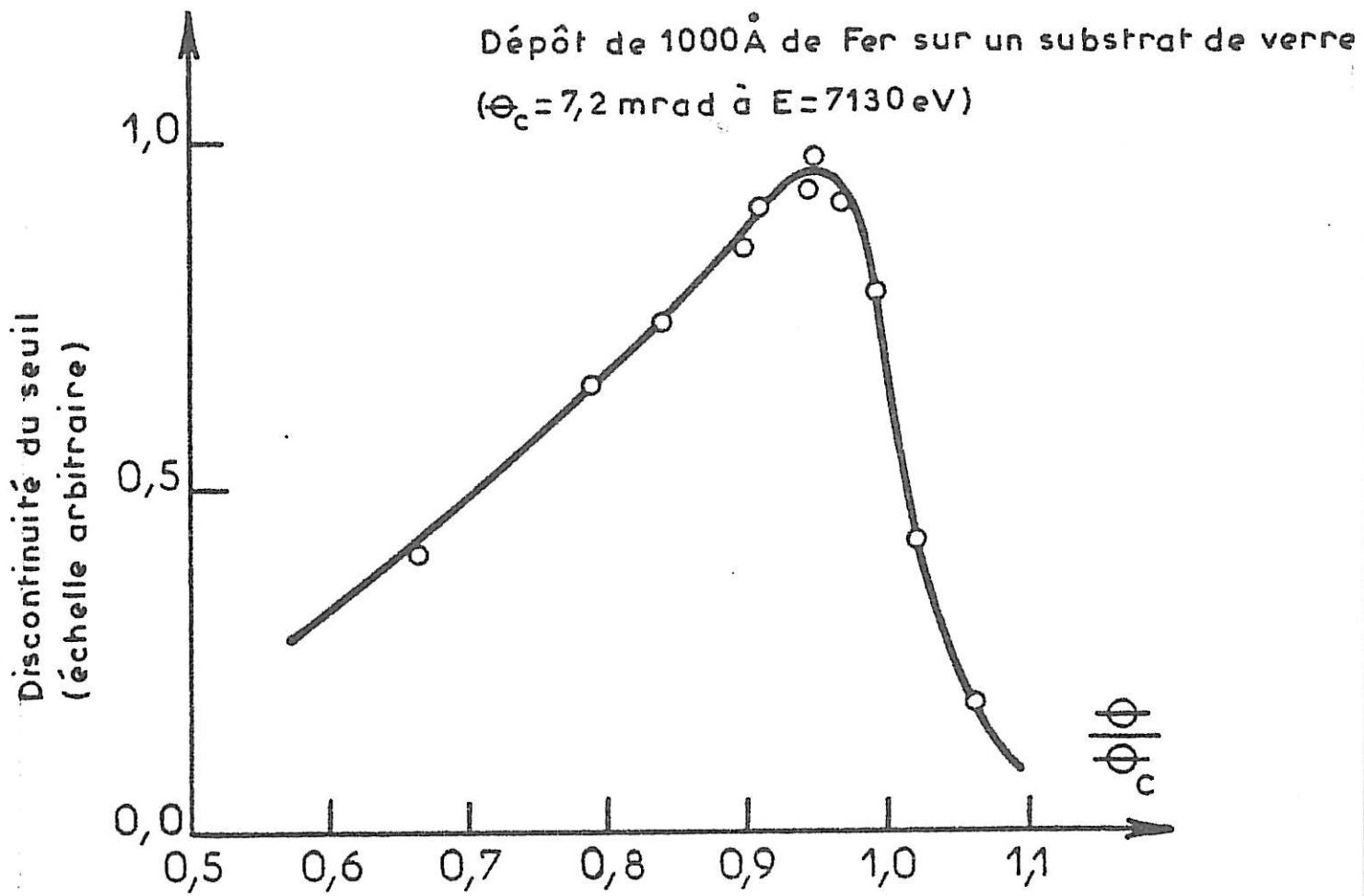
On peut évidemment déterminer $\alpha(E)$ en opérant une mesure à vide, mais compte tenu de la grande sensibilité de $\alpha(E)$ aux conditions géométriques, on a préféré obtenir la modulation EXAFS à partir du spectre issu d'une expérience de réflexion en ne déterminant que le rapport des intensités i_0 et i_1 en fonction de l'énergie et en utilisant la valeur du coefficient d'absorption μ_0 avant seuil, valeur supposée connue [36] (tables internationales - les valeurs de Victoreen).

FIGURE 4.8.



Courbe de réflectivité théorique et expérimentale
du fer pour $E=7071\text{eV}$

FIGURE 4.9.



Hauteur du seuil dans le fer en fonction
de l'angle d'attaque des rayons X

On démontrera (voir Annexe 3) que la contribution de μ_0 est très faible, si bien qu'une erreur dans la valeur de μ_0 n'altère pas sensiblement la modulation EXAFS ainsi déterminée et qui s'écrit sous la forme :

$$\chi = \frac{\frac{i1}{i0} - (\frac{i1}{i0})_1 \cdot 2(\frac{i1}{i0})_0}{(\frac{i1}{i0})_1 - (\frac{i1}{i0})_0 \cdot \frac{i1}{i0} + (\frac{i1}{i0})_0} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\mu_0 u b E}{\sqrt{1-a^2 \theta^2 E^2}}} \left[\frac{(\frac{i1}{i0})_0 - \frac{i1}{i0}}{(\frac{i1}{i0})_0 + (\frac{i1}{i0})} \right] \quad (15)$$

C'est cette formule, qui ne nécessite pas la connaissance de l'efficacité des chambres ni des coefficients dus à la rugosité que nous utiliserons dans le traitement des spectres EXAFS obtenus en réflexion.

Pour chaque échantillon étudié, la courbe de réflectivité $R = f(\theta) \Big|_{E=cte}$ a été tracée à des énergies situées de part et d'autre de l'énergie correspondant au seuil d'absorption dans le but de déterminer l'angle critique θ_c au dessous duquel il y a réflexion totale pour le matériau étudié.

La figure 4.8. montre une courbe typique dans le cas d'un échantillon de fer. L'angle critique θ_c est égal à 7,3 milliradians. Rappelons (c.f.4.2.1.) que l'amplitude des modulations de structure fine est maximale lorsque $\theta \approx 0,95 \theta_c$. C'est ce que montre la courbe représentée sur la figure 4.9, qui donne la hauteur de la discontinuité de $R=f(E) \Big|_{\theta=cte}$ (à laquelle est proportionnelle l'amplitude de la modulation EXAFS) pour différents angles d'attaque.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous nous proposons de déterminer l'ordre à courte distance par la méthode de ReflEXAFS dans deux échantillons de fer à l'aide de la relation (15).

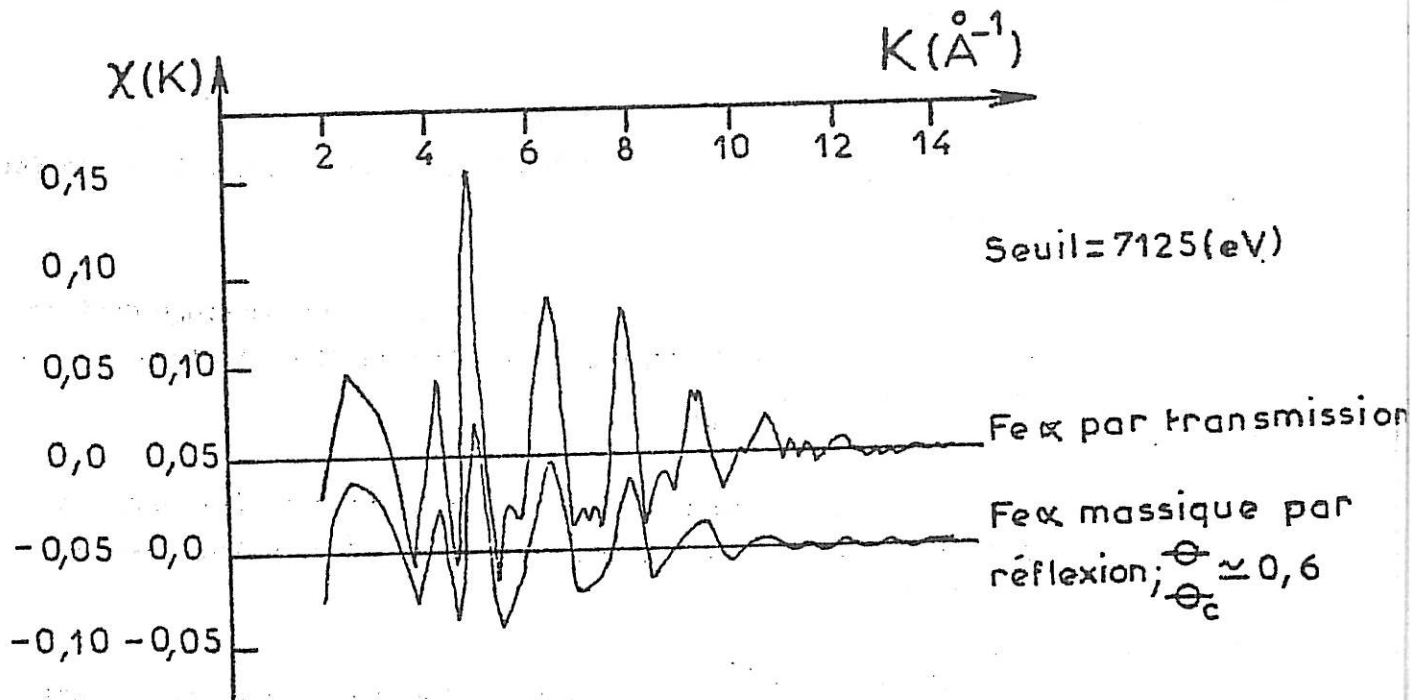
Le premier est un échantillon de fer massif dont la surface a été polie (à l'aide d'une pâte de diamant d'une épaisseur de grain de 3 μm).

