

## EFFET MÖSSBAUER ET APPLICATIONS À LA PHYSIQUE DU SOLIDE

CHRISTIAN JANOT

Laboratoire de Physique du Solide, Université de Nancy-I, Case officielle No. 140, 54037-Nancy-Cedex, France

**Abstract**—The Mössbauer effect results from the fact that the emission and the absorption of gamma rays may occur in a recoil-free fashion. Consequently, this technique leads to the experimental measurement of the hyperfine interactions between the resonant nuclei and their surroundings. In addition to its use in material analysis, the wide applicability of the Mössbauer effect in condensed matter is of great importance in a number of fields including magnetic properties, charge density, phase transformation, atomic diffusion, lattice vibration, and texture and stress effects.

### INTRODUCTION

Bien que le plus en plus utilisé, l'effet Mössbauer n'est pas encore tout-à-fait considéré comme une méthode spectroscopique banale. Il s'agit pourtant simplement de l'émission ou de l'absorption résonnante sans recul de rayonnement  $\gamma$ , au cours de transitions nucléaires.

Aussi, sous sa forme la plus classique, la mise en oeuvre de l'effet Mössbauer se présente comme bon nombre de méthodes spectroscopiques: l'échantillon étudié est soumis à un faisceau de radiations (ici radiations dans le domaine des rayons  $\gamma$ ) dont on fait varier la longueur d'ondes. Les spectres se présentent donc comme une succession de pics sur un fond continu, dont les caractéristiques peuvent constituer une "fiche d'identité" du matériau étudié.

Les éléments de base du montage sont donc:

- une source de radiation  $\gamma$  dont il faut faire varier la longueur d'ondes d'émission,
- l'échantillon,
- un système de comptage qui enregistre le spectre (intensité transmise ou réfléchi par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde émise par la source).

Comme il s'agit d'une spectroscopie de résonance, l'échantillon absorbant est l'équivalent d'un diapason de fréquence propre  $\nu_0$  que l'on cherche à exciter avec une source sonore de fréquence  $\nu$  variable; on sait que le diapason ne vibre pratiquement que pour  $\nu = \nu_0$ . Ici, le spectre Mössbauer se présentera donc sous la forme de

pics d'absorption extrêmement étroits, centré sur certaines énergies propres  $E_0$ , et ayant le profil Lorentzien habituel des résonances:

$$I(E) = \frac{I_0}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$

où  $\Gamma$ , largeur du pic à mi-hauteur, est reliée à la durée de vie  $\tau_N$  de l'état excité, intervenant dans la transition nucléaire, par la relation d'incertitude

$$\Gamma \cdot \tau_N \geq \hbar.$$

Cette analyse est schématisée sur la Fig. 1a.

Les particularités de la spectrométrie Mössbauer viennent principalement de ce qu'il s'agit de l'observation d'une résonance mettant en jeu des *transitions nucléaires*, pour lesquelles en particulier les ordres de grandeurs sont totalement différents de ceux rencontrés dans les transitions de type électronique. A titre d'exemple, le tableau 1 permet de comparer les caractéristiques correspondant à la lumière jaune du sodium et à une émission nucléaire de l'isotope  $^{119}\text{Sn}$  sur 0,52 Å.

$\Delta$  et  $E_R$  sont respectivement l'élargissement par effet Doppler d'agitation thermique et l'énergie de recul à l'émission ou l'absorption (analogue au recul d'un canon), lorsque les systèmes émetteurs et absorbants sont libres (comme dans un gaz).

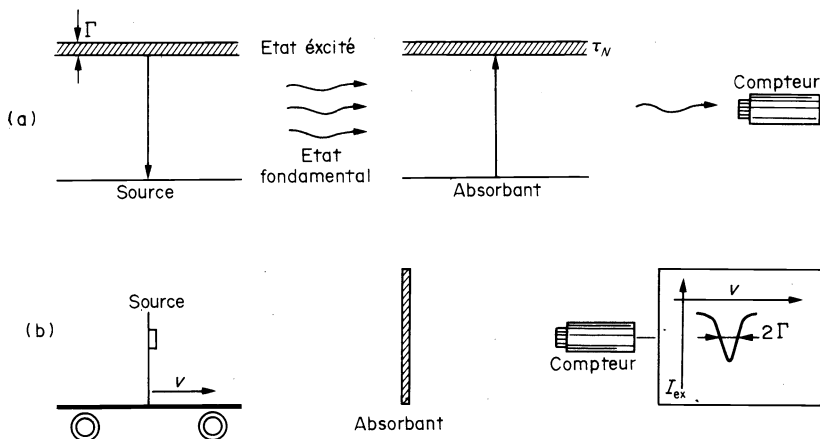


Fig. 1. Schéma de principe de la spectrométrie Mössbauer.

Tableau 1. Comparaisons des grandeurs caractéristiques entre une transition électronique et une transition nucléaire

Radiation	$E_0$ (eV)	$\Gamma$ (eV)	$\Delta$ (eV)	$E_R$ (eV)
jaune Na	2,1	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$10^{-10}$
$^{119}\text{Sn}$	$23,8 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

On remarque que la résolution d'une résonance est peu affectée par les effets thermiques dans le cas de transition électronique, de même que l'énergie de recul est complètement négligeable devant  $\Gamma$ . Par contre, dans le cas de la transition nucléaire, pour un noyau libre, les effets thermiques conduisent à une résolution  $10^5$  fois moins bonne et le recul détruit complètement la résonance puisque  $E_R \approx 10^5 \Gamma$ .

Les conséquences de cette nature nucléaire de la résonance sont les suivantes:

(a) le phénomène ne peut être observé que si noyaux-source et noyaux-échantillons peuvent effectuer (en sens inverse) strictement la même transition (ceci à environ  $10^{-12}$  près largeur relative de la raie). Cela interdit la plus petite perturbation des niveaux nucléaires, en particulier par le phénomène de recul à l'émission ou à l'absorption ou le changement d'état dans le mouvement des atomes. C'est pourquoi le phénomène ne peut être observé pratiquement que dans les solides où une fraction  $f$  des noyaux peuvent effectuer la transition nucléaire sans recul grâce aux liaisons rigides avec l'ensemble du réseau, et sans modification des états quantifiés de vibrations du réseau,

(b) le phénomène est très sélectif puisqu'il suffit d'un déplacement relatif de  $10^{-12}$  entre l'émission et l'absorption pour détruire la résonance et donc faire disparaître l'absorption. De très faibles perturbations autour du noyau pourront donc être détectées (équivalentes à une variation de quelques centaines de microns sur la distance terre-lune!),

(c) la source étant un matériau radioactif émet un rayonnement  $\gamma$  sur une longueur d'onde ou une énergie  $E_0$ , unique, propre à la transition ( $E_0 = 14,4 \text{ keV}$  pour l'isotope du fer utilisé le plus souvent en effet Mössbauer). Pour obtenir le spectre, il faut une source d'énergie  $E$  variable; ceci peut être obtenu par effet Doppler, en déplaçant la source par rapport à l'échantillon à une vitesse variable  $v$ ; on a alors:

$$E_{\text{émise}} = E_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right)$$

( $c$ : célérité de la lumière dans le vide).

Le schéma de la Fig. 1b représente cette façon d'opérer. On peut alors directement obtenir l'intensité du comptage après absorption en fonction de la vitesse sous la forme d'un tracé  $I_{\text{ex}}(v)$ . Les données de spectrométrie Mössbauer sont ainsi exprimées en mm/sec (vitesse de déplacement relatif source-échantillon). Pour préciser les ordres de grandeur, notons que la largeur naturelle pour la transition utilisée du  $^{57}\text{Fe}$  couvre un domaine de vitesse égal à  $9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mm/sec}$  et que l'ensemble du spectre du fer métallique, obtenu avec une source possédant une seule raie d'émission (transition unique entre deux états), s'étend sur environ 10 mm/sec. Les positions des pics sont généralement données par rapport à une origine arbitraire qui est fréquemment le centre du spectre correspondant à un échantillon de fer métallique.

