
La Spectroscopie Mössbauer

Sciences France : version française

Introduction

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire non destructive permettant d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein de phases solides. Cette technique principalement connue pour l'étude des matériaux à base de fer, peut être utilisée pour une quarantaine d'isotopes.

Principe

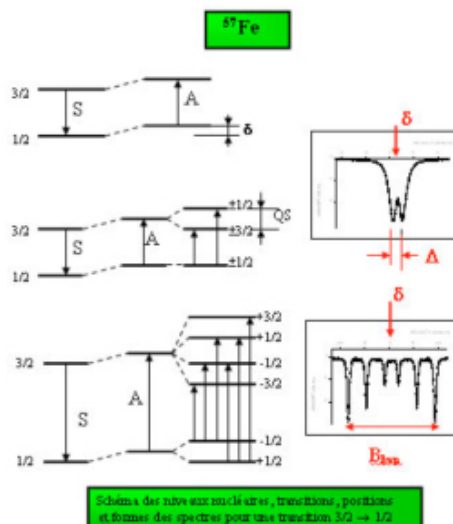
Les fondements de la spectrométrie Mössbauer reposent sur le principe de résonance nucléaire lié à l'émission puis à l'absorption de photons γ sans effet du recul du noyau. Cette absence de recul ne s'observe que lorsque l'atome sonde appartient à une matrice rigide : par conséquent, cette technique ne s'applique donc qu'à la matière condensée, et ne peut pas être applicable à des liquides et des gaz. Le phénomène de résonance nucléaire s'observe lorsque les énergies de transition de l'émetteur et du récepteur sont identiques. Les sources d'excitation doivent être adaptées à l'isotope du composé étudié (ex : ^{57}Co pour ^{57}Fe). Seulement une quarantaine d'isotopes sont accessibles dont les plus couramment étudiés et les plus intéressants sont le ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{119}Sb , ^{170}Dy , ^{197}Au , L'instrumentation requiert une source radioactive émettant un rayonnement γ et une chaîne de détection (compteur de détection + amplificateur + sélecteur monocanal). La source est fixée directement sur la tige d'un vibreur (accélération constante) ce qui permet d'établir la résonance de l'ensemble des transitions hyperfines par effet doppler. L'échantillon est placé entre la source et le système de détection dans le cas de la spectrométrie Mössbauer en transmission qui reste plus conventionnelle et plus facile à mettre en oeuvre. Dans le cas de la spectrométrie Mössbauer d'électrons de conversion (géométrie de réflexion), le principe repose sur la collection des électrons rétrodiffusés qui portent la structure hyperfine des noyaux sondes pour des profondeurs maximales de 0.2 microns (la profondeur est liée à l'énergie des électrons collectés), l'échantillon étant alors placé dans le compteur contenant un gaz de coupure.

Applications

La spectrométrie Mössbauer qui peut s'appliquer à toutes sortes de matériaux solides (incluant les systèmes cristallins, amorphes, quasicristallins, nanocristallins, voire solutions gelées, alliages métalliques, isolants, conducteurs, polymères voire céramiques) et les nanostructures (poudres nanostructurées, nanoparticules) peut répondre à de nombreuses questions d'ordre académique mais également appliqué, rencontrées dans de nombreux domaines de la physique, chimie et biologie, selon la nature des isotopes présents. Elle constitue une technique nécessaire en complément de celles de diffraction, de microscopies et des mesures magnétiques.

Le noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement conduisant à des perturbations des niveaux d'énergie nucléaire (voir figure ci-dessous), appelées interactions hyperfines. Elles sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et sont observables par spectrométrie Mössbauer et quantifiables au travers des paramètres hyperfins suivants : (1) le déplacement isomérique ou déplacement chimique (δ en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation

de l'atome sonde, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants ; (2) la séparation quadripolaire ($^{\circ}$ en mm/s) qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes ; et (3) le champ hyperfin (Bhyp en T) qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique, voire d'un champ magnétique extérieur. De plus l'absorption résonnante rend compte quantitativement de la variété des sites cristallographiques occupés par l'atome sonde, voire de différentes phases cristallines présentes.