Les constantes a et b intervenant dans (15) ont été déterminées à l'aide de la relation (6) et leur valeur pour le fer est :

$$\begin{aligned} a &= 181 \times 10^{-4} && \text{(système d'unités où l'énergie E est} \\ &&& \text{en électron volts et la longueur d'onde} \\ b &= 0,6477 \times 10^{-8} && \lambda \text{ en cm, c'est à dire, } \mu \text{ en cm}^{-1} \text{)} \end{aligned}$$

Sur la figure 4.10, on compare le signal EXAFS de cet échantillon de fer massif, étudié en réflexion, avec le signal EXAFS d'un échantillon de fer étudié en transmission.

FIGURE 4.10.



On constate que la position des pics du signal EXAFS ne diffèrent pas plus de 3 eV; dans le spectre de ReflEXAFS, par contre, les amplitudes sont assez différentes et les pics moins aigus que dans les mesures de transmission. On peut conclure que si, dans les expériences de ReflEXAFS, la rugosité de la surface n'affecte pas la détermination des rayons de coordination, elle peut avoir une influence sur l'amplitude du signal EXAFS et, par conséquent, sur la détermination du nombre de coordination.

Le deuxième échantillon de fer étudié a été préparé par évaporation thermique sous vide sur une lame de verre de planéité $\lambda/2$ (λ étant la longueur d'onde de la lumière visible). L'épaisseur de la couche de fer est d'environ 100 \AA . Les figures 4.11. et 4.12. montrent le spectre EXAFS à des angles d'attaque tels que $\theta/\theta_c = 0,81$ et $\theta/\theta_c = 0,93$ respectivement. Ces spectres coïncident parfaitement avec le spectre EXAFS du fer obtenu par transmission (figure 4.10.).

Les figures 4.13. et 4.14. montrent que dans l'espace réel la Transformée de Fourier des spectres EXAFS relatifs à cet échantillon étudié sous des angles d'attaque $\theta/\theta_c = 0,60$ et $0,93$ sont pratiquement identiques.

L'échantillon a ensuite été oxydé thermiquement en le portant à 200°C pendant une heure.

Les figures 4.15. et 4.16. montrent le spectre EXAFS pour des angles $\theta/\theta_c = 0,60$ et $\theta/\theta_c = 0,93$ (l'augmentation du bruit lorsque l'angle d'attaque est faible est liée à la diminution de la modulation EXAFS - figure 4.9.).

Les positions des pics ne sont pas beaucoup changées par rapport à ce qui avait été trouvé avant que l'échantillon n'ait été oxydé (figure 4.11. et 4.12); par contre les amplitudes sont modifiées. C'est ce que montre clairement les Transformées de Fourier (figures 4.17. et 4.18.).

On remarque que le premier maximum dans l'espace direct est dédoublé : le premier maximum représente les corrélations Fer - oxygène tandis que le deuxième est relatif aux corrélations Fer-Fer.

Le dédoublement dans le maximum principal de la Transformée de Fourier est d'autant plus apparent que l'angle d'attaque est petit. Rabe et Haense[60] avaient signalé un résultat analogue pour le cuivre oxydé : lorsque l'angle d'attaque diminue, la profondeur de pénétration des rayons X devient plus faible et l'oxyde superficiel est plus apparent (c.f. figure 4.2.).

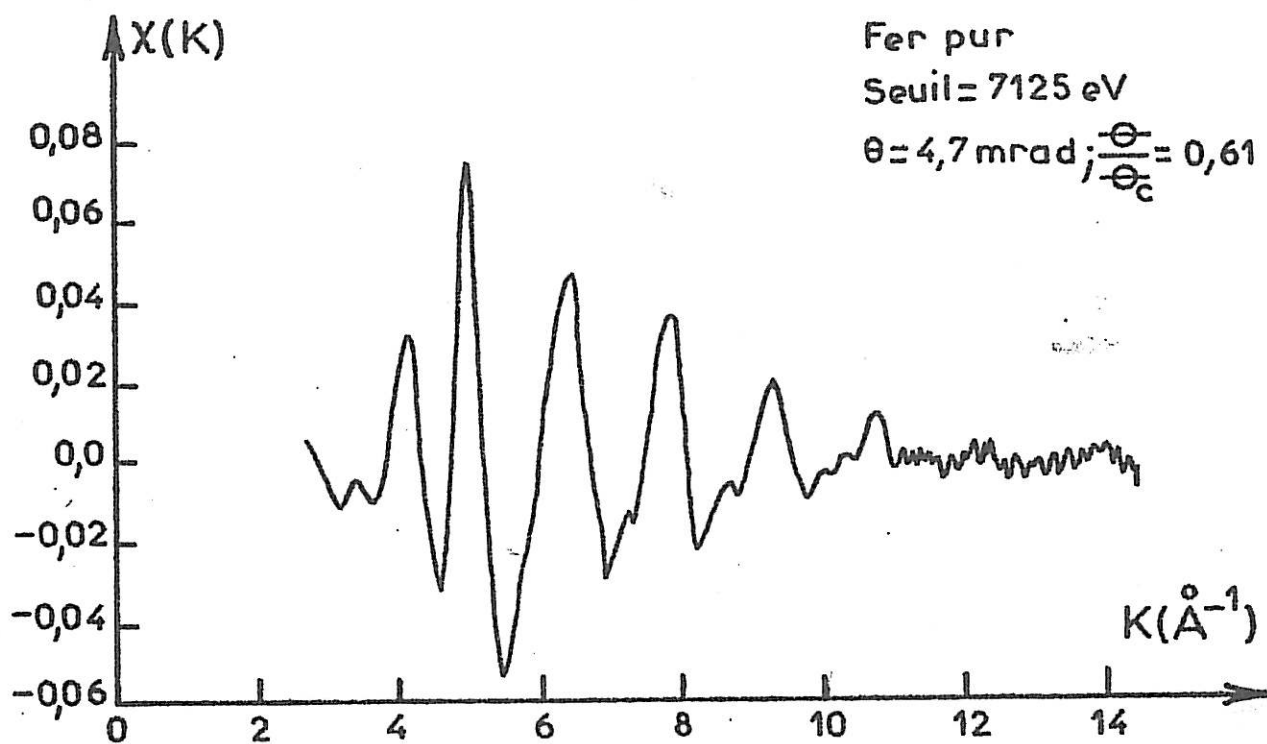
Dans une certaine mesure, il est donc possible de faire varier l'épaisseur de matériau étudiée et donc de privilégier les couches plus ou moins superficielles.

Cette opportunité est cependant limitée par le fait que le signal EXAFS a une amplitude très faible si les angles d'attaque sont inférieurs à $0,4 \theta_c$ ou supérieurs à θ_c ; d'autre part, pour des angles $\theta > \theta_c$, la modulation δ se superpose à la modulation β rendant ainsi l'extraction des données structurales à partir de la structure fine observée plus compliquée.

En résumé, pour des angles d'attaque compris entre $0,4\theta_c$ et θ_c , le Réf1EXAFS est une méthode de choix pour les études structurales des couches superficielles des matériaux, méthode actuellement développée au laboratoire pour étudier, in-situ, les interfaces électrochimiques.

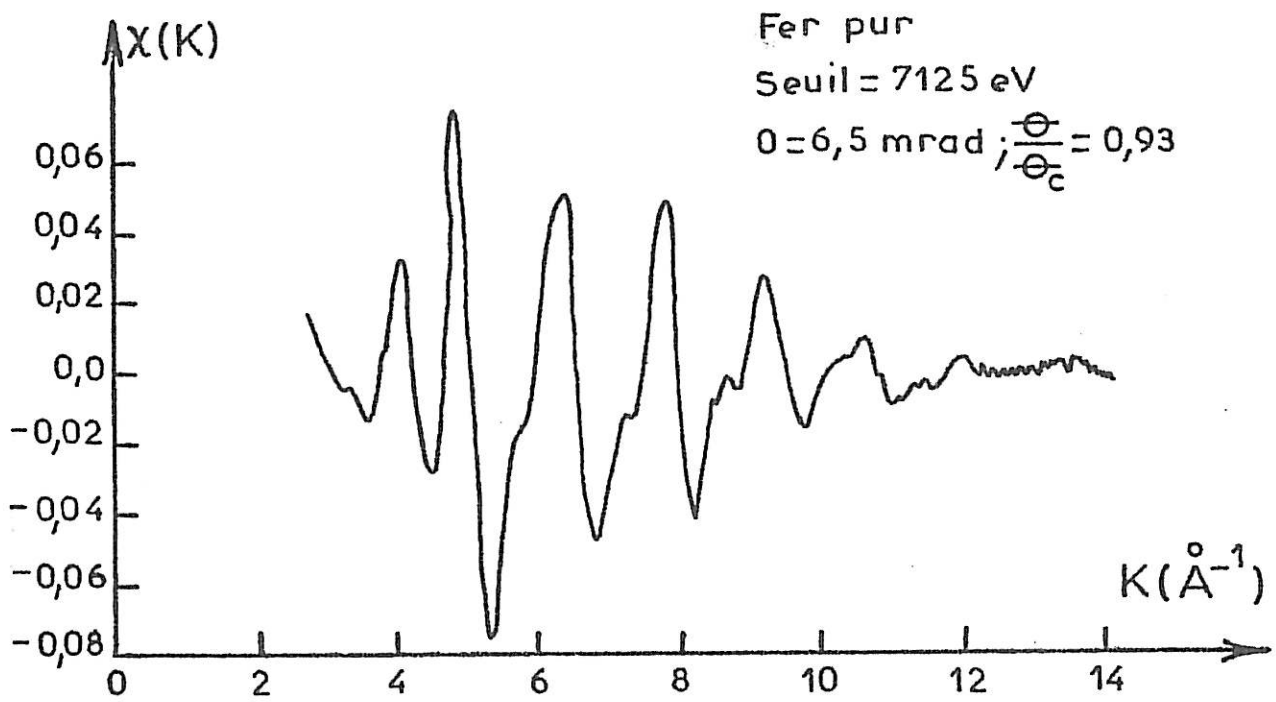
o
o o

FIGURE 4.11.