Les caractéristiques des spectres que l'on peut obtenir

dépendent de la nature même de l'échantillon étudié. On peut résumer l'ensemble des cas essentiels de la façon suivante:

(a) si les noyaux résonnants sont placés dans des environnements absolument identiques dans la source et l'échantillon, la transition s'effectue à l'énergie  $E_0$  dans les deux cas et le spectre sera un pic unique centré sur la vitesse  $v = 0$  du chariot portant la source,

(b) dans les cas où l'environnement du noyau-échantillon diffère de celui du noyau-source, le cas le plus simple est celui où les modifications restent isotropes. Il s'agit essentiellement d'interaction de nature électrique entre les charges nucléaires et les charges électroniques ou ioniques dans lesquelles baignent les noyaux. Ces interactions déplacent les états nucléaires et il peut en résulter une variation de l'énergie de transition. Le spectre est encore un pic unique, mais centré sur une vitesse  $\delta$  différente de zéro;  $\delta$  est appelé déplacement isomérique. Etant sensible à l'environnement électrique du noyau, le déplacement isomérique est une information quantitative sur la nature des liaisons où est engagé le fer et sur son état électronique. Par exemple:

$$0 < \delta < 0,5 \text{ mm/sec pour Fe}^{3+}$$

$$0,6 < \delta < 1,4 \text{ mm/sec pour Fe}^{2+}.$$

La Fig. 2 résume cette situation, en prenant l'exemple de l'isotope  $^{57}\text{Fe}$ .

(c) si l'environnement électrique du noyau absorbant présente une certaine anisotropie, un effet dû à la forme du noyau va se superposer au déplacement isomérique. A l'état excité, le noyau du  $^{57}\text{Fe}$  par exemple n'est pas sphérique; on peut l'assimiler à un ellipsoïde de révolution. Les différentes directions quantifiées de son grand axe, par rapport à un éventuel axe principal d'un environnement anisotrope vont correspondre à des "états nucléaires excités" différents et il y aura donc plusieurs transitions possibles. Le spectre Mössbauer comprendra plusieurs pics, deux par exemple, dans le cas de l'isotope  $^{57}\text{Fe}$ , séparés par une distance  $2\epsilon$  dite effet quadripolaire et qui est sensible aux symétries du ou des sites où se trouve l'atome de fer.

La Fig. 3 schématise ce type de situation, en supposant que l'absorbant 'anisotrope' possède un axe principal de symétrie et qu'il est 'éclairé' par une source à une seule raie.

(d) enfin, si le noyau résonnant porte un spin (moment magnétique), il sera sensible à l'action d'un champ

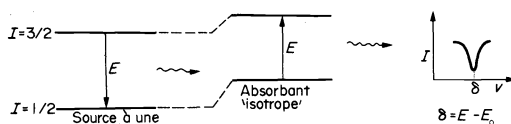


Fig. 2. Effet Mössbauer avec déplacement isomérique entre la source et l'absorbant.

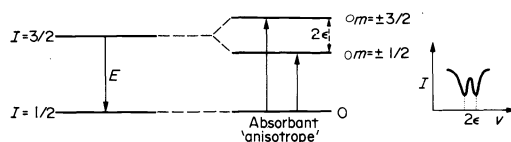


Fig. 3. Effet Mössbauer avec dédoublement quadripolaire du spectre.

magnétique extérieur ou à l'existence d'un ordre magnétique interne. Toutes les directions quantifiées du spin nucléaire correspondront à des états différents. Dans le cas du fer, le nombre des transitions possibles est ainsi égal à 6 et le spectre Mössbauer peut donc comporter six pics, d'intensités relatives bien déterminées. La position de ces pics permet le calcul du champ magnétique interne  $H_{\text{eff}}$  (Fig. 4).

L'ensemble des paramètres caractéristiques d'un spectre permet ainsi d'identifier un composé défini dans un mélange, une phase dans un alliage, une modification d'ordre à courte ou longue distance, etc.

Avant de donner quelques exemples d'applications de l'effet Mössbauer à l'étude de la matière condensée, le paragraphe suivant établira quelques relations quantitatives entre ces paramètres caractéristiques d'un spectre Mössbauer et les grandeurs physiques qui décrivent l'environnement des noyaux résonnants.

#### INTERACTIONS DU NOYAU AVEC SON ENVIRONNEMENT

##### (1) Conséquence des mouvements atomiques

Si le noyau appartenait à un atome libre au moment de la transition, il a été vu qu'une partie importante de l'énergie de cette transition passerait dans l'effet de recul. Si l'atome est lié, à un réseau cristallin par exemple, l'effet de recul est transmis à l'ensemble du réseau et peut se traduire par une modification des vibrations atomiques. Supposons, dans un modèle simple, type solide d'Einstein, que tous les atomes du solide vibrent avec la même fréquence  $\omega$ ; l'énergie de vibration par oscillateur ne peut varier que par quantité  $\hbar\omega$ . Si  $E_R < \hbar\omega$ , seule une fraction  $1-f$  des oscillateurs va voir son mouvement modifié, de telle sorte que:

$$E_R = (1-f)\hbar\omega$$

ou

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega}$$

Le coefficient  $f$  est bien ici la fraction d'oscillateurs pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans recul. Ce coefficient est directement lié à l'intensité mesurée de l'absorption résonnante. Un calcul plus complet, pour un système plus réaliste qu'un solide d'Einstein, conduit à l'expression

$$f = \exp(-k^2\langle x^2 \rangle)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde du rayonnement  $\gamma$  et  $\langle x^2 \rangle$  la valeur quadratique moyenne du déplacement atomique dans la direction de  $\mathbf{k}$ . La mesure de  $f$  est une mesure directe de  $\langle x^2 \rangle$ .

Cette valeur de  $f$  peut être explicitée dès que l'on connaît la répartition des modes de vibration du réseau. Ainsi, pour un solide de Debye, on obtient facilement:

$$f = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left[ 1 + 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y \, dy}{e^y - 1} \right] \right\}$$

dont les formes asymptotiques basses et hautes températures sont respectivement:

$$f_{B.T.} = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left[ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right] \right\}$$

$$f_{H.T.} = \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k_B\theta_D} \cdot \frac{T}{\theta_D} \right\}$$

L'effet Mössbauer n'apparaît que si  $f$  n'a pas une valeur trop faible. Les conditions à réaliser sont les suivantes (elles découlent de l'expression de  $f$ ):

—le déplacement des atomes doit être faible devant la longueur d'onde du rayonnement,

—la température doit être aussi basse que possible par rapport à la température de Debye,

—l'énergie de recul doit être faible, donc l'énergie de la transition pas trop élevée et la masse des atomes pas trop petites.

Notons enfin que des effets d'anisotropie peuvent se manifester par l'intermédiaire du coefficient  $f$ .

On peut également effectuer une mesure directe de  $\langle v^2 \rangle$ , la vitesse quadratique moyenne de déplacement des atomes. En effet, le rayonnement émis avec l'énergie  $E_0$  se déplace, par effet relativiste, ou effet Doppler du second ordre, de telle sorte que la résonance a lieu en

$$E'_0 = E_0 \sqrt{1 - \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2}} \\ \approx E_0 \left( 1 - \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \right)$$

Ce déplacement des pics se superpose au déplacement isomérique  $\delta$ , dont on peut le séparer expérimentalement en faisant varier  $\langle v^2 \rangle$  par une étude en fonction de la température.

Un troisième effet du déplacement des atomes peut se manifester par une modification de la largeur des raies. En effet, l'émission ou l'absorption sans recul se manifeste tant que l'état global (nucléaire + vibration) de l'atome n'est pas modifié. S'il arrive que l'atome résonnant reste en des sites bien définis du réseau pendant un temps  $\tau_D < \tau_N$ , parce qu'un effet de diffusion oblige cet atome à sauter de site en site à la fréquence  $1/\tau_D$ , la largeur des raies de résonance va être  $\Gamma_D > \Gamma$ , telle que:

$$\Gamma_D \cdot \tau_D \geq \hbar$$

Le calcul exact montre que, dans un solide, on a normalement un élargissement:

$$\Delta\Gamma = \frac{2\hbar}{\tau_D}$$

dont la mesure en fonction de la température conduit à la détermination des grandeurs caractéristiques de diffusion. (coefficient de diffusion  $D$  et énergie d'activation.)

