Spectres M $\ddot{o}$ ssbauer d'impuretés Fe $^{2+}$, Fe $^{3+}$ diluées dans un verre silicaté industriel; mesure du taux Fe $^{2+}$

F. Varret, F. Naudin

► To cite this version:

F. Varret, F. Naudin. Spectres M $\ddot{o}$ ssbauer d'impuretés Fe $^{2+}$, Fe $^{3+}$ diluées dans un verre silicaté industriel; mesure du taux Fe $^{2+}$. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, 14 (5), pp.613-617. 10.1051/rphysap:01979001405061300 . jpa-00244637

HAL Id: jpa-00244637

<https://hal.science/jpa-00244637>

Submitted on 1 Jan 1979

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.

Classification
Physics Abstracts
07.85

Spectres Mössbauer d'impuretés Fe^{2+} , Fe^{3+} diluées dans un verre silicaté industriel ; mesure du taux Fe^{2+}

F. Varret

ERA CNRS n° 682, Université du Maine, 72017 Le Mans Cedex, France

F. Naudin

Service Central de Recherche Saint-Gobain Industries, 93304 Aubervilliers, France

(Reçu le 22 novembre 1978, révisé le 29 janvier 1979, accepté le 7 février 1979)

Résumé. — Nous indiquons une méthode pour séparer les composantes Fe^{2+} et Fe^{3+} des spectres Mössbauer du fer dilué dans des verres (concentration $\sim 1\,000$ ppm). La composante Fe^{2+} est composée d'un doublet quadrupolaire légèrement dissymétrique ; la composante Fe^{3+} présente à 77 K une structure hyperfine paramagnétique, et à 300 K un profil complexe très affecté par la relaxation. Il est possible de déduire de cette étude la proportion de Fe^{2+} (à ± 2 à 3 %).

Abstract. — An original method to resolve the Fe^{2+} and Fe^{3+} components of iron dissolved in glasses (~ 0.1 at %) is described. The Fe^{2+} component is a quadrupole doublet, slightly asymmetrical ; the Fe^{3+} component shows a paramagnetic hyperfine structure at 77 K, a shape of intermediate relaxation at 300 K. The method yields an assessment of the Fe^{2+} rate, within a 2-3 % accuracy.

1. Introduction. — L'état d'oxydo-réduction d'un verre contenant du fer, qui conditionne la teinte du produit, est la conséquence du mode d'élaboration (réglage des brûleurs dans une fusion au fuel par exemple), et de la composition du mélange vitrifiable. Les mesures chimiques ou physiques d'analyse nécessitent en général une mise en solution du verre, donc une possibilité de modifier d'une façon inconnue les équilibres oxydo-réducteurs de chaque système. Des méthodes non destructives telles que l'absorption optique ou la spectrométrie Mössbauer sont donc, *a priori*, d'un grand intérêt.

La mesure chimique est faite d'après le principe suivant :

Les éléments *réducteurs* présents dans la solution, après attaque fluo-sulfurique du verre sous atmosphère inerte et à température ambiante, sont dosés volumétriquement par une solution de sulfate cérique en présence d'orthophénantroline ferreuse comme indicateur, après complexation de l'acide fluorhydrique libre par l'acide borique. Les résultats conduisent à des taux Fe^{2+} indiqués pour comparaison finale dans le tableau II.

La mesure par absorption optique du taux Fe^{2+} présente des difficultés d'étalonnage liées à la forte absorption de Fe^{2+} [1].

La spectrométrie Mössbauer ne connaît pas cette

difficulté et semble *a priori* mieux convenir : des verres fortement dopés en fer ($\geq 5\%$) déjà étudiés depuis longtemps [2] montrent en général deux doublets quadrupolaires superposés, aisément identifiables aux deux valences du fer.

Dans des verres de type commercial (concentration en fer $\lesssim 1\,000$ ppm), une étude Mössbauer déjà ancienne montre que Fe^{3+} produit une structure hyperfine paramagnétique [1] ; les spectres sont difficiles à interpréter quantitativement [3] du fait d'élargissements inhomogènes de raies dus à des effets statiques d'environnement ; et il n'y a pas encore eu, à notre connaissance, d'étude Mössbauer des taux Fe^{2+} , Fe^{3+} dans ces verres peu riches en fer.