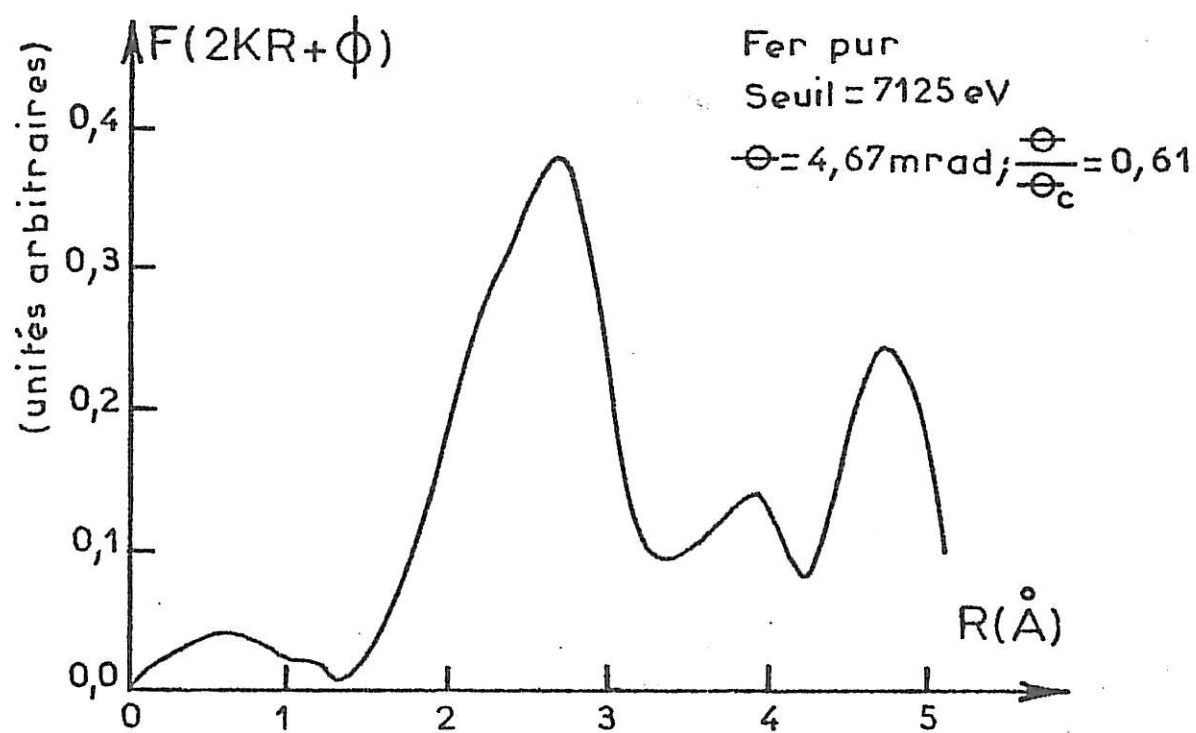
Spectre EXAFS du fer pour un angle
d'attaque $\frac{\theta}{\theta_c} = 0,61$

FIGURE 4.12.



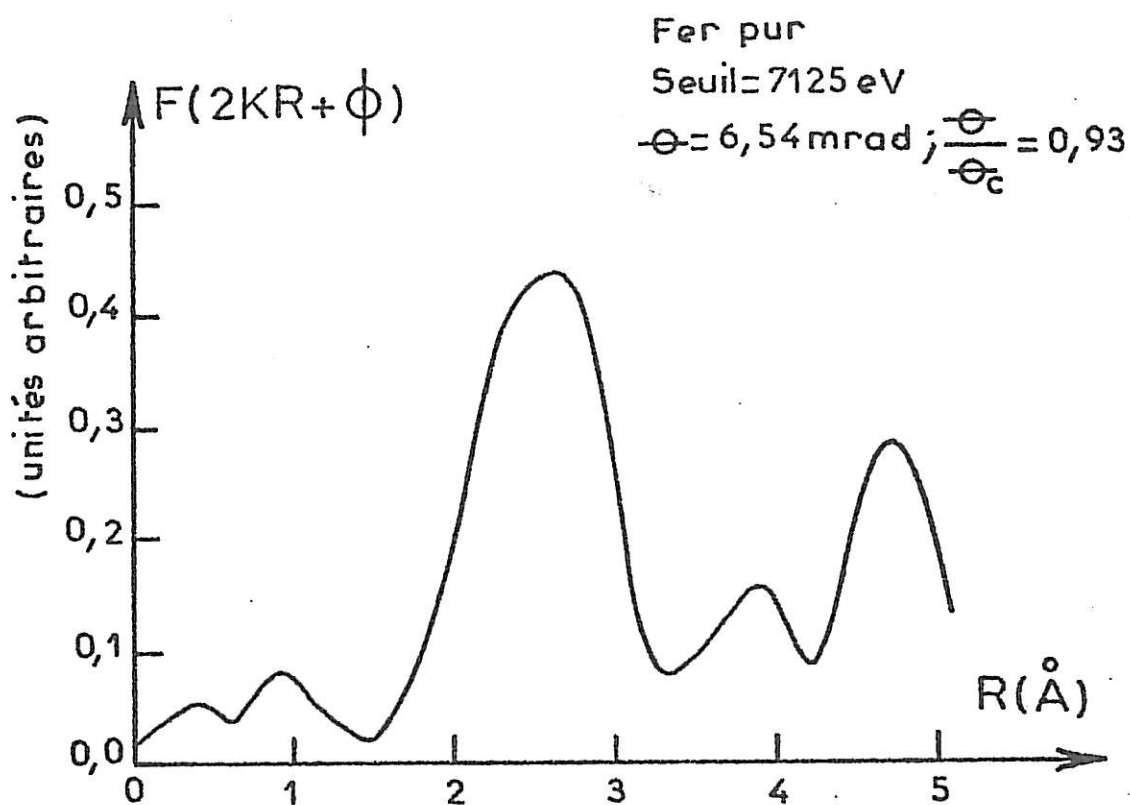
Spectre EXAFS du fer pour un angle
d'attaque $\frac{\theta}{\theta_c} = 0,93$

FIGURE 4.13.



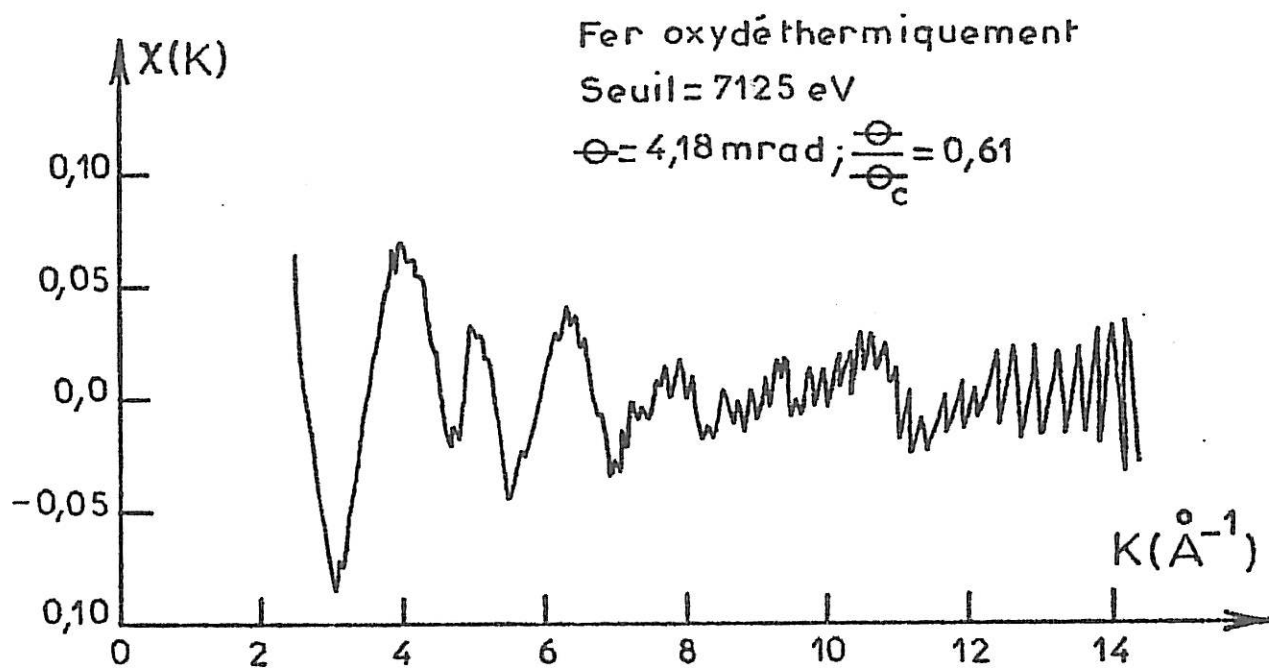
Spectre EXAFS du fer dans l'espace direct
pour un angle d'attaque $\frac{\theta}{\theta_c} = 0,61$

FIGURE 4.14.