##### (2) Interactions électriques du noyau avec son environnement

Le noyau est placé dans un environnement électrique constitué par les électrons de l'atome auquel il appartient et par ses voisins dans le solide avec leurs électrons. Si  $V(\mathbf{r})$  est le potentiel électrique créé par cet environnement au point  $\mathbf{r}$  du noyau (par rapport à son centre de symétrie) et si  $\rho_N(\mathbf{r})$  est la densité de charge nucléaire en ce point, l'énergie totale d'interaction électrique est donnée par l'expression classique:

$$W_e = \int_{(N)} \rho_N(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \cdot d\tau$$

L'intégrale s'étend à tout le volume occupé par la charge nucléaire, dont l'extension assez faible (quelque  $10^{-15}$  m) justifie le remplacement de  $V(\mathbf{r})$  par un

développement de cette fonction au voisinage de l'origine:

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 x_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 x_{\alpha} x_{\beta} + \dots$$

où  $x_1, x_2, x_3$  sont les coordonnées du point  $\mathbf{r}$  dans le noyau, dans un repère orthogonal choisi arbitrairement. L'énergie d'interaction électrique peut être réécrite:

$$W_e = V(0) \int_N \rho_N(\mathbf{r}) d\tau + \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 \int_N x_{\alpha} \rho_N(\mathbf{r}) d\tau + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 \int_N x_{\alpha} x_{\beta} \rho_N(\mathbf{r}) d\tau.$$

Le premier terme, égal à  $V(0) Z_e$ , est égal à l'énergie d'interaction électrique entre un noyau ponctuel et le milieu extérieur; il est le même quel que soit l'état du noyau et ne peut donc apparaître au cours d'une transition.

Le second terme est nul car le noyau possède un centre de symétrie (ce terme modifierait la parité des fonctions d'état).

Le troisième terme doit être étudié avec quelques détails:

$$W_e = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 \int_N x_{\alpha} x_{\beta} \rho_N(\mathbf{r}) d\tau.$$

Nous allons montrer sur deux exemples simples qu'il contient une contribution dépendant du volume du noyau (effet de taille ou déplacement isomérique) et une contribution qui dépend de sa forme (effet quadripolaire).

(a) *Effet de taille.* Considérons un noyau où la répartition de charge  $\rho_N(\mathbf{r})$  est à symétrie sphérique: c'est le cas de presque tous les noyaux dans leur état fondamental. La fonction  $\rho_N(\mathbf{r})$  ne dépend alors que de la distance  $r$  au centre et les intégrales qui figurent dans  $W_e$  sont nulles lorsque  $\alpha \neq \beta$ . Ainsi:

$$W_e = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^2} \right)_0 \int_N x_{\alpha}^2 \rho_N(\mathbf{r}) d\tau.$$

Comme les trois directions  $x_1, x_2, x_3$  sont ici équivalentes, on a:

$$x_{\alpha}^2 = \frac{1}{3} (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) = \frac{1}{3} r^2$$

et

$$W_e = \frac{1}{6} \Delta_0 V \int_N r^2 \rho_N(\mathbf{r}) d\tau.$$

En introduisant le rayon quadratique moyen du noyau

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{1}{Z_e} \int_N r^2 \rho_N(\mathbf{r}) d\tau$$

et compte tenu de l'équation de Poisson:

$$\Delta_0 V = - \frac{\rho_e(0)}{\epsilon_0}$$

où  $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$  représente la densité de charge électronique à l'origine, on obtient le *déplacement isomérique* des niveaux nucléaires (Fig. 2):

$$\Delta E_e(ta) = \frac{1}{6\epsilon_0} Z_e^2 \langle R_N^2 \rangle |\psi(0)|^2.$$

Comme le rayon quadratique n'a pas la même valeur dans l'état excité et dans l'état fondamental, cet effet interviendra pour modifier l'énergie de la transition. Si la densité électronique est différente dans la source et l'absorbant, cela se traduira par un déplacement du spectre Mössbauer égal à:

$$\delta = \left[ \frac{Z_e^2}{6\epsilon_0} \langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle \right] [|\psi_a(0)|^2 - |\psi(0)_s|^2].$$

On l'exprime généralement en introduisant un rayon nucléaire effectif, correspondant à une sphère uniformément chargée et reliée au rayon quadratique moyen par:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{3}{5} R_{\text{eff}}^2$$

et qui varie de  $\Delta R$  par passage du noyau dans l'état excité. On obtient ainsi:

$$\delta = \frac{Z_e^2}{5\epsilon_0} R_{\text{eff}}^2 \left( \frac{\Delta R}{R_{\text{eff}}} \right) [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_{st}(0)|^2].$$

Dans cette relation, le rayon du noyau est donné avec une bonne approximation par

$$R_{\text{eff}} \approx 1,2 \cdot A^{1/3} 10^{-15} \text{ m}$$

et  $\psi_{st}(0)$  est une constante de l'expérience lorsqu'on a choisi 'le zéro' de l'échelle des déplacements isomériques. On a donc:

$$\delta = \alpha |\psi_a(0)|^2 + \delta_0$$

où  $\alpha$  est une constante et  $\psi_a(0)$  est directement liée à la structure électronique de l'atome résonnant.

(b) *Effet de forme.* Si l'environnement électrique du noyau possède une symétrie sphérique, seul l'effet de taille subsiste, quelle que soit la forme du noyau. En effet, on peut toujours choisir le repère orthogonal où l'on opère, de telle sorte que le tenseur des  $(\partial^2 V / \partial x_{\alpha} \partial x_{\beta})$  soit diagonal; dans ce repère, le terme d'interaction électrique s'écrit:

$$W_e = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^2} \right)_0 \int_N x_{\alpha}^2 \rho_N(\mathbf{r}) d\tau.$$

Si l'environnement électrique est à symétrie sphérique

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_3^2} = \frac{1}{3} \Delta V$$

et l'on obtient:

$$W_e = \frac{1}{6} \Delta_0 V \int_N r^2 \rho_N(\mathbf{r}) d\tau$$

qui est l'expression de l'interaction de taille. Par conséquent, *seules les charges électriques réparties non sphériquement autour du noyau peuvent induire un effet quadripolaire* lorsque le noyau n'est pas lui-même sphérique (ellipsoïde pour les gros noyaux dans leur état fondamental et pour tous les noyaux dans leur état excité). A l'effet de forme participent tous les électrons  $p, d, f, \dots$  et les charges ioniques environnantes pour lesquelles la densité est nulle à l'origine, soit d'après l'équation de Poisson:

$$\Delta_0 V = 0.$$

Dans de nombreux cas, l'environnement du noyau, qui respecte les symétries du solide, possède un axe d'ordre 4 ou 3 que l'on peut choisir comme axe  $Ox_3$  du repère; on peut alors écrire:

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_3^2}\right)_0 = eq$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2}\right)_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_3^2}\right)_0 = -\frac{1}{2} eq.$$

On peut remarquer que les charges environnantes qui participent à l'effet de forme ne participent pas à l'effet de taille et réciproquement. Pour l'effet de forme, l'énergie d'interaction s'exprime donc:

$$W_e(f_0) = \frac{1}{4} eq \int_N (3x_3^2 - r^2) \rho_N(\mathbf{r}) d\tau$$

$$= \frac{1}{4} eq \int_N (3 \cos^2 \theta - 1) r^2 \rho_N(\mathbf{r}) d\tau$$

en désignant par  $\theta$  l'angle de  $\mathbf{r}$  avec l'axe  $Ox_3$ .

Si le noyau avait la forme limite d'un bâtonnet, l'angle  $\theta$  serait une constante et le terme  $3 \cos^2 \theta - 1$  pourrait être mis en facteur dans  $W_e(f_0)$ ; pour un ellipsoïde de révolution dont l'axe fait un angle  $\alpha$  avec  $Ox_3$ , le calcul conduit à:

$$\int_N r^2 \rho_N(\mathbf{r}) (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau = eQ' (3 \cos^2 \alpha - 1)$$

où  $eQ'$  est un paramètre caractéristique du noyau. D'où:

$$W_e(f_0) = \frac{1}{4} e^2 q Q' \cdot (3 \cos^2 \alpha - 1).$$

Le moment cinétique  $I$  du noyau est dirigé suivant son axe de révolution, si bien que

$$\cos \alpha = \frac{I_3}{|I|}$$

en désignant par  $I_3$  la composante de  $I$  sur l'axe  $Ox_3$ .

Dans un état nucléaire caractérisé par le spin  $I$  et le nombre quantique azimutal  $m_I$ , les valeurs propres de  $\cos^2 \alpha$  sont ainsi:

$$\langle I, m_I | \cos^2 \alpha | I, m_I \rangle = \frac{m_I^2}{I(I+1)}$$

et l'interaction quadripolaire décale les niveaux nucléaires de quantités telles que:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} e^2 q Q' \cdot \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(I+1)}$$

que l'on écrit généralement:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} e^2 q Q' \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}.$$

Qest appelé moment quadripolaire du noyau. L'effet quadripolaire a pour conséquence de lever partiellement la dégénérescence des niveaux nucléaires puisque le décalage ainsi obtenu, par rapport à la position initiale, est fonction du carré du nombre quantique azimutal.