Pour résoudre le problème, de nature chimique, de la mesure des taux Fe^{2+} , Fe^{3+} , nous avons choisi une méthode résolument chimique qui consiste à étudier des matériaux contenant au maximum l'une ou l'autre des valences (suggestion R. De Pape). Le traitement des spectres de ces matériaux pour obtenir le profil des composantes pures, Fe^{2+} et Fe^{3+} , a fait l'essentiel du présent travail.

Les verres contenant du fer naturel, pouvant être extraits d'un bain de fabrication (concentration $\sim 0,05\%$ Fe) ont montré une absorption résonnante trop faible pour l'étude Mössbauer, même au prix de comptages de longue durée. Nous avons donc dû utiliser des échantillons enrichis en ^{57}Fe .

2. Préparation des échantillons. — La fusion du verre se fait en creuset de platine auto-chauffant (creuset à oreilles avec chauffage par effet Joule) à l'air ambiant à 1 480 °C, à partir d'une composition type verre flotté, mais avec un mélange vitrifiable différent pour compenser l'apport ultérieur de fer. Ce mélange se compose de cristal de roche, de carbonate de calcium, de carbonate de magnésium, de carbonate et de sulfate de sodium, de carbonate de potassium et d'un peu d'alumine hydratée ; ces produits sont vendus dans le commerce comme produits purs pour analyse. Le ^{57}Fe à l'état d'oxyde a été broyé et prémélangé intimement avec le sulfate et l'alumine hydratée. Il a fallu 35 min. pour effectuer la fusion de 10 g de verre dans un creuset de 50 cm³. Le verre a été sorti par cueillage à l'aide d'une tige de platine. Après une première fusion, les verres obtenus ont été pulvérisés, mélangés, puis refondus. Par spectro-métrie Mössbauer on n'a pas observé de différence entre le verre de première fusion et un verre de seconde fusion.

Le verre oxydé à la même composition que le verre de base, toutefois on a ajouté 0,10 % d'oxyde de cérium extrapur (99,9 %) pour oxyder le fer à sa valence supérieure.

Le verre réduit ne contient pas de sulfate de sodium comme matière première, mais 2 % de charbon de bois qui agit comme réducteur en se transformant en CO₂. L'oxyde de fer est alors mélangé à l'alumine hydratée et au charbon.

Les absorbeurs Mössbauer contenaient environ 150 mg/cm² de poudre broyée, soit environ 0,1 mg/cm² de ^{57}Fe , ce qui représente un compromis acceptable entre la faible absorption résonnante et la forte absorption électronique.

Avec une source de 25 mCi (Co : Rh), le temps requis pour l'accumulation des spectres s'échelonnait entre 2 jours (spectre 1a) et 7 jours (spectres 2 a). Il serait donc difficile d'étudier des absorbeurs beaucoup plus dilués.

3. Spectres étalons à 77 K. — Les échantillons réduits et oxydés ont donné des spectres très différents, indiqués respectivement sur les figures 1a et 1b, mais résultant tous les deux de la superposition d'une composante très étalée de structure hyperfine paramagnétique (Fe³⁺ en relaxation lente, voir par exemple l'article de revue de Wickman [4]), et d'un doublet quadrupolaire (Fe²⁺).

Dans cette étude, nous supposons que ces deux contributions se retrouvent identiques, mais en proportion variable, dans tous les verres de la série. De manière pratique, un spectre quelconque résulte d'une combinaison linéaire de ces deux composantes étalons ; inversement, ces composantes étalons résultent de combinaisons linéaires des spectres 1a et 1b. L'essentiel est d'arriver à déterminer les coefficients de ces combinaisons.

Fig. 1. — Détermination du profil de la composante Fe²⁺ à 77 K : verre réduit (a), oxydé (b), combinaison linéaire annulant l'absorption dans les bandes latérales (c).

[Determination of the Fe²⁺ lineshape at 77 K : reduced glass (a), oxyded (b), linear combination cancelling out the sideband absorption (c).]