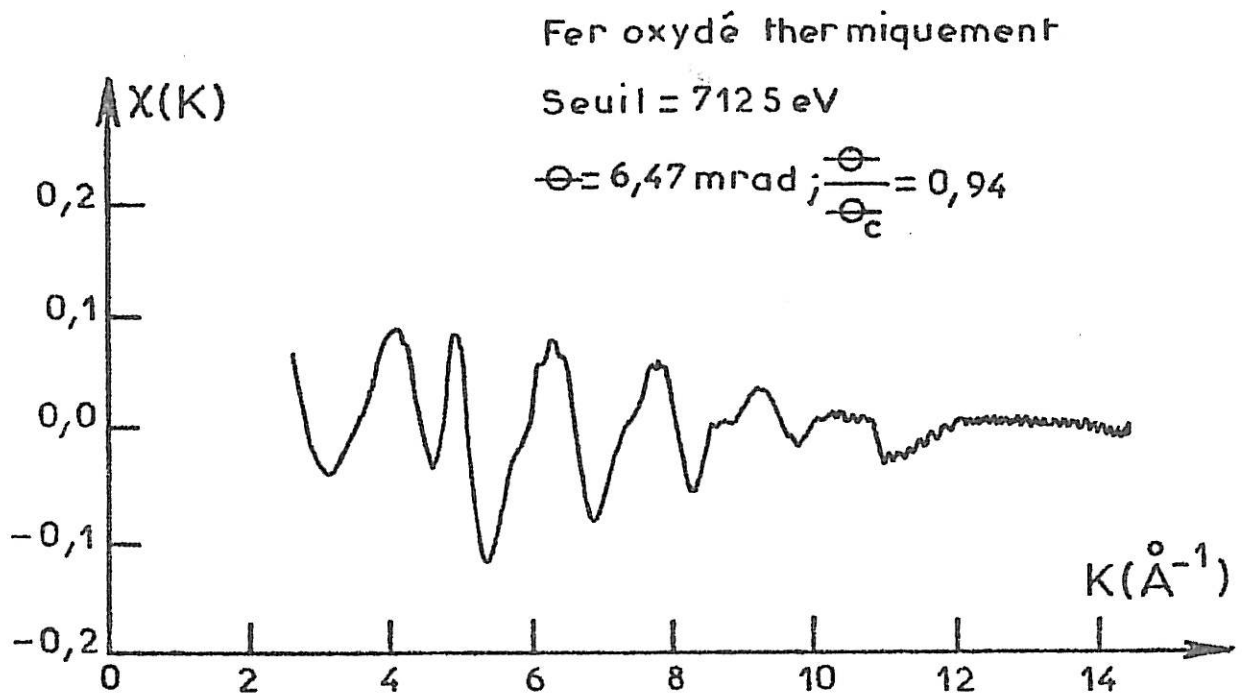
Spectre EXAFS du fer dans l'espace direct
pour un angle d'attaque $\frac{\theta}{\theta_c} = 0,93$

FIGURE 4.15.



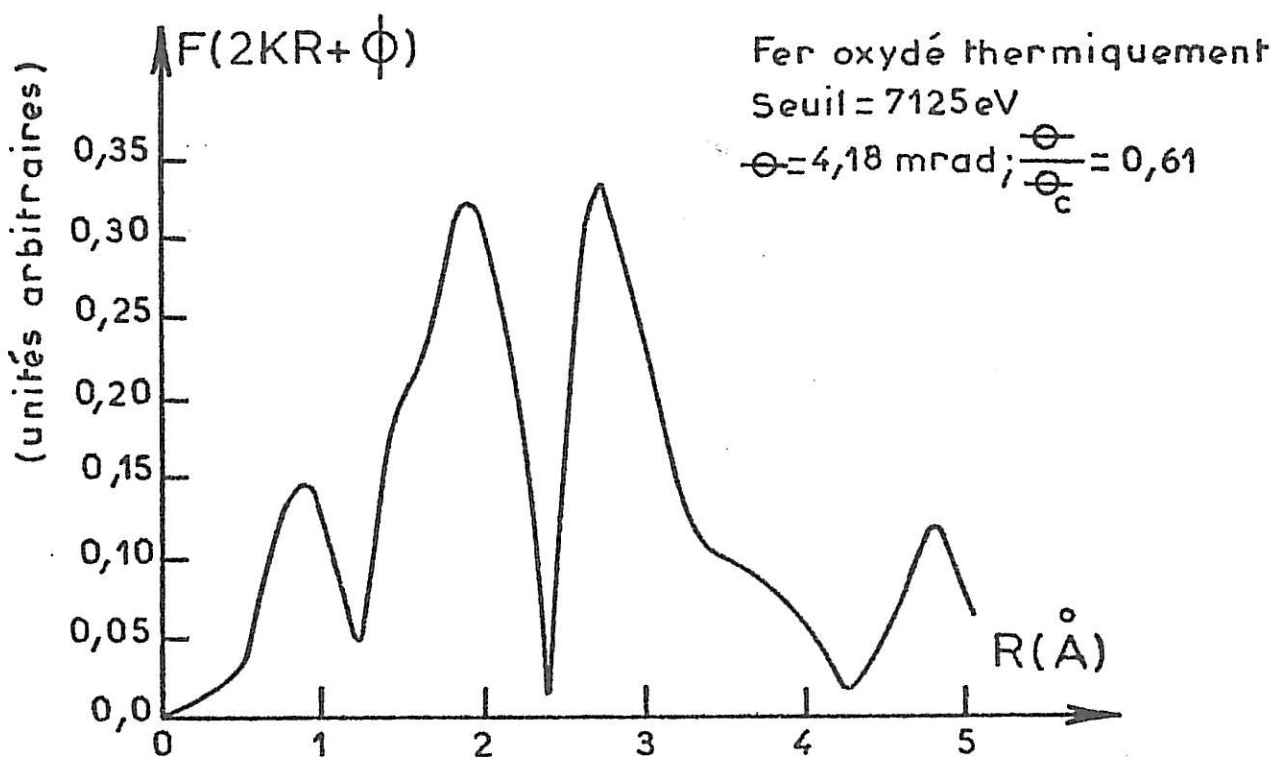
Spectre EXAFS d'un échantillon de fer oxydé thermiquement pour un angle d'attaque $\frac{\theta}{\theta_c} = 0,61$

FIGURE 4.16.



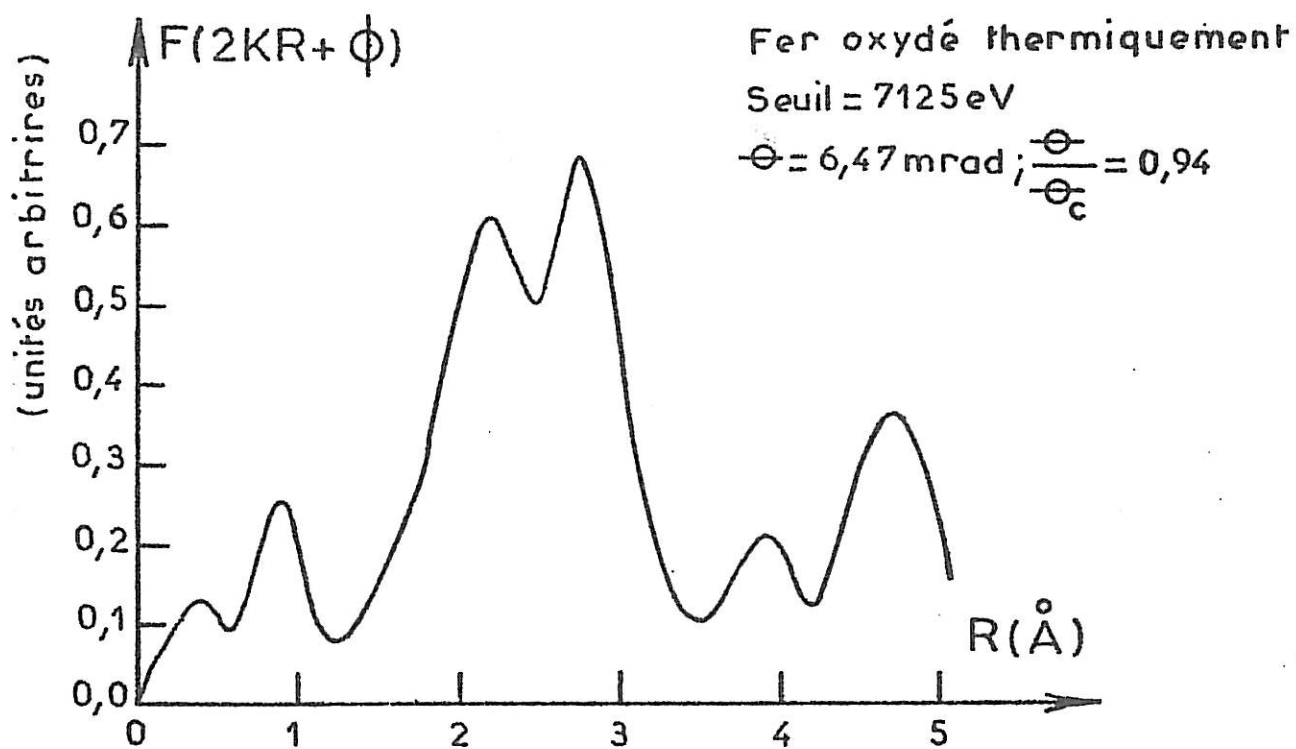
Spectre EXAFS d'un échantillon de fer oxydé thermiquement pour un angle d'attaque $\frac{\theta}{\theta_c} = 0,94$

FIGURE 4.17.



Spectre EXAFS dans l'espace direct d'un échantillon de fer oxydé thermiquement pour un angle d'attaque $\frac{\theta}{\theta_c} = 0,61$

FIGURE 4.18.



Spectre EXAFS dans l'espace direct d'un échantillon de fer oxydé thermiquement pour un angle d'attaque $\frac{\theta}{\theta_c} = 0,94$

CONCLUSION

La technique EXAFS présente certaines particularités qui la distinguent des autres méthodes d'investigation de la structure de la matière, comme la diffraction des rayons X et des neutrons.

Une de ses caractéristiques est sa sélectivité, qui provient du fait que les seuils d'absorption K des éléments (donc les modulations EXAFS qui apparaissent au-delà du seuil) sont séparés de plusieurs centaines d'électron-volts, ce qui permet d'étudier l'environnement de chaque type d'atome séparément dans le cas des corps composés.

Une autre caractéristique liée au faible libre parcours moyen des photo-électrons ($\lambda \sim 5 \text{ \AA}$), est que l'EXAFS est une sonde locale de l'ordre à courte distance autour de l'atome absorbant. Ces deux propriétés conduisant, dans le cas d'un alliage à n constituants, à la détermination d'une fonction de distribution de paires à n fonctions partielles au lieu de $n(n+1)/2$ comme en diffraction, la technique EXAFS devrait être bien adaptée à l'étude des alliages métalliques amorphes où n'existe qu'un ordre à courte distance.