Exemple:  $^{57}\text{Fe}$  = état fondamental

$$I = \frac{1}{2} \quad m_I = \pm 1/2$$

$$\Delta E_Q = 0$$

$$\text{état excité} \quad I = 3/2 \quad m_I = \pm \frac{1}{2}, \pm 3/2$$

$$\Delta E_Q\left(\pm \frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{4} e^2 q Q$$

$$\Delta E_Q\left(\pm \frac{3}{2}\right) = +\frac{1}{4} e^2 q Q.$$

Le spectre Mössbauer obtenu sera alors un doublet puisque deux transitions énergétiquement séparées de  $2\epsilon = (1/2)e^2 q Q$  sont possible (Fig. 3).

L'expression de l'effet quadripolaire se complique un peu lorsque l'environnement ne possède pas un axe de symétrie d'ordre 3 ou 4.

(3) *Interactions magnétiques du noyau avec son environnement*

Le moment magnétique du noyau est proportionnel au spin nucléaire, et on écrit:

$$\boldsymbol{\mu} = g\mu_N \mathbf{I}$$

où  $\mu_N = (e\hbar/2m_p)$  est le magnéton nucléaire et vaut  $0,5 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2$  (le magnéton de Bohr vaut  $0,93 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$ );  $g$  est le rapport gyromagnétique, analogue au facteur de Lande qui apparaît dans le calcul des moments magnétiques électroniques. Si  $\mathbf{H}$  est le champ magnétique dû à l'environnement, l'énergie de couplage magnétique est:

$$W_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}.$$

On peut choisir d'exprimer cette énergie d'interaction dans un repère orthogonal dont l'axe  $Oz$  est dirigé suivant  $\mathbf{H}$ . Soit:

$$W_m = -\mu_z \cdot H.$$

correspondant à l'Hamiltonien d'interaction

$$\mathcal{H}_m = -\hat{\mu}_z \cdot \mathbf{H}$$

$$= -g\mu_N H \cdot \hat{I}_z$$

dont les valeurs propres dans l'état  $|I, m_I\rangle$  donnent le décalage des niveaux nucléaires par rapport à leur position initiale.

$$\Delta E_m = -g\mu_N H m_I.$$

La dégénérescence est alors complètement levée et chaque niveau nucléaire de spin  $I$  se scinde en  $2I+1$  niveaux équidistants, séparés par une énergie égale à  $g\mu_N H$ .

Exemple du  $^{57}\text{Fe}$ : état fondamental:  $I = (1/2)$ : l'action magnétique donne deux niveaux correspondant à  $m_I = -(1/2)$  et  $+1/2$ , séparés par  $0,18 \mu_N H$ ; état excité:  $I = 3/2$ : l'interaction magnétique donne quatre niveaux séparés par  $0,103 \mu_N H$  (l'état le plus profond est  $m_I = -3/2$ , car  $g_{ex} = -0,103$  est ice négatif).

La Fig. 4 indique les différents niveaux obtenus et les transitions possibles, compte tenu que  $\Delta I = 1$  correspond à l'émission ou l'absorption d'un photon, et que par

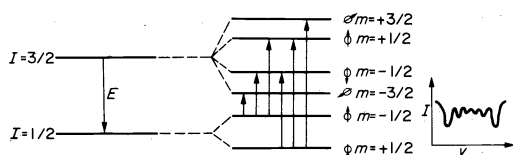


Fig. 4. Effet Mössbauer avec présence d'un champ magnétique interne.

conséquent, on ne peut éviter que  $\Delta m_I = 0$  ou  $\pm 1$ . Le spectre Mössbauer comportera donc six raies dont la position permet d'atteindre le champ magnétique dû au mouvement des charges environnantes. Généralement, les interactions de type électrique et de type magnétique coexistent. Le résultat n'est simple que si l'environnement électrique possède un axe d'ordre 3 ou 4, dirigé suivant le champ magnétique ou faisant un angle  $\theta$  avec lui; la Fig. 5 indique la situation obtenue dans ce cas pour le  $^{57}\text{Fe}$ . Enfin, il est possible de calculer les intensités relatives des différentes transitions; les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2, pour le  $^{57}\text{Fe}$  à titre d'exemple.

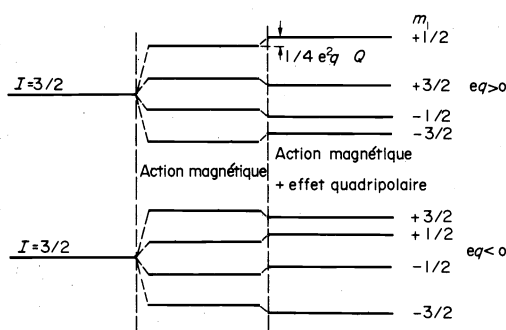


Fig. 5. Structure hyperfine du  $^{57}\text{Fe}$  en présence d'action quadripolaire électrique et dipolaire magnétique simultanées.

Tableau 2. Intensité relative des différentes transitions pour  $^{57}\text{Fe}$

Transition	Intensité relative
$\left  \begin{smallmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right\rangle \leftrightarrow \left  \begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right\rangle$	$\frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$\left  \begin{smallmatrix} 3 & 1 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right\rangle \leftrightarrow \left  \begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right\rangle$	$2 \sin^2 \theta$
$\left  \begin{smallmatrix} 3 & 1 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right\rangle \leftrightarrow \left  \begin{smallmatrix} 1 & -1 \\ 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle$	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$\left  \begin{smallmatrix} 3 & -1 \\ 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle \leftrightarrow \left  \begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix} \right\rangle$	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$\left  \begin{smallmatrix} 3 & -1 \\ 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle \leftrightarrow \left  \begin{smallmatrix} 1 & -1 \\ 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle$	$2 \sin^2 \theta$
$\left  \begin{smallmatrix} 3 & -3 \\ 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle \leftrightarrow \left  \begin{smallmatrix} 1 & -1 \\ 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle$	$\frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta)$

$\theta$  est l'angle entre l'axe  $Oz$  du repère où sont exprimées les interactions et la direction du rayonnement.

Dans le cas d'une répartition aléatoire, il faut effectuer une moyenne sphérique qui donne les intensités relatives 3, 2, 1, 1, 2, 3; pour  $\theta = 0$ , on a 3, 0, 1, 1, 0, 3 et pour  $\theta = \pi/2$ , 3, 4, 1, 1, 4, 3. Si l'interaction est uniquement quadripolaire, il y a regroupement en deux pics d'intensités relatives  $1 + \cos^2 \theta$  et  $5/3 - \cos^2 \theta$ , soit un rapport égal à 1, 3 ou 0, 6 selon que la répartition est aléatoire, correspond à  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi/2$ .

L'ensemble des paramètres caractéristiques d'un spec-

tre permet ainsi d'identifier un composé défini dans un mélange, une phase dans un alliage, une modification d'ordre, des déplacements d'atomes, la nature des liaisons, des effets d'orientations, etc.

Le tableau 3 donne un aperçu des informations obtenues à partir de chaque type de mesure; c'est en même temps une sorte de catalogue des domaines où l'utilisation de la spectrométrie Mössbauer peut conduire à des résultats intéressants.

Dans le paragraphe suivant, quelques exemples sont proposés, à titre d'illustration. Actuellement, d'assez nombreuses monographies ou revues<sup>1-7</sup> donnent une vue beaucoup plus complète que cet article, tant dans le détail des bases physiques de la méthode que dans les domaines d'applications, aussi divers que la physique nucléaire, la physique du solide, la métallurgie, la chimie, la géologie, la biologie, l'archéologie, etc. Le nombre des contributions originales, comme l'attestent par exemple les 700 pages du livre issu de la dernière conférence internationale<sup>8</sup> est en augmentation croissante d'année en année. Il ne saurait donc être question ici de donner des exemples dans tous ces domaines, ni même de tenter d'illustrer toutes les applications possibles dans le seul domaine de la physique du solide.