3.1 DÉTERMINATION DU PROFIL DE LA COMPOSANTE 2⁺. — Un fait essentiel est que la composante 2⁺ est certainement localisée au centre du spectre (disons dans la zone -1,0 + 3,5 mm/s [5]) ; l'absorption dans les zones latérales ne peut provenir que de Fe³⁺, et la combinaison linéaire des spectres 1a et 1b qui, par soustraction, supprime l'absorption dans ces zones latérales (Fig. 1c) représente le profil étalon de la composante 2⁺ (les coefficients de cette combinaison linéaire ont été déterminés selon un critère de moindres carrés [6]). Le spectre obtenu est un doublet quadrupolaire tout à fait typique de l'ion Fe²⁺ dans un environnement non cubique. Il est dissymétrique, composé de deux raies de même intensité, mais de largeur différente ; l'origine de cette dissymétrie n'a pas été analysée en détail, mais réside vraisemblablement dans des effets statiques de voisinage liés à l'état désordonné du matériau. Les coefficients déterminés par moindres carrés sont généralement assez précis et nous pouvons supposer que l'incertitude sur le taux réel de Fe²⁺ dans ce spectre étalon est comparable à l'incertitude statistique lors des ajustements de spectres (~ 1 %).

3.2 DÉTERMINATION DU PROFIL DE LA COMPOSANTE 3⁺. — La détermination de la composante étalon Fe³⁺ est basée sur l'existence d'un champ magnétique *stabilisant*, champ appliqué de l'ordre d'une centaine d'Oersted, qui rend symétrique le spectre de structure hyperfine paramagnétique de Fe³⁺ (phénomène de

découplage hyperfin). Un travail récent [3] sur des solutions vitreuses de Fe^{3+} , système physiquement comparable au nôtre, montre que la symétrie du spectre était obtenue, malgré les effets électrostatiques désordonnés déjà cités, avec un champ magnétique d'au moins 60 Oe.

Nous avons placé l'échantillon oxydé dans le champ d'un aimant permanent, perpendiculaire à la direction d'observation, et d'intensité 400 Oe. Le spectre obtenu, indiqué sur la figure 2a, présente sur les zones latérales un profil pratiquement symétrique, contrairement au spectre 1 b ; c'est donc que l'effet de champ *stabilisant* est atteint. Au contraire, les raies fines dans la zone centrale (Fe^{2+}) ne sont pas sensiblement affectées, conformément à la règle générale qui prévoit un effet négligeable pour la perturbation d'un doublet quadrupolaire par un si faible champ magnétique. Nous éliminons donc la contribution Fe^{2+} en combinant les spectres 2a et 1c, dans des proportions qui conduisent à un profil symétrique, indiqué figure 2b (il s'agit encore d'une soustraction : le choix des coefficients a été fait selon un critère visuel). Ce spectre peut être qualifié de *composante étalon 3^+ stabilisée*.

La composante étalon Fe^{3+} , en champ nul, s'obtient simplement en corrigeant dans les mêmes proportions le spectre en champ nul de l'échantillon oxydé. Elle est indiquée sur la figure 2c ; on remarquera que son profil n'est pas symétrique ; son analyse détaillée n'est pas envisagée dans l'immédiat.

Fig. 2. — Détermination du profil de la composante Fe^{3+} à 77 K : verre oxydé, spectre *stabilisé* (a), composante Fe^{3+} *stabilisée* (b), composante de Fe^{3+} en champ nul (c).

[Determination of the Fe^{3+} lineshape at 77 K : *stabilized* spectrum (a), Fe^{3+} *stabilized* lineshape (b), Fe^{3+} lineshape (c), (oxyded glass).]

Les paramètres hyperfins de ces composantes étalons, obtenus par un ajustement de Lorentziennes pour la composante 2^+ (tracées figure 1c), visuellement pour la composante 3^+ , sont indiqués dans le tableau I.

On remarquera qu'il existe aussi une incertitude sur la proportion réelle de Fe^{3+} dans la composante étalon Fe^{3+} ($\sim 1,5\%$) provenant de l'incertitude sur les coefficients de la combinaison linéaire (Fe^{2+} : $0,07 \pm 0,015$; Fe^{3+} : $0,93 \pm 0,015$).

Tableau I. — Paramètres hyperfins associés aux impuretés Fe^{2+} et Fe^{3+} .

[Hyperfine parameters of Fe^{2+} , Fe^{3+} impurities.]

Température	I.S. (2^+) mm/s	ΔE_q (2^+) mm/s	I.S. (3^+) mm/s
—	—	—	—
77 K	1,15	2,10	0,40
300 K	1,02	1,92	0,20
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,05$

I.S. = déplacement isomérique relatif au fer métallique à 300 K.

ΔE_q = écart des raies du spectre quadrupolaire.

[I.S. = isomer shift, referred to iron metal, at 300 K.

ΔE_q = quadrupole splitting.]