Cependant, ces avantages sont contrariés par la nécessité de connaître les paramètres spécifiques de l'EXAFS et l'extrême sensibilité de la méthode au désordre de position qui peut en limiter l'emploi pour l'étude des milieux désordonnés. Si, dans l'étude de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80} \text{B}_{20}$ on ne considère que les atomes de Fer, et on suppose qu'autour d'un atome absorbant pris comme référence la fonction de distribution radiale des proches voisins est donnée par une Gaussienne, on trouve une distance Fe-Fe de $2,48 \text{ \AA}$; cette valeur est assez différente de celle déterminée par diffraction des rayons X (égale à $2,58 \text{ \AA}$). Nous avons établi que ce désaccord ne pouvait pas être imputé à un déplacement dans la position du seuil, mais provenait d'un désordre de position des premiers voisins.

Dans notre étude, nous avons admis la transférabilité chimique des phases, ce qui consiste à utiliser la même phase pour un atome absorbant donné - le fer -, quelle que soit la composition de l'alliage.

Cette hypothèse a été vérifiée en étudiant le composé cristallin Fe_2B , de structure connue, résultant de la cristallisation du matériau amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$: le signal EXAFS théorique calculé à l'aide du déphasage du fer (déterminé à partir de mesures d'EXAFS sur le fer pur) coïncide avec le spectre expérimental.

En ce qui concerne les alliages métalliques amorphes, des résultats tout à fait concordants avec ceux obtenus par diffraction ont été obtenus lorsque l'on a inséré dans la formule intégrale du signal EXAFS la fonction de distribution de paires des atomes Fe-Fe donnée par diffraction des rayons X et déterminée sur les mêmes échantillons : on a vérifié que le signal EXAFS expérimental coïncidait avec le signal donné par la formule intégrale d'EXAFS contenant le déphasage du fer α . Les résultats relatifs à l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ peuvent se résumer ainsi : la théorie EXAFS donne l'environnement local des atomes de fer de façon correcte à condition de représenter la distribution radiale par une fonction asymétrique qui tient compte des dispersions de l'ordre à courte distance dans le matériau amorphe. On a alors établi que chaque atome de fer est entouré de 12 atomes de la même nature, situés à une distance de 2,58 Å. Le voisinage constitué par les atomes de bore n'a pas pu être déterminé à cause de la très faible amplitude de rétrodiffusion de ces atomes dans le domaine des vecteurs d'onde intéressant l'EXAFS.

Puisque l'amplitude de rétrodiffusion des atomes de phosphore est presque du même ordre de grandeur que celle du fer, on a effectivement observé dans l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ le voisinage constitué par les atomes de phosphore autour d'un atome de fer : chaque atome de fer est entouré d'environ 3 atomes de phosphore à une distance de 2,315 Å.

Le voisinage constitué par les atomes de fer a été calculé en admettant une fonction de distribution radiale asymétrique; il consiste en 10 voisins de fer situés à 2,612 Å de l'atome origine.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons utilisé la technique de ReflEXAFS pour étudier l'ordre atomique local d'oxydes formés par oxydation thermique des surfaces planes de fer. Nous avons établi que cette méthode pouvait convenir à l'analyse des surfaces. En effet, en faisant varier l'angle d'attaque depuis de très faibles valeurs jusqu'à des valeurs voisines de l'angle critique θ_c , de l'ordre de 7 mrad, la pénétration du rayonnement peut varier sur des distances de quelques dizaines à quelques centaines d'Angströms et l'on peut ainsi avoir des informations structurales à différentes profondeurs.

Cette nouvelle méthode semble prometteuse pour l'étude des interfaces électrochimiques puisque l'on peut envisager des études in-situ à condition que l'épaisseur de l'électrolyte recouvrant la surface n'excède pas 1 mm.

Cette technique est effectivement en développement dans notre Laboratoire.

□
○ ○

ANNEXE - I

On se propose de décrire de façon sommaire le processus d'excitation d'un électron par absorption d'un photon.

Cette interaction est décrite de façon simple par la représentation de deuxième quantification introduite par Dirac [63].

L'Hamiltonien de l'interaction d'un électron avec le champ de rayonnement responsable de tous les processus d'absorption et d'émission des photons par l'électron a la forme :

$$\hat{V} = - \frac{e}{mc} (\hat{p} \cdot \hat{A}) + \frac{e^2}{2 mc^2} \hat{A}^2 \quad (1)$$

où \hat{p} est l'opérateur moment de l'électron et \hat{A} l'opérateur potentiel vecteur du champ électromagnétique; e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron et c la vitesse de la lumière.

L'opérateur \hat{A} se représente en deuxième quantification par :

$$\hat{A} = \sum_{\lambda} (\hat{b}_{\lambda} \vec{A}_{\lambda} + \hat{b}_{\lambda}^{\dagger} \vec{A}_{\lambda}^*) \quad (2)$$

où

$$\hat{b}_{\lambda} = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}} \right)^{1/2} \hat{a}_{\lambda} \quad (3)$$

$$\hat{b}_{\lambda}^{\dagger} = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}} \right)^{1/2} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger}$$

\hat{a}_{λ} et $\hat{a}_{\lambda}^{\dagger}$ représentant, respectivement, les opérateurs d'annihilation et de création d'un photon. Ces opérateurs, quand ils agissent sur la fonction d'onde d'un système, réduisent et augmentent de 1 le nombre de photons de fréquence ω_{λ} .

Dans l'absorption ou émission d'un photon, seulement le premier ou le deuxième terme de (2) intervient et on a :

$$\vec{A}_\lambda = \vec{\epsilon}_\lambda \left(\frac{4\pi^2}{V} \right)^{1/2} e^{i\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r}} \quad (4)$$

où $\vec{\epsilon}_\lambda$ est le vecteur unitaire de polarisation du champ électromagnétique qui détermine la direction de \vec{A}_λ , \vec{r} et \vec{k}_λ sont les vecteurs position et moment du photon et V est le volume où notre système quantique est placé.

De (3) on a :

$$\langle n_1, \dots, n_{\lambda-1}, n_{\lambda+1}, \dots | \hat{b}_\lambda | n_1, \dots, n_{\lambda-1}, n_\lambda, n_{\lambda+1}, \dots \rangle = \left[\frac{\hbar n_\lambda}{2\omega_\lambda} \right]^{1/2} \quad (5)$$

De (2) on a :

$$\hat{A}^2 = \sum_{\lambda\lambda'} \left[\hat{b}_\lambda \hat{b}_{\lambda'}, (\vec{A}_\lambda \vec{A}_{\lambda'}) + \hat{b}_\lambda \hat{b}_{\lambda'}^+, (\vec{A}_\lambda \vec{A}_{\lambda'}^*) + \hat{b}_\lambda^+ \hat{b}_{\lambda'}, (\vec{A}_\lambda^* \vec{A}_{\lambda'}) + \hat{b}_\lambda^+ \hat{b}_{\lambda'}^+, (\vec{A}_\lambda^* \vec{A}_{\lambda'}^*) \right] \quad (6)$$

De (6) on voit que les éléments de matrice correspondant à l'opérateur \hat{A}^2 ne diffèrent de zéro que pour des transitions de deux photons (absorption ou émission) et sont négligeables.

L'élément de matrice qui donne l'absorption d'un photon par un électron qui va d'un état initial i à un état final f a la forme (c.f. (1), (2) et (5)) :

$$\begin{aligned} \langle f, n_{\lambda-1} | \hat{V} | i, n_\lambda \rangle &= - \frac{e}{mc} \int \psi_f^* (\vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_\lambda) \left(\frac{4\pi c^2}{V} \right)^{1/2} e^{i\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r}} \langle n_{\lambda-1} | \hat{b}_\lambda | n_\lambda \rangle \psi_i dV = \\ &= - \frac{e}{m} \left(\frac{2\pi\hbar n_\lambda}{V\omega_\lambda} \right)^{1/2} \int \psi_f^* (\vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_\lambda) e^{i\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r}} \psi_i dV \quad (7) \end{aligned}$$

Dans le cas où l'état initial consiste en un électron plus un photon et l'état final en un électron excité, on a :

$$\langle f | \hat{V} | i \rangle = \frac{-e}{m} \left[\frac{2\pi\hbar}{V\omega} \right]^{1/2} \int \psi_f^* (\vec{p} \cdot \vec{\epsilon}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_i dV \quad (8)$$

La probabilité par unité de temps pour qu'un électron passe d'un état initial i à un état final f est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (9)$$

en utilisant (8) et (9) on obtient :

$$W_{if} = 2\pi \hbar \frac{2\pi e^2}{m^2 \hbar \omega V} |\langle f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (10)$$

Maintenant :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} (\vec{k} \cdot \vec{r})^n \quad (11)$$

De la théorie atomique on a :

$$|\vec{r}| \sim \frac{\hbar}{mcZ\alpha} \quad (12)$$

$$|\vec{k}| \sim \frac{\hbar\omega}{\hbar c} \sim \frac{1/2mc^2(Z\alpha)^2}{\hbar c} \sim \frac{mc}{2\hbar} (Z\alpha)^2 \quad (13)$$

De (12) et (13) on a : $\vec{k} \cdot \vec{r} \sim 1/2 Z\alpha$. Pour les atomes pas très lourds $1/2 Z\alpha$ est petit et $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sim 1$.

On a alors :

$$\begin{aligned} \langle f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle &\approx \langle f | \vec{\epsilon} \cdot m \frac{d\vec{r}}{dt} | i \rangle = \frac{im}{\hbar} \vec{\epsilon} \cdot \langle f | [H, \vec{r}] | i \rangle = \\ &= im \frac{E_f - E_i}{\hbar} \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle = im\omega \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

En remplaçant (14) en (10) et en sachant que pour un flux ϕ_i de particules la section efficace pour la formation d'un état composé f est :

$$\phi_i \sigma_f = W_{if} \quad (15)$$

On a la section efficace relative à l'absorption d'un photon par un électron atomique :

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega |\langle f | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (16)$$

REMARQUE :

Dans l'expression finale il n'y a pas le volume du système, car pour chaque électron il y a un terme V qui provient de la densité des états (espace de phase) et $\frac{1}{\sqrt{V}}$ dans l'élément de matrice.