#### EFFET MÖSSBAUER ET PHYSIQUE DU SOLIDE

##### (1) Analyse et analyse sélective

Il a été dit plus haut que le spectre Mössbauer d'un composé défini peut constituer une "fiche d'identité" de ce composé. C'est un peu un caractère commun à toutes les méthodes spectroscopiques. Les particularités de l'effet Mössbauer en ce domaine sont les suivantes:

- l'échantillon observé n'est pas détruit,
- l'analyse est sélective, puisque la résonance s'effectue seulement avec les composés du matériau analysé qui contiennent le même isotope que celui utilisé pour la source,
- les phases analysées peuvent être mal cristallisées ou amorphes,
- l'analyse porte aussi bien sur la différenciation d'espèces différentes (métal, oxyde, hydroxyde...), de phases magnétiquement distinctes (ferro- ou paramagnétique), de phases différentes par leur état de cristallisation ou leur structure, etc.,
- les inconvénients majeurs demeurent en premier lieu un certain manque de sensibilité (il semble difficile de déterminer l'aire d'un spectre à mieux que 1%), et surtout une limitation sévère du nombre des isotopes Mössbauer qui peuvent être utilisés sans trop de problèmes expérimentaux ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{131}\text{Ir}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ).

A titre d'exemple, nous citerons ici la détermination par effet Mössbauer du taux d'austénite dans un acier austéno-martensitique.<sup>9</sup>

La Fig. 6 représente le spectre obtenu à partir d'un alliage Fe-Ni 27% atomique. Les pics numérotés 1 à 6 correspondent à la phase martensitique ferromagnétique, et le pic central numéroté 7 à la phase austénitique paramagnétique. L'aire relative de ce pic central conduit à une mesure du taux d'austénite (20% dans le cas présent) avec une précision comparable à celle obtenue par la diffraction RX, et avec une bien plus grande facilité expérimentale. Dans ce cas, on peut même utiliser une méthode simplifiée, en effectuant un seul comptage au niveau du pic d'austénite et en remplaçant la géométrie d'absorption par une technique de retour. On peut alors réaliser des opérations type contrôle rapide, mettant en jeu un appareillage extrêmement réduit.<sup>10</sup>

Tableau 3. Domaines d'applications générales de la spectrométrie Mössbauer

Paramètre	Symbole	Informations
Largeur de raie	$\Gamma$	Faibles perturbations locales (écarts à la stoechiométrie; différents types environnements locaux; effets de relaxation; désordre local; hétérogénéité de tous ordres . . .)
Fraction d'effet (liée à l'intensité absolue)	$f$	Mouvement des atomes: diffusion Durée de vie de l'état nucléaire excité Forces de liaisons et vibration des atomes—température de Debye Mécanisme de diffusion—effet d'anharmonicité—modes locaux de vibration—anisotropie de vibration—effets d'orientation, de texture Déplacement quadratique moyen des atomes
Intensités relatives	$I_1, I_2$	Analyse quantitative Effets d'orientation Caractérisation de sites non équivalents Effets d'anisotropie, de texture Taux de transformation
Déplacement isomérique	$\delta$	Valence Type de liaisons Nature électronique de l'environnement Effet de pression interne Volume atomique
Effet quadripolaire	$\Delta E_Q$ ou $2\epsilon$	Moment quadripolaire du noyau Symétrie de l'environnement Nature et caractérisation de sites Propriétés électroniques Effets d'ordre Association (impuretés, défauts) Rassemblement d'atomes Type de liaisons Taux de transformation Analyse
Champ interne	$H_{eff}$	Spin nucléaire Analyse et changement de phase Moments magnétiques locaux Ordre magnétique Superparamagnétisme, effet de granulométrie Portée des interactions magnétiques
Effet Döfler du second ordre ou glissement du spectre en température (effet relativiste)	$E'_0 = E_0 \sqrt{1 - \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2}}$	Vitesse quadratique moyenne des atomes Mouvement des atomes Analogie à $f$

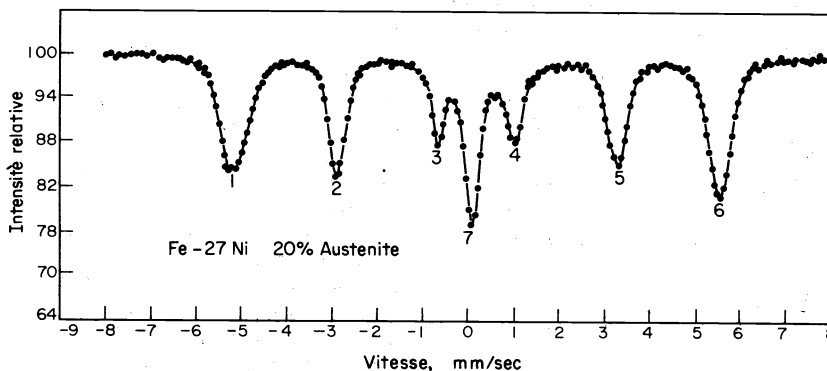


Fig. 6. Spectre Mössbauer d'un alliage Fe-27 Ni, contenant 20% d'austénite.

(2) Etude des changements de phase

Le changement brusque ou progressif, des paramètres ou de certains paramètres hyperfins caractéristiques du spectre Mossbauer d'un matériau soumis à des modifications de son environnement physique (température, pression, . . .) peut servir d'indicateur simple qu'un changement de phase a eu lieu. Dans bien des cas, l'étude peut également conduire à une caractérisation de phases avant et après la transition.

Dans ce domaine, il est impossible de donner ne serait ce qu'un aperçu des résultats obtenus tant ils sont nombreux et variés:<sup>11</sup> transitions magnétiques, mise en ordre, précipitation, cristallisation, transferts électroniques, etc.

Nous ne donnerons ici que quelques exemples:

(a) Transformations cristallographiques. Il est intéressant d'utiliser ici la spectrométrie Mössbauer lorsque la transformation correspond seulement à des

distorsions relativement faibles du réseau, que les *RX* peuvent avoir plus de difficultés à détecter. C'est le cas par exemple pour l'oxyde spinelle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ <sup>12</sup> qui est cubique à haute température (1 seule raie Mössbauer) et orthorhombique à basse température (un doublet quadripolaire).

Ces transformations se manifestent parfois uniquement par une discontinuité dans la variation de l'énergie de résonance (isomer shift + effet Doppler de second ordre); c'est le cas par exemple de la transition cubique → rhombohédrique dans  $\text{FeF}_3$  à 640°C.

(b) *Transition métal-isolant.* Certaines de ces transitions dites métal-isolant semblent dues à des transferts électroniques d'états délocalisés dans des états localisés. Les exemples les mieux connus sont rencontrés avec les oxydes des métaux de la 1ère série de transition. Les oxydes  $\text{VO}_2$ <sup>14</sup> et  $\text{V}_2\text{O}_3$ <sup>15-16</sup> ont été étudiés par spectrométrie Mössbauer en substituant un peu de fer au vanadium.

Pour le système  $(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ , le déplacement isomérique  $\delta$  montre une brusque diminution, de l'ordre de 25%, lorsque le matériau passe de l'état métal à l'état isolant. Cette discontinuité a lieu pour  $0,15 < x < 0,19$  à la température ambiante, et à 160°K pour les très faibles valeurs de  $x$ . Cette variation de  $\delta$  donne une mesure du transfert d'électrons 4s dans les états 3d au moment de la transition.

(c) *Etude d'un mécanisme de précipitation.* Nous rapporterons ici la belle étude faite par Nagarajan *et al.*<sup>17</sup> sur la décomposition de la solution solide pseudobinaire  $\text{Cu}(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})$ .

Au-dessus de 850°C, Cu et  $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$  sont miscibles en toutes proportions. Des solutions solides peuvent être conservées à la température ambiante par trempe depuis 1050°C. Un recuit ultérieur vers 600°C conduit à une séparation progressive en deux phases, l'une riche en Cu, l'autre en NiFe.

Lorsque le processus est assez avancé, les rayons *X* et la microscopie électronique montrent des particules de précipité régulièrement espacées. Cette régularité peut faire penser à une décomposition spinodale, par croissance de fluctuations périodiques de concentration.

Les alliages trempés  $\text{Cu}(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})$  sont magnétiques et ont une température de Curie qui décroît depuis 600°C pour une concentration nulle en Cu, l'alliage restant paramagnétique à toute température dès que le système contient 70% de Cu. Au-dessus du point de Curie, le spectre Mössbauer est un pic unique élargi par la distribution au hasard d'environnements différents; en-dessous, il apparaît six pics également élargis. La Fig. 7 montre l'évolution de la partie centrale du spectre pour différents temps de recuits à 600°C, l'enregistrement des spectres Mössbauer se faisant à la température de l'azote liquide. La décomposition se manifeste par:

—l'apparition d'une phase non magnétique, riche en cuivre (pic central),

—l'affinement des pics de la phase magnétique et l'augmentation du champ hyperfin, ce qui correspond bien à un appauvrissement en Cu de la phase mère. De plus, le taux de phase non magnétique pour un temps de recuit donné ne dépend pas de la température d'observation.