Spécifications

Spectrométrie en transmission

Nature de l'échantillon : poudre finement broyée, films ou rubans minces ($< 50\mu\text{m}$) Seuil de détection : quantité idéale » 5 mg Fe/cm², » 10 mg Sn/cm² L'échantillon qui doit être adapté au spectromètre à transmission utilisé, peut être mis dans un système cryogénique ($< 300\text{ K}$) ou un four ($> 300\text{ K}$) pour des études en fonction de la température, sous vide ou sous atmosphère contrôlée (étude des réactions solide-gaz) et/ou sous contraintes extérieures (champ magnétique, électrique, pression, ...) afin de suivre in situ certaines propriétés physiques via la structure hyperfine.

Spectrométrie en géométrie de réflexion

Nature de l'échantillon : Couches minces déposées sur substrat ou couches épaisses. Epaisseur analysée : 0 nm - 200 nm (exemple couches de corrosion)

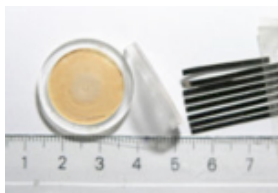
Activité de la source gamma :

Dans le cas du Fe : source commerciale de ^{57}Co de 370 à 3700 MBq (10 à 100 mCi) Dans le cas de Sn : source commerciale de ^{119}mSn de 185 à 740 MBq (5 à 20 mCi)

NB : Il est important de noter que la détention de sources radioactives scellées requiert une autorisation délivrée par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN)

Préparation d'échantillon

La préparation de l'échantillon absorbant requiert un film mince et uniforme dont l'épaisseur est fonction de la nature chimique du matériau et son conditionnement est lié à sa réactivité. La photographie ci-dessous montre un exemple de préparation d'échantillons.



Description d'une analyse

Le temps moyen pour l'acquisition d'un spectre Mössbauer (en géométries de transmission ou de réflexion) est de l'ordre de 10h mais peut varier entre 1h à plusieurs jours, selon l'abondance isotopique, la nature structurale et chimique du matériau.



Résultats obtenus

La description des spectres requiert une modélisation de la structure hyperfine via un ajustement des paramètres hyperfins grâce à des approches numériques basées sur la méthode des moindres carrés. Le traitement du signal permet une estimation facile et précise des paramètres hyperfins dans le cas de spectres présentant des raies fines (systèmes cristallins) mais difficile lorsqu'il y a élargissement voire recouvrement des raies (défauts, désordre topologique et/ou chimique, phénomènes de relaxation).

De par la nature des interactions hyperfines et son temps caractéristique de mesure ($\gg 5 \cdot 10^{-8}$ s), la spectrométrie Mössbauer s'avère comme une technique de sonde locale très sensible aux effets de désordre topologique et chimiques, aux effets de dynamiques électroniques et magnétiques. Dans le cas de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe , il faut citer la chimie et physique des solides (liaison chimique, transitions cristalline, phénomènes d'ordre-désordre (inversion cationique), transformation amorphe-cristal, transition vitreuse, structure et transition magnétiques, transitions de spin, catalyse, transport électronique, phénomènes de relaxation électronique et superparamagnétique, phénomènes d'interfaces et de surface, la métallurgie (identification des phases, défauts, phénomènes de corrosion), les sciences des sols (minéralogie, géologie avec l'identification des phases présentes), les sciences humaines et sociales (archéologie, patrimoine culturel), biologie (traçabilité de l'oxygène, ingénierie biomoléculaire).

Il est important de signaler que 2 spectromètres Mössbauer miniaturisés se déplacent actuellement sur la Planète Mars depuis Janvier 2004, afin de transmettre des spectres enregistrés in situ dans le but de connaître la nature

Sites de référence

cet article est issu du site : <http://www.sciencefrance.com>

auteur : Roland Benoit

developpeur : Brice Narjoux

<http://pecbip2.univ-lemans.fr/moss/webibame>

<http://www.mossbauer.org>

<http://www.unca.edu/medc>

Article rédigé par :

Jean-Marc Greneche

Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087, Le Mans



&

Alain Wattiaux

ICMCB/UPR9048/CNRS

87, avenue du Docteur A. Schweitzer

33608 Pessac Cedex



Membres du Groupe Francophone de Spectroscopie Mössbauer (GFSM)