ANNEXE - II

L'expression théorique du signal EXAFS donnée par (24) contient plusieurs facteurs contribuant à l'amplitude du signal et un terme de déphasage dans l'argument du sinus. Si le signal EXAFS expérimental est bien décrit par (24), dans le cas d'une couche K, on peut faire la transformée de Fourier uniquement d'une onde sinusoïdale entre un K_{min} et un K_{max} . On suppose que le facteur $3\cos^2\theta_j$ prend la valeur unité en moyenne. On multiplie le signal EXAFS expérimental par $\frac{2\sigma_j^2 K^2}{K E^2}$, par une valeur approchée du terme du libre parcours moyen des électrons $e^{\frac{2R_j}{\lambda(K)}}$ et par un facteur déphasage $e^{-i\phi_j(K)}$.

Ce facteur de déphasage annule le déphasage dans le terme $\sin(2KR_j + \phi(K))$, comme le montrera le calcul de la transformée de Fourier qui suit et qui suppose le signal EXAFS nul à l'extérieur de l'intervalle $[K_{min}, K_{max}]$:

$$\begin{aligned}
 & - \int_{K_{min}}^{K_{max}} \sin(2KR_j + \phi(K)) e^{-i(2KR + \phi(K))} dK = - \int_{K_{min}}^{K_{max}} \sin(2KR_j + \phi(K)) \times \\
 & \times \cos(2KR + \phi(K)) dK + i \int_{K_{min}}^{K_{max}} \sin(2KR_j + \phi(K)) \sin(2KR + \phi(K)) dK \quad (1)
 \end{aligned}$$

Calculons d'abord la partie imaginaire de la transformée de Fourier. En utilisant la formule trigonométrique :

$$\cos q - \cos p = 2 \sin \frac{p+q}{2} \sin \frac{p-q}{2} \quad (2)$$

avec $p = 2K(R_j + R) + 2\phi(K)$

$q = 2K(R_j - R)$

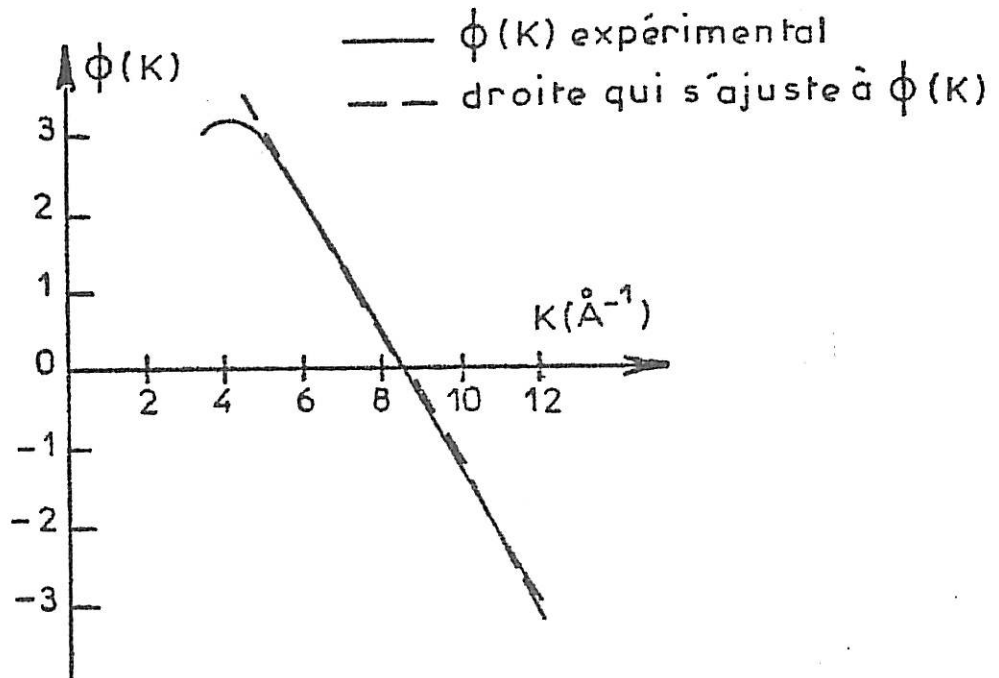
on a :

$$\frac{1}{2} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \cos 2K (R_j - R) dK - \frac{1}{2} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \cos (2K (R_j + R) + 2 \phi(K)) dK \quad (3)$$

Un déphasage typique, celui du fer, est donné sur la figure A2.1. :

FIGURE A2.1.

Déphasage du Fer α



$\phi(K)$ est presque une droite de pente négative où les coefficients pour K^n avec $n > 1$ sont de l'ordre de quelques centièmes. Pour simplifier, on peut prendre le cas particulier :

$$\phi(K) = - aK + b \quad (4)$$

En substituant (4) dans (3) on a :

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\sin 2K_{\max}(R_j - R)}{2(R_j - R)} - \frac{\sin 2K_{\min}(R_j - R)}{2(R_j - R)} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{\sin (2K_{\max}(R_j + R - a) + 2b)}{2(R_j + R - a)} - \frac{\sin(2K_{\min}(R_j + R - a) + 2b)}{2(R_j + R - a)} \right] \quad (5)$$

Pour transformer les termes entre crochets dans l'expression (5), en utilisant la formule trigonométrique :

$$\sin p - \sin q = 2 \sin \frac{p-q}{2} \cos \frac{p+q}{2} \quad (6)$$

avec $\begin{cases} p = 2K_{\max} (R_j - R) \\ q = 2K_{\min} (R_j - R) \end{cases}$ dans le premier terme

et $\begin{cases} p = 2K_{\min} (R_j + R - a) + 2b \\ q = 2K_{\max} (R_j + R - a) + 2b \end{cases}$ dans le deuxième terme

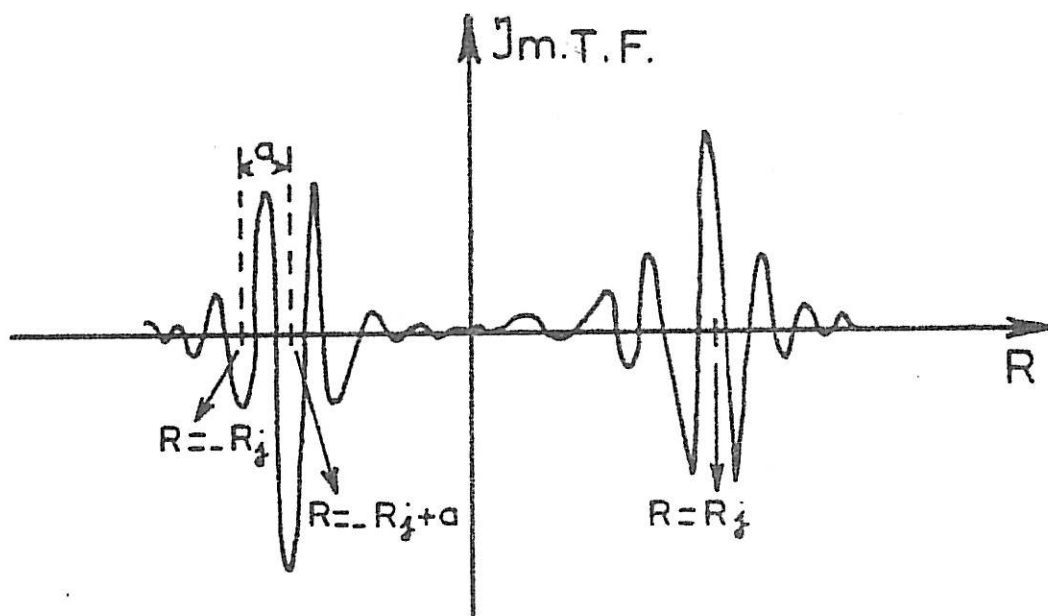
La partie imaginaire devient :

$$\frac{1}{2(R_j - R)} \sin [(K_{\max} - K_{\min}) (R_j - R)] \cos [(K_{\max} + K_{\min}) (R_j - R)] + \frac{1}{2(R_j + R - a)} \cdot \sin [(K_{\min} - K_{\max}) (R_j + R - a)] \cos [(K_{\min} + K_{\max}) (R_j + R - a) + 2b] \quad (7)$$

Les graphes représentatifs sont :

FIGURE A2.2.

Grphe représentatif de la partie imaginaire de la transformée de Fourier.



Pour les valeurs de R positives, la partie imaginaire de la transformée de Fourier est simplement :

$$\text{Im T.F.} = \text{Im} \left[\frac{F(2KR + \phi(K))}{2(R_j - R)} \cos [(K_{\max} + K_{\min})(R_j - R)] \cdot \sin [(K_{\max} - K_{\min}) \cdot (R_j - R)] \right] \quad (8)$$

La partie réelle de la Transformée de Fourier, en utilisant les formules trigonométriques (2) et (6) et en ne prenant que les valeurs positives de R est :

$$\text{Re T.F.} = \text{Re} \left[\frac{F(2KR + \phi(K))}{2(R_j - R)} \sin [(K_{\max} + K_{\min})(R_j - R)] \cdot \sin [(K_{\min} - K_{\max}) \cdot (R_j - R)] \right] \quad (9)$$

De (8) et (9) on voit que la partie imaginaire a sa plus grande valeur à $R=R_j$, tandis que la partie réelle est zéro pour $R=R_j$. Le module de la transformée de Fourier obtenu à partir de l'addition des carrés de (8) et (9) est donné par :

$$|T.F.| \left| \frac{1}{2(R_j-R)} \sin ((K_{max}-K_{min}) (R_j-R)) \right| \quad (10)$$

De (8) et (10) on voit que, si la valeur E_0 du seuil a été bien choisie, la partie imaginaire de la transformée de Fourier a son maximum situé au même endroit que le module de cette même transformée de Fourier, où le seuil E_0 intervient dans le déphasage $\phi(K)$. Si le signal EXAFS n'avait pas été multiplié par $e^{-i\phi(K)}$ avant de faire la transformée de Fourier, toujours dans le cas où $\phi(K) = -aK+b$, le terme linéaire en K aurait pour effet de déplacer la fréquence de l'onde sinusoïdale de R_j à R_j-a . Par suite dans la transformée de Fourier tous les pics se déplaceraient vers l'origine d'une quantité "a" égale à la valeur négative du coefficient du terme linéaire en K du déphasage (4).