Tous ces résultats infirment l'existence d'une décomposition spinodale pour laquelle une croissance des fluctuations de concentration dans la phase mère magnétique se traduirait d'abord par un élargissement des pics, puis seulement après par l'apparition d'un pic central, pour de très grandes fluctuations, et qui varie-

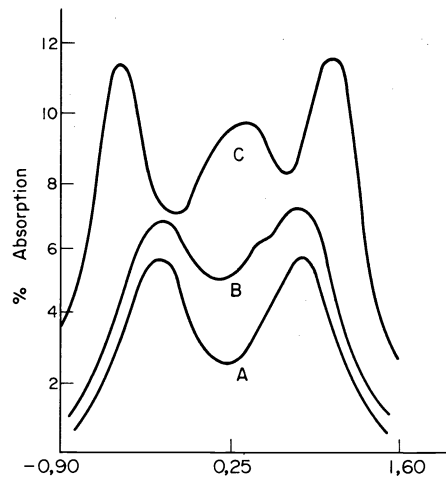


Fig. 7. Spectres Mössbauer à  $-160^\circ\text{C}$  de l'alliage  $\text{Cu}_{0,64}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_{0,11}$ : (a) après trempe depuis  $1050^\circ\text{C}$ ; (b) après trempe et recuit 8 sec à  $600^\circ\text{C}$ ; (c) après trempe et recuit 25 min à  $600^\circ\text{C}$ .

raient en intensité avec la température d'observation puisqu'elle contiendrait toutes les compositions pour lesquelles la température de Curie serait inférieure à cette température d'observation.

La spectrométrie Mössbauer permet donc d'affirmer ici que la décomposition se fait plutôt par l'étude d'un mécanisme de nucléation homogène suivie de croissance.

(d) *Evolution de défauts.* L'évolution de défauts,<sup>18</sup> les phénomènes de mise en amas,<sup>19</sup> peuvent, du point de vue de l'effet Mössbauer, être considérés comme des changements de phase très localisés, qui sont souvent indétectables par les méthodes habituelles.

Un bel exemple est fourni par l'étude du système  $\text{Al}^{57}\text{Co}(\text{Fe})$ .<sup>20</sup> Initialement, le spectre Mössbauer correspondant à ce système est un pic unique. Après irradiation aux neutrons rapides à  $4,6^\circ\text{K}$ , l'échantillon est soumis à des recuits successifs à des températures croissantes. La Fig. 8 montre l'évolution du spectre Mössbauer. Pour des températures de recuit croissant de  $40-100^\circ\text{K}$ , une raie satellite apparaît et devient de plus en plus intense; puis, au-delà de  $190^\circ\text{K}$ , cette raie disparaît. Ce phénomène est attribué aux interstitiels résultant de l'irradiation, qui sont initialement répartis de façon homogène dans l'alliage, puis migrent pour venir se piéger sur les impuretés de  $^{57}\text{Co}(\text{Fe})$  et, enfin, disparaissent par recombinaison avec les lacunes.

### (3) Propriétés électroniques des alliages

Dans ce domaine encore, les exemples abondent, allant de la classique détermination de la valence du fer, à la mise en évidence des propriétés d'un niveau lié virtuel,<sup>21</sup> en passant par les études de transfert de charge, des densités de charge et de spin, des structures magnétiques et des mesures de moments locaux.

Les cas que nous allons citer ne pourront qu'esquisser un aspect fragmentaire de la question.

(a) *Structure électronique des alliages de Heusler*  $\text{Ni}_{1-x}\text{CuMnSb}$ .<sup>22</sup> Dans cette étude, les paramètres hyperfins sont mesurés à  $4,2^\circ\text{K}$  sur l'isotope Mössbauer  $^{121}\text{Sb}$ , en faisant varier la concentration  $x$  en cuivre.

Les résultats indiquent qu'une transition ferro → antiferromagnétique intervient pour  $x > 0,7$ ; le champ hyperfin moyen décroît alors de 504 kOe ( $x = 0,7$ ) à 83 kOe ( $x = 1$ ) et est caractérisé par une large distribution gaussienne ( $\sigma_H \sim 150$  kOe).



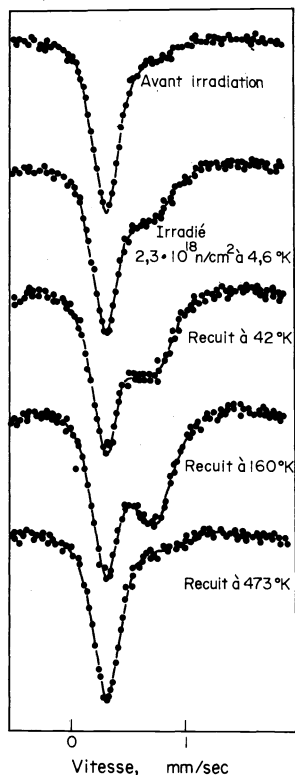


Fig. 8. Spectres Mössbauer et  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57}\text{Fe}$ ) dans l'aluminium avant et après irradiation et recuits isochrones.

La partie intéressante de l'étude concerne surtout le domaine de concentration  $x < 0,7$ , pour lequel on constate un déplacement isomérique  $\delta$  constant et une croissance linéaire du champ hyperfin  $H_i$  qui varie de 296 kOe ( $x = 0$ ) à 504 kOe ( $x = 0,7$ ). D'une interprétation fondée sur le modèle RKKY, il résulte que, si la densité de charge locale de Sb n'est pas influencée par la teneur en cuivre ( $\delta$  constant), sa densité de spin est déterminée par la concentration électronique de la bande de conduction à laquelle le cuivre contribue à raison de 1 électron par atome; le nickel ne contribuerait pas à cette bande.

(b) *Etude des interactions de spin.* Les propriétés magnétiques offrent certainement le plus vaste champ d'application de l'effet Mössbauer.

(i) L'existence d'un ordre magnétique induit un champ magnétique sur le noyau résonnant; comme ce champ interne est dû à la polarisation des électrons à l'origine, il est de sens contraire à l'aimantation macroscopique. La spectrométrie Mössbauer peut alors donner des informations sur la nature du couplage magnétique:

—un matériau ferromagnétique (avec le fer) donnera un spectre de six pics d'intensité relative 3, 2, 1, 1, 2, 3 pour une orientation aléatoire des grains. L'application d'un champ magnétique extérieur parallèlement au rayonnement réduira le champ résultant au noyau en même temps que les spins tenteront de s'aligner dans la direction de  $H_{\text{ext}}$ : les six pics se resserreront vers le centre et l'intensité relative des pics 2 et 5 diminuera,

—un matériau antiferromagnétique donnera aussi un spectre à six pics; mais la présence de deux sous-réseaux à spins antiparallèles conduit à un élargissement des pics, sans déplacement moyen ni variation de hauteur, lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur. Si ce champ extérieur est assez élevé, il y a dédoublement de

tous les pics de part et d'autre de leurs positions initiales,

—un matériau ferrimagnétique se comporte en effet Mössbauer comme deux ferromagnétiques superposés, avec des champs non équivalents en module et de sens contraire: par application d'un champ extérieur, six pics se resserreront et six pics s'écartent, alors que les intensités relatives des raies 2, 2', 5 et 5' diminuent,

—l'hélimagnétisme donne également des spectres bien caractéristiques,

—le passage par les températures de transition magnétique voit les six pics se resserrer progressivement vers le centre pour laisser un (ou deux) pic dans le domaine paramagnétique,

—les directions d'aimantation peuvent être déterminées par polarimétrie Mössbauer sur les échantillons monocristallins.

(ii) C'est dans l'investigation des valeurs locales que l'effet Mössbauer apporte la contribution la plus originale. On peut par exemple mesurer la susceptibilité magnétique locale d'un système, en déterminant les variations du champ hyperfin  $H_i$  en fonction d'un champ extérieur appliqué  $H_{\text{ext}}$ , par la relation:

$$\chi_{\text{loc}} = \left( \frac{\partial H_i}{\partial H_{\text{ext}}} \right)_0.$$

Ce type d'étude a permis, entre autre, de caractériser certains alliages Kondo comme CuFe ou AgFe,<sup>23</sup> pour lesquels on a trouvé une loi de Curie-Weiss à 'haute' température ( $\geq 10^\circ\text{K}$ !) et une loi en  $T^2$  à basse température:

$$\frac{\chi(T)}{\chi(\sigma)} = 1 - \frac{aT^2}{\theta^2}.$$

Des résultats de la spectrométrie Mössbauer, on tire de surcroît la valeur des constantes, telles que  $a$  et  $\theta$ .