Remarquons, enfin, que la localisation du maximum de la transformée de Fourier est indépendante de tout déphasage constant.

o o o o o
o o o
o o
o

ANNEXE - III

On va démontrer que la modulation EXAFS peut s'écrire sous la forme :

$$\chi \approx \chi \left(\frac{iR}{i_1} \right) + f(\alpha) \text{ (c.f. équation IV (12)) où } f(\alpha) \ll \chi \left(\frac{iR}{i_1} \right)$$

et que l'on peut expliciter α en fonction du coefficient d'absorption μ_0 (valeurs de Victoreen - T.I.).

Puisque les angles d'attaque θ sont toujours inférieurs à θ_c , h est de l'ordre de l'unité et peut s'écrire :

$$h = 1 + \epsilon \quad (1)$$

On remplace la formule (13) du chapitre IV par une forme équivalente :

$$h = \frac{1 - \sqrt{1-2y^2}}{y^2} \quad (2)$$

avec $y^2 = \frac{(1-R)^2}{u^2(1+R)^2}$ et $u = \frac{\theta}{\theta_c} = a \theta E$

Pour un échantillon de cuivre par exemple, y^2 a les valeurs suivantes :

avec	$R = 0,86$	$y^2 = 0,00615$	(avant seuil)
	$R = 0,56$	$y^2 = 0,0863$	(après seuil)
		$y^4 = 0,0074$	(476)
		$y^6 = 0,0006$	(386)

Dans le développement de $\sqrt{1-2y^2}$ on peut négliger les termes d'ordre 6 pour y^2 et (2) s'écrit :

$$h = 1 + \frac{y^2}{2} \quad (3)$$

Dans ces conditions (1) :

$$\epsilon = \frac{y^2}{2}$$

La relation (14) du chapitre IV devient :

$$\mu = \frac{\sqrt{(1+\epsilon)^2 - 2 a^2 \theta^2 E^2 (1+\epsilon) + 2 a^2 \theta^2 E^2 - 1}}{b E} \quad \text{et si l'on}$$

néglige le terme en ϵ^2 ($\approx 0,0018$ dans l'exemple) on a :

$$\mu = \frac{(1-R)}{u b E(1+R)} \sqrt{1-u^2} \quad (u = \frac{\theta}{\theta_c} = a\theta E) \quad (4)$$

D'après la définition du signal EXAFS en fonction du coefficient d'absorption μ (c.f. chap. I (40)) on a :

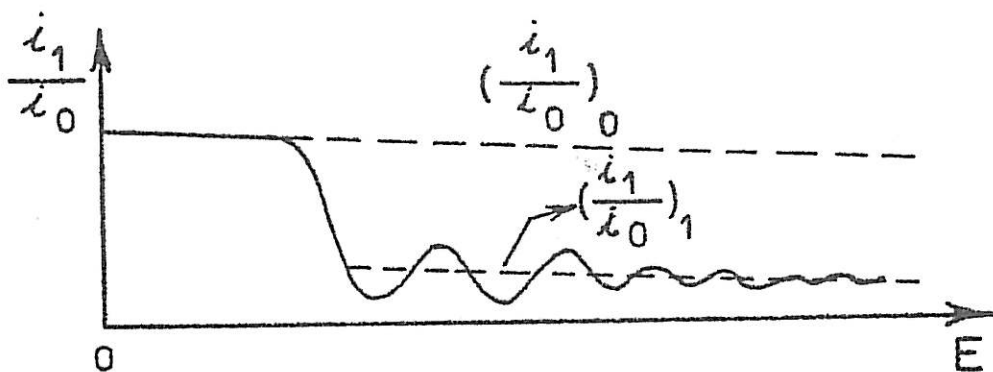
$$\chi = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_0} = \frac{\frac{i1}{i0} - (\frac{i1}{i0})_1}{(\frac{i1}{i0})_1 - (\frac{i1}{i0})_0} \cdot \left(\frac{1 + \alpha (\frac{i1}{i0})_0}{1 + \alpha \frac{i1}{i0}} \right) \quad (5)$$

où α est le rapport de calibre entre les deux chambres, μ_1 est le coefficient d'absorption du fond continu après seuil, μ_0 le coefficient d'absorption avant seuil et où $\frac{iR}{i_i}$, $(\frac{iR}{i_i})_1$ et $(\frac{iR}{i_i})_0$.

sont représentés schématiquement dans la figure A3.1.

FIGURE A3.1.

Représentation schématique de la réflectivité en fonction de l'énergie.



De (4) en mesurant $(\frac{i1}{i0})_0$ on trouve α en fonction de μ_0 donné par Victoreen 36 .

$$\chi = \frac{\sqrt{1 - u^2} - u b E \mu_0}{u b E (\frac{i1}{i0})_0 \mu_0 + (\frac{i1}{i0})_0 \sqrt{1 - u^2}} \quad (6)$$

et en remplaçant α ainsi donné en (5) on a finalement :

$$\chi = \frac{(\frac{i1}{i0})_0 - (\frac{i1}{i0})_1}{(\frac{i1}{i0})_0 + (\frac{i1}{i0})_1} \frac{2(\frac{i1}{i0})_0}{1 + \frac{\mu_0 x b E}{\sqrt{1-x^2}} \left[\frac{(\frac{i1}{i0})_0 - \frac{i1}{i0}}{(\frac{i1}{i0})_0 + (\frac{i1}{i0})_1} \right]} \quad (7)$$

Dans l'exemple choisi, relatif au cuivre, le facteur

$$\frac{\mu_0 x b E}{\sqrt{1-x^2}} \left(\frac{\left(\frac{i1}{i0}\right)_o - \frac{i1}{i0}}{\left(\frac{i1}{i0}\right)_o + \left(\frac{i1}{i0}\right)} \right)$$

est de l'ordre de 0,015 ce qui est

très petit par rapport à 1.

Des calculs ont été faits pour plusieurs valeurs de l'énergie et on a vérifié qu'une erreur de 10% dans la détermination de μ_0 n'introduisait dans le résultat final qu'une erreur de 2%.

C'est donc la formule (7) qui ne nécessite pas la connaissance de l'efficacité des chambres ni des coefficients dus à la rugosité que nous utiliserons dans le traitement des spectres EXAFS obtenus en réflexion.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - Ashley, C.A., Doniach, S. - Phys. Rev. B, 11, 1279, (1975)
- 2 - Barchewitz, R., Cremonese, M. - Visicato and G. Onori - J. Phys. C : Solid State Phys., 11, 4439, (1978)
- 3 - Bosio, L., Cortes, R., Defrain, A. - Colloque L.U.R.E. (ORSAY, May 1981).
- 4 - Bosio, L., Cortes, R., Defrain, A., Gomes da Costa, P. - 33rd Meeting, Int. Soc. of Electrochem., Lyon, (Sept. 1982).
- 5 - Bosio, L., Cortes, R., Defrain, A., Gomes da Costa, P. - Journées d'études sur la str. atomique et la cristal. à deux dimensions, Bordeaux, (Oct. 1982)
- 6 - Bosio, L., Cortes, R., Folcher, G. - to be published
- 7 - Citrin, P.H., Eisenberger, P., Hewitt, R.C. - Phys. Rev. Lett., 41, 309, (1978)
- 8 - Cohen, G.G., Kruger, J., Black, D.R., Kuriyama, M. - Int. Conf. of elect. and molecular struct. of electrode - Electrolyte Interface, Logan, (July 1982)
- 9 - Crescenzi, M. de, et al. - Solid state comm., 37, 921, (1981)
- 10 - Crescenzi, M. de, et al. - Proceedings of Daresbury Workshop, (Mars 1981)
- 11 - Crozier, E.D., Seary, A.J. - Can. J. phys., 58, 1388 (1980)
- 12 - Cueto, J.A. del, Shevchik, N.J. - J. phys. C : sol. st. phys. 11, L 833, (1978)
- 13 - Darwin, C.G. - Phil. Mag., 27, 315, 675, (1914)
- 14 - Dixmier, J., et al. - J. phys., colloque C 2, 65, (1975)
- 15 - Dubois, J.M. - Thèse d'Etat, Institut Nat. Polyt. de Lorraine, (1981)

- 16 - Durham, P.J., Pendry, J.B. - *Comp. phys. Comm.*, 25, 193, (1982)
- 17 - Eisenberger, P. - Conférence de Hambourg, 764, (1975)
- 18 - Eisenberger, P., Brown, G.S. - *Solid state comm.*, 29, 481, (1979)
- 19 - Eisenberger, P., Kincaid, B.M. - *Science*, vol 200 n° 4349, 1441, (1978)
- 20 - Eisenberger, P., Lengeler, B. - *Phys. Rev. B*, 22, 3551, (1980)
- 21 - Felsch, W. - *Z. phys.*, 219, 280, (1969)
- 22 - Fox, P.A., Hall, A.D., Schyer, N.L. - *Bell laboratories, comp. science technical report n° 47*, (1976)
- 23 - Fujime, S. - *Jap. J. of Appl. Phys.*, vol. 6, n° 3, 305, (1967)
- 24 - Golocvchenko, J.A., Levesque, R.A., Cowan, P.C. - *Rev. sci. inst.*, 52, 509, (1981)
- 25 - Goulon - Ginet, C. - *Thèse Es-Sciences Pharmaceutiques, Univ. Nancy I*, (1979)
- 26 - Goulon, J., Goulon - Ginet, C., Cortes, R., Dubois, J.M. - *J. physique*, 43, 539, (1982)
- 27 - Goulon, J., Lemonier, M., Cortes, R., Retournad, A., Raoux, D. - *Int. conf. of X ray and U.V. sync. rad. instrumentation, Hambourg*, (1982)
- 28 - Guinier, A. - *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, (1964)
- 29 - Haensel, R., Rabe, P., Tolkiehn, G., Werner, A. - *Proc. Nato Adv. study institute "Liquid and Amorphous Metals"*, ed. E. Lüsher, D. Reidel, Dodrecht, (1980)
- 30 - Hartree, D.R., Krönig, R.de L., Petersen, H., *physica* 1, 895, (1934)
- 31 - Heald, S.M., Stern, E.A. - *Phys. rev. B*, 17, 4069, (1978)
- 32 - Hunter, S.H. - *A structural study of amorphous copper-arsenic Triselenide alloys using EXAFS*, SSRP rep. n° 77/04, Stanford Univ. (March 1977)