L'effet Mössbauer permet réellement d'étudier le comportement magnétique d'impuretés car il est possible d'opérer avec des concentrations assez faibles pour que les interactions impureté-impureté soient négligeables. On peut alors déterminer les valeurs de moments magnétiques locaux.

L'observation étant purement locale, le taux d'impureté n'a pas à être connu avec précision, et il ne se pose aucun problème d'homogénéité. La méthode consiste encore à mesurer le champ hyperfin  $H_{\text{eff}}$  au noyau (à partir de l'écartement des pics) lorsqu'on applique un champ extérieur  $H_{\text{ext}}$ ; la présence d'un moment magnétique  $\mu_L$  sur l'impureté conduit à un champ mesuré  $H_{\text{eff}}$  différent de  $H_{\text{ext}}$  par une quantité  $H_i$  de signe contraire (le champ interne).

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ext}} + H_i.$$

Avec le fer en impureté, on trouve par exemple  $H_i = 0$  pour des matrices de V, Nb ou Ta, mais  $H_i \neq 0$  pour des matrices de Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Rh ou Mo.

Dans le modèle le plus simple, on écrit:

$$H_i = \frac{H_{\text{sat}} \langle J_z \rangle}{J} = H_{\text{sat}} B_J \left( \frac{\mu_L H}{k_B T} \right)$$

où  $B_J$  est la fonction de Brillouin pour le spin électronique  $J$  associé à l'impureté et  $H_{\text{sat}}$  la valeur du champ interne  $H_i$  lorsque le système est complètement polarisé. La spectrométrie Mössbauer permet la détermination de  $H_i$  pour différents champs appliqués  $H_{\text{ext}}$  et différentes

températures; on trace alors la courbe  $(H_i/H_{\text{sat}}) = f(H/T)$  dont la pente à l'origine est égale à  $(J + 1/3J)(\mu_L/k_B)$

Exemple:

$$\text{Pt} \begin{cases} J = 2 \\ \mu_L = 6\mu_B \end{cases}$$

$$\text{Pd} \begin{cases} J = 13/2 \\ \mu_L = 12,6\mu_B \end{cases}$$

Ce modèle est souvent trop simple. Il peut être amélioré en remplaçant  $\mu_L H$  par  $\mu_L \mathbf{H} + s$ , où  $s$  est un champ de vecteur qui tient compte d'une interaction éventuelle du spin de l'impureté avec la matrice.

Exemple: pour le tungstène:

$$J = 2$$

$$\mu_L = 2,88\mu_B$$

$$s = 1,37k_B$$

Enfin, il peut même arriver que les résultats obtenus par effet Mössbauer indiquent un comportement de  $H_i$  très différent de celui d'une fonction de Brillouin: c'est qu'une contribution électronique nouvelle, celle des électrons de conduction par exemple, interdit au champ interne d'être proportionnel au spin porté par l'impureté.

Cette méthode donne d'excellents résultats, surtout avec les métaux des terres rares et des actinides.

(iii) Inversement, on peut également étudier les modifications introduites dans une matrice par une impureté. D'assez nombreuses études ont été réalisées sur le fer. Dans ce cas, le spectre obtenu peut présenter un aspect proche des six "raies" traditionnelles, mais chaque "raie" positions extrêmes du spectre (Fig. 9). C'est ce qui arrive par exemple avec des impuretés d'Al, Si, Mn, V ou Cr. Cela signifie que l'impureté étend son influence à un nombre limité de "couches" d'atomes de fer qui l'environnent. Chaque couche perturbée présente un champ hyperfin caractéristique et c'est la superposition des quelques spectres correspondants que l'effet Mössbauer observe. Chaque "groupe" extrême du spectre peut alors être analysé en pics Lorentziens à partir du modèle suivant:

—chaque atome de fer est entouré d'une couche de premiers voisins, d'une couche de seconds voisins, etc., numérotées 1, 2...

—chaque couche 1, 2... peut contenir  $m_1, m_2, \dots$  atomes de soluté, avec  $m_1 \leq 8, m_2 \leq 6, m_3 \leq 12, m_4 \leq 24, \dots$  pour la structure cubique centrée,

—la présence d'un atome de soluté dans la couche 1, 2, ... fait varier le champ hyperfin sur le fer de  $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots$  et les effets sont supposés additifs. Ainsi en

se limitant par exemple aux cinq premières couches de voisins, le champ hyperfin correspondant à une configuration donnée, soit à des valeurs données de  $m_1, m_2, \dots, m_5$ , différera de  $\Delta H_p$  du champ hyperfin  $H$  dans le fer pur, avec:

$$\Delta H_p = \sum_{n=1}^5 m_n \Delta H_n$$

—chaque configuration  $m_1, m_2, \dots$  intervient avec une probabilité  $p(m_1, m_2, \dots)$  et donne un  $\Delta H_p$  différent. Il en résulte autant de spectres à six pics qui se superposent et dont les intensités relatives sont comme les nombres:

$$I_p = p(m_1, m_2, \dots) c^{N - \sum m_n} (1 - c)^{\sum m_n}$$

où cest la concentration en impureté,  $N = 8 + 6 + 12 + 24, \dots$  indique le nombre total de sites sur les couches 1, 2, 3... et

$$p(m_1, m_2, \dots) = \frac{8!}{(8 - m_1)! m_1!}$$

$$\times \frac{6!}{(6 - m_2)! m_2!} \cdot \frac{12!}{(12 - m_3)! m_3!} \dots$$

La somme des pics d'intensité  $I_p$  et de position définie par  $H_0$  et  $\Delta H_p$  doit conduire au profil expérimental. Les paramètres ajustables sont les incréments de champ magnétique  $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots$  correspondant respectivement à la présence d'un atome d'impureté dans la couche 1, 2, ... autour d'un atome de fer. Une confirmation du modèle est obtenu lorsque les  $\Delta H_n$  restent constants dans un domaine important de concentration. Par exemple, avec l'aluminium dans le fer et jusqu'à une concentration atomique de 15%, cette constance est bien vérifiée:<sup>24</sup>

$$\frac{\Delta H_1}{H_0} = -7,0\%; \quad \frac{\Delta H_2}{H_0} = -3,7\%; \quad \frac{\Delta H_3}{H_0} = 1,3\%;$$

$$\frac{\Delta H_4}{H_0} = -0,1\%; \quad \frac{\Delta H_5}{H_0} = -0,4\%.$$

On pense généralement que la variation des  $\Delta H_n$  traduit la polarisation des électrons de conduction dont la densité de spin oscille autour de l'impureté; les arguments en faveur de cette interprétation sont d'une part la comparaison directe des  $\Delta H_n$  mesurés aux résultats théoriques (Fig. 10) et, d'autre part, la variation rapide du champ magnétique interne moyen comparée à la variation du moment magnétique moyen déduite de mesures de susceptibilité (Fig. 11).

Des résultats du même type sont obtenus avec des impuretés différentes dans le fer (Si, Mn, V, Cr, Ga, Ge)

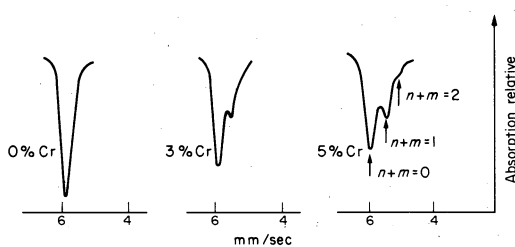


Fig. 9. Structure du pic de plus basse énergie pour un alliage Fe-Cr de concentration variable.

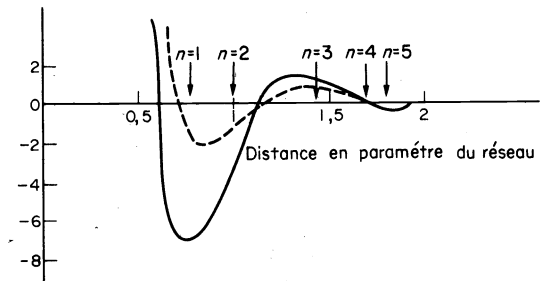


Fig. 10. Comparaison entre les fluctuations de champ interne ( $-\Delta H_n$ ) et la polarisation de spin des électrons 4s (---).

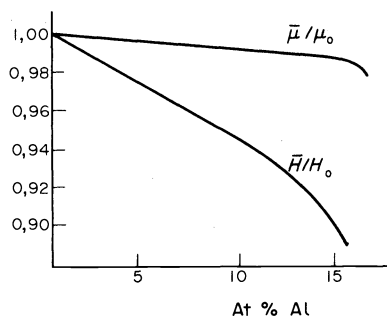


Fig. 11. Comparaison entre la variation du champ interne moyen et le moment magnétique par atome de fer dans les alliages Fe-Al.

ou dans l'étain. On peut penser que des études réalisées sur des monocristaux pourraient mettre en évidence une éventuelle anisotropie de ces fluctuations de densités de spin. Par ailleurs, la connaissance des incréments de champ magnétique  $\Delta H_i$  peut permettre, à partir de la détermination expérimentale de la distribution de champ par spectrométrie Mössbauer, de mesurer une concentration d'impureté substitutionnelle dans un système parfaitement désordonné, ou de décrire la structure d'un alliage présentant un certain degré d'ordre<sup>25-26</sup> lorsque la concentration est connue.

#### (4) Etude des surfaces

Très peu de résultats ont été obtenus dans ce domaine que l'on doit considérer comme simplement en voie de développement. Deux types de techniques semblent devoir être utilisées:

(a) *Atomes source en surface.* On peut déposer sur une surface, par électrolyse ou mieux par évaporation sous vide, des atomes actifs, comme par exemple du <sup>57</sup>Co, susceptibles d'être utilisés ensuite comme source dans une expérience d'effet Mössbauer. Une couche monoatomique correspond en gros à une activité de 1,5 mCi et on peut obtenir des spectres de qualité acceptable avec des activités aussi faibles que 0,1 ou 0,05 mCi. Il est donc possible d'envisager la détermination des paramètres hyperfins d'atomes de surface par cette méthode et donc, comme pour le volume, d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques, dynamiques et d'ordre de ces atomes.<sup>27</sup>

(b) *Electrons de conversion en retour.* Cette technique est fondée sur le fait qu'une partie de l'énergie libérée par les transitions nucléaires peut servir à libérer des électrons des couches profondes de l'atome. L'effet Mössbauer peut alors être observé en détectant ces électrons, dits de conversion, à la place du rayonnement  $\gamma$  direct. Compte tenu du faible pouvoir de pénétration de ces électrons, la géométrie classique d'absorption doit être abandonnée au profit d'une géométrie 'en retour'. Le calcul montre que l'épaisseur qui peut ainsi être explorée à partir de la surface est de l'ordre de 300 Å. De plus, l'énergie de ces électrons réémis dépend évidemment de la "profondeur" d'origine; ainsi, en associant le spectromètre Mössbauer à un spectromètre  $\beta$ , on peut sélectionner les spectres Mössbauer correspondant aux 'pelures' successives du matériau à partir de la surface, par 'tranche' de 10-20 Å. Les résultats obtenus peuvent être inestimables quand il s'agit par exemple de suivre la pénétration d'une transformation physico-chimique induite à partir de la surface.

L'inconvénient de la méthode est qu'elle demande des temps d'étude extrêmement longs.<sup>28</sup>

La détection intégrée des électrons de conversion peut également conduire à une application d'ordre plus technique: la détermination des contraintes résiduelles de surface.<sup>29</sup> Le principe de la mesure consiste à déduire ces contraintes de la variation correspondante de déplacement isomérique. En effet, le déplacement isomérique, étant une fonction linéaire de la densité électronique au noyau, va varier lorsqu'une contrainte extérieure modifiera le volume de la cellule atomique. Numériquement,  $\partial\delta/\partial P$  est de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  mm sec<sup>-1</sup> kbar<sup>-1</sup>, ce qui est à la limite des précisions expérimentales actuelles. Les mesures méritent cependant d'être tentées, car pratiquement aucune autre méthode ne peut conduire à ce résultat dans de nombreux cas.

#### CONCLUSION

Nous avons voulu présenter ici un aperçu général de la spectrométrie Mössbauer et de ses applications, mais c'est une méthode d'étude qui a évolué trop vite, depuis sa découverte en 1958, pour que l'on puisse encore considérer comme raisonnable de pouvoir parler de tous les domaines où elle est maintenant impliquée.

Même si l'on considère uniquement les problèmes de physique du solide où la spectrométrie Mössbauer a apporté ou peut apporter des informations, on se trouve encore en face d'une liste impressionnante de sujets qu'il est impossible de traiter brièvement de façon exhaustive.

Si cela peut donner un certain sentiment d'inconfort à celui qui doit présenter une revue de ces sujets, c'est incontestablement la preuve d'une grande vitalité du domaine scientifique concerné.

#### REFERENCES

1. A. Abragam, *L'effet Mössbauer et ses Applications à l'Étude des Champs Internes*. Gordon & Breach, London (1964).
2. J. Danon, *Lectures on Mössbauer Effect*. Gordon & Breach, London (1968).
3. H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*. W. A. Benjamin, New York (1962).
4. I. Gruverman (Ed.) *Mössbauer Effect Methodology*. Vol. 1-9, Plenum Press, New York (1966-1974).
5. H. Wegener, *Der Mössbauer Effekt und seine Anwendung in Physik und Chemie*. Bibliographisches Institut, Mannheim (1966).
6. G. K. Wertheim, *The Mössbauer Effect*. Academic Press, New York (1964).
7. Chr. Janot, *Effet Mössbauer: Applications à la Métallurgie Physique*. Masson, Paris (1972).
8. *Proc. Int. Con. Applications of the Mössbauer Effect*. Bendor (France), 2-6 septembre 1974. *J. de Phys.* 35, C-6, 12 (1974).
9. N. Abe and L. H. Schwartz, *Mat. Sci. Eng.* 14, 239 (1974).
10. P. A. Flinn, *Mössbauer Effect Methodology*, editors I. J. Gruverman and C. W. Seidel Vol. 9, p. 245, Plenum Press, New York (1974).
11. J. G. Stevens and V. E. Stevens, *Mössbauer Effect Data Index* (Editors I. F. I.), Plenum Press, New York (1966-1974).
12. H. J. Levinstein, M. Robbins and C. Capio, *Mat. Pres. Bull.* 7, 27 (1972).
13. G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev.* B2, 1392 (1970).
14. K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Japan*, 22, 551 (1967).
15. T. Shinjo and K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 2622 (1966).
16. G. K. Wertheim, J.-P. Remeika, H. J. Guggenheim and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. Lett.* 25, 94 (1970).
17. A. Nagarajan and P. A. Flinn, *Appl. Phys. Lett.* 11, 120 (1967).
18. G. K. Wertheim, A. Hausmann and W. Sander, *The Electronic Structure of Point Defects*, North-Holland, Amsterdam (1971).
19. Chr. Janot and H. Gibert, *Phil. Mag.* 27, 545 (1973).

- <sup>20</sup>W. Mansel, G. Vogl and W. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 359 (1973).
- <sup>21</sup>M. Piecuch and Chr. Janot, *J. de Phys.* **35** (C-6) 291 (1974).
- <sup>22</sup>L. J. Swartzendruber and B. J. Evans, *J. de Phys.* **35**(C-6) 265 (1974).
- <sup>23</sup>P. Steiner, D. Gumprecht, W. Zdrojewski and S. Hufner, *J. de Phys.* **35** (C-6) 523 (1974).
- <sup>24</sup>M. B. Stearns, *Phys. Rev.* **147**, 439 (1966).
- <sup>25</sup>L. H. Schwartz and A. Asano, *J. de Phys.* **35** (C-6) 453 (1974).
- <sup>26</sup>F. van der Woude and G. A. Sawatzky, *Phys. Rep.; Phys. Lett. C*, **12C**, 5 (1974).
- <sup>27</sup>J. W. Burton and R. P. Godwin, *Phys. Rev.* **158**, 218 (1967).
- <sup>28</sup>Z. Bonchev, A. Jordanov and A. Minkova, *Nucl. Instr. Meth.* **70**, 6 (1969).
- <sup>29</sup>R. L. Collins, *Int. J. Nondestr. Test*, **4**, 77 (1972).