- 33 - Ichikawa, T. - Phys. stat. sol. (a), 19, 707, (1973)
- 34 - Inal, O.T., Keller, L., Yost, F.G., - J. mat. sci. , 15, 1947, (1980)
- 35 - Indrea, E., Aldea, N. - Comp. phys. comm., 21, 91, (1980)
- 36 - International tables for X-ray crystallography - vol III, gen. Ed. Kathleen Lonsdale (1968)
- 37 - Kawamura T., Fukamachi, T. - Jap. J. of Appl. phys. - suppl. 17-2, p. 224, (1978)
- 38 - Khalid, S., Emrich, R., Dujari, R., Schultz, J., Katzer, J.R - Rev. Sci. Inst., 53, n° 1, 22, (1982)
- 39 - Knapp, G.S., Georgopoulos, P. - "Crystal, Growth, properties and applications", Springer - Verlag, Berlin, 7, 82, (Heidelberg 1982)
- 40 - Kobayashi, S., Takeuchi, S. - J. phys. F., 12, 1273, (1982)
- 41 - Krönig, R.deL. - Z. phys., 70, 317, (1931)
- 42 - Krönig, R.deL. - Z. phys., 75, 191, (1932)
- 43 - Larmparter, P., et al. - Z. Naturforsch., 369, 165, (1981)
- 44 - Lee, P.A., Beni G. - Phys. rev. B, 15, 2862, (1977)
- 45 - Lee, P.A., Citrin, P.H., Eisenberger, P., Kincaid, B.M. - Rev.s of Modern physics, 53, n° 4, part I, 769, (1981)
- 46 - Lee, P.A., Pendry, J.B. - Phys. rev. B, 11, 2795, (1975)
- 47 - Lemonier, L., Collet, O., Depautex, C., Esteva, J.M., Raoux, D. - Nucl. inst. methods, 152, 109, (1978)
- 48 - Lengeler, B., Eisenberger, P. - Phys. Rev. B, 21, N°10, 4507, (1980)
- 49 - Lytle, F.W., Via, G.H., Singelt, J.H. - J. chem. phys. 67, 3831, (1977)
- 50 - Martens, G., Rabe, P. - phys. Stat. sol. (a), 58, 415, (1980)
- 51 - Martens, G., Rabe, P. - J. phys. C : solid state phys., 14, 1523, (1981)
- 52 - Martens, G., Rabe, P., Schwenter, N., Werner, A. - Phys. rev. B, 17, n° 4, 1481, (1978)
- 53 - Martens, G., Rabe, P., Tolkiehn, G., Werner, A. - Phys. stat. sol. (a), 55, 105, (1979)

- 54 - Mills, D., Pollock, V. - Rev. Sci. inst., 51, 1664 (1980)
- 55 - Murphy, K.A., Hershkowitz, N. - Phys. Rev. B, 7, n° 1, 23, (1973)
- 56 - Névoit, L. - Thèse d'état à l'université de Paris-Sud (Orsay n° 1954), (1978)
- 57 - Parrat, L.G. - Phys. Rev., 95, n° 2, 359, (1954)
- 58 - Pendry, J.B. - Low energy electron diffraction, Academic press, (1974)
- 59 - Raoux, D., Petiau, J., Bondot, P., Calas, G., Fontaine, A., Lagarde, P., Levitz, P., Loupias, G., Sadoc, A., - Rev. phys. appl., 15, 1079, (1980)
- 60 - Rabe, P., Haensel, R. - Festkörperprobleme, (Advances in Solid State Physics), volume XX, p.43, N1774, J. Treusch (ed), Vieweg, Braunschweig, (1980)
- 61 - Sadoc, A., Raoux, D., Lagarde, P., Fontaine, A. - J. Non cryst. sol., 331, (1982)
- 62 - Sadoc, J.F. - Thèse d'Etat à l'Université Paris-Sud, (1976)
- 63 - Sakurai, J.J. - Advanced quantum mechanics, Addison-Wesley Pub. Company (1976)
- 64 - Ségaud, C. - Thèse de Docteur Ingénieur à l'université Paris VI, (3 Mars 1980).
- 65 - Shevchik, N.J., Fischer, D.A. - Rev. sci. inst., 50, 577, (1979)
- 66 - Stern, E.A. - Communication privée au L.U.R.E. (Mai 1982)
- 67 - Stern E.A. - Laboratory EXAFS Facilities, University of Washington Workshop - AIP conférence proceedings n° 64, (1980)
- 68 - Stern, E.A. - Phys. rev. B, 10, 3027, (1974)
- 69 - Stern, E.A., Sayers, D.E., Lytle, F.W. - Phys. rev. B, 11, n° 12, 4836, (1975)
- 70 - Stöhr, J., Jaeger, R., Brennam, S. - Surface Sci. 117, 503, (1982)

- 71 - Stöhr, J., Johansson, L., Lindau, I., Pianetta, P. - Phys. Rev. B, 20,664, [1979]
- 72 - Teo, B.K., Lee, P.A. - J. Am. Chem. Soc., 101 (11), 2815, [1979]
- 73 - Tomboulian, D.H., Hartman, P.L. - Phys. Rev., 102, 1423, [1956]
- 74 - Waseda, Y., Chen, H.S. - Sol. Stat. Comm., 27, 809 [1978]
- 75 - Waseda, Y., Okazaki, H., Masumoto, T. - J. Mat. Sci., 12, 1927, [1977]

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1.
<u>CHAPITRE I. LA THEORIE EXAFS</u>	
1.1. Absorption des rayons X; oscillations de Kronig	3.
1.1.1. Cas d'un atome isolé	4.
1.1.2. Cas d'un système condensé	6.
1.1.3. Origine des oscillations	7.
1.1.3.1. Théorie LRO	8.
1.1.3.2. Théorie SRO	9.
1.2. Formulation de la théorie de l'EXAFS	11.
1.2.1. Formulation simplifiée (un seul voisin ou une distribution de voisins donnée par une gaussienne)	13.
1.2.2. Cas d'une distribution de voisins donnée par une fonction radiale asymétrique	19.
1.3. Analyse des données	25.
1.3.1. Soustraction du fond continu	25.
1.3.2. Normalisation	28.
1.3.3. Détermination du seuil et calcul des distances	28.
1.3.4. Calcul du nombre de voisins	37.
1.4. Limitations de l'EXAFS	40.
1.4.1. Transférabilité de la phase	40.
1.4.2. Transférabilité du seuil	41.
1.4.3. Difficulté de déconvolution du signal EXAFS (problème de l'existence de plusieurs couches symétriques ou d'une couche asymétrique)	45.
1.4.4. Difficultés expérimentales liées aux échantillons	46.

CHAPITRE II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

	47.
2.1. Introduction	47.
2.2. Principe des mesures	47.
2.3. Sources de rayons X	48.
2.3.1. Le rayonnement synchrotron	48.
2.3.2. Les sources conventionnelles.	53.
2.4. Les monochromateurs	54.
2.4.1. Introduction	54.
2.4.2. Le monochromateur "channel-cut" (EXAFS I)	57.
2.4.3. Le double monochromateur (EXAFS II)	58.
2.4.4. La résolution.	61.
2.5. Le système de détection	62.
2.6. Les échantillons	65.
2.6.1. Optimisation de l'épaisseur	65.
2.6.2. Influence des défauts de variation de l'épaisseur de l'échantillon.	70.
2.7. Analyse d'une expérience d'EXAFS par transmission : application au cuivre	72.
2.7.1. L'organigramme	72.
2.7.2. Première détermination de R et N en utilisant les valeurs du déphasage et de l'amplitude donnés par Téó et Lee.	75.
2.7.3. Ajustement précis du déphasage et de l'amplitude pour obtenir les valeurs correctes de R et de N.	76.

	Pages
<u>CHAPITRE III. ETUDE D'UN ECHANTILLON DE FERα, DU</u> <u>COMPOSE CRISTALLIN Fe$_2$B ET DES ALLIAGES AMORPHES</u> <u>Fe$_{80}^B$-$_{20}$ et Fe$_{80}^P$-$_{20}$ PAR LA TECHNIQUE EXAFS DE TRANSMISSION.</u>	101.
3.1. Introduction	101.
3.2. Le Fer	101.
3.2.1. Le spectre expérimental	101.
3.2.2. Choix du seuil et réajustement de la phase	102.
3.2.3. Filtrage de Fourier des deux premières couches de coordinance	103.
3.2.4. Les autres couches de coordinance	124.
3.3. L'alliage amorphe Fe $_{80}^B$ $_{20}$	124
3.3.1. Le spectre expérimental : étude d'un échantillon à température ambiante et à basse température	124.
3.3.2. Etude du composé cristallin Fe $_2$ B	138.
3.3.3. L'asymétrie dans la distribution radiale des atomes de fer dans l'alliage amorphe Fe $_{80}^B$ $_{20}$.	139.
3.4. L'alliage amorphe Fe $_{80}^P$ $_{20}$	151.
3.4.1. Le spectre expérimental	151.
3.4.2. Interprétation du spectre expérimental au moyen de la théorie EXAFS	152.
3.5. Conclusion	153.

	Pages
<u>CHAPITRE IV. ETUDE DES SURFACES PAR EXAFS PAR REFLEXION</u>	154.
4.1. Introduction	154.
4.1.1. Le SEXAFS	156.
4.1.2. L'EXAFS par fluorescence	157.
4.2. La réflexion "totale" des rayons X	159.
4.2.1. Le reflEXAFS	159.
4.2.2. Le dispositif expérimental	165.
4.2.3. Traitement des résultats expérimentaux; comparaison d'un spectre EXAFS de fer de transmission et de réflexion.	169.
CONCLUSION	187.
ANNEXE I.	190.
ANNEXE II.	194.
ANNEXE III.	199.
BIBLIOGRAPHIE	203.