4. Mesure du taux $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\text{total}}$. — La méthode consiste à ajuster, par moindres carrés [6], le spectre expérimental à une combinaison linéaire des deux spectres étalons. Le rapport des surfaces associées aux deux composantes donne alors le taux $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Il faudrait, théoriquement, corriger ce rapport en le divisant par celui des fractions résonnantes correspondantes, que nous n'avons pas déterminées (cela nécessiterait une étude assez délicate et longue en fonction de la température) ; en pratique, cette correction serait faible, les fractions résonnantes étant probablement peu différentes et voisines de l'unité, vu qu'il s'agit du même réseau, qui est *dur* à la température de l'azote liquide.

Pour le verre de type commercial, non traité, nous avons appliqué cette méthode au spectre en champ nul (Fig. 3a) et au spectre *stabilisé* (Fig. 3b). L'accord entre

Fig. 3. — Détermination du taux $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans un verre non traité : ajustement à l'aide des deux composantes étalons pour le spectre en champ nul (a) et le spectre *stabilisé* (b). (Température 77 K.)

[Determination of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio in a common glass, obtained by superimposing Fe^{2+} and Fe^{3+} lineshapes : zero external field (a), *stabilized* spectrum (b) (temperature : 77 K).]

Tableau II. — Proportion Fe^{2+} dans les verres, mesurée par la méthode des « spectres étalons ». Les valeurs considérées comme les meilleures ont été soulignées.

[Fe^{2+} relative rates in the studied glasses. Underlined values are considered as the most confident.]

Matériau	Verre réduit		Verre oxydé		Verre non traité	
Température	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K
Figures	1a	4a	1b	4b	3b(a)	4g(f)
Proportion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe total}$ (%)	<u>74</u>	73	<u>7</u>	8,5	<u>19,5(21)</u>	24(24)
Précision (%)	2,5	2,5	1,5	1,5	2,5 (*)	2,5
Méthode chimique (% $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe total}$)	59		6		14	

(*) Dont 1,5 due à l'incertitude d'étalonnage.

les spectres expérimentaux et calculé est plutôt meilleur pour le spectre *stabilisé* ; mais les taux de Fe^{2+} obtenus

ne diffèrent pas sensiblement (21,2 % et 19,6 % respectivement) ; la seconde valeur semble préférable, compte tenu du meilleur accord des spectres.

Les résultats obtenus pour les divers échantillons sont rassemblés dans le tableau II, où les incertitudes annoncées résultent à la fois des écarts statistiques ($\sim 1\%$ sur les pourcentages) et des incertitudes associées aux composantes étalons (incertitudes relatives 1 % sur la proportion Fe^{2+} , 1,5 % sur la proportion Fe^{3+}) ; ces incertitudes peuvent être qualifiées respectivement : incertitude de sensibilité et incertitudes d'étalonnage.

5. Spectres Mössbauer à température ambiante. —

Nous avons suivi la même procédure pour dépouiller les spectres à 300 K (Fig. 4). Seule la composante Fe^{3+} a changé nettement par rapport à 77 K ; son profil particulier (spectre 4 d) résulte de l'accélération de la relaxation électronique (voir par exemple [4]). Cette accélération se poursuit au-dessus de la température ambiante, mais le profil du spectre est difficile à suivre expérimentalement du fait de la diminution importante de la fraction résonnante ; par ailleurs la correction due aux fractions résonnantes deviendrait cruciale. (C'est cet effet qui est probablement responsable de l'augmentation apparente des taux de Fe^{2+} entre 77 et 300 K.)

6. Spectre à 4,2 K. — Nous avons également relevé le spectre du verre non traité, à 4,2 K ; il ne diffère pas sensiblement de celui à 77 K, ce qui signifie que :

α) On n'a pas encore atteint à 4,2 K une hypothétique phase *magnétiquement gelée* qui donnerait pour la composante 3^+ une forme *stabilisée* et qui produirait vraisemblablement pour la composante 2^+ un champ hyperfin observable.

β) A 77 K la relaxation lente est pratiquement obtenue pour les ions Fe^{3+} .

Dans ces conditions il ne nous a pas paru nécessaire

Fig. 4. — Spectres à 300 K : verre réduit (a), verre oxydé (b), composantes étalons Fe^{2+} (c) et Fe^{3+} (d, e), verre non traité (f, g).

[Room temperature spectra : reduced glass (a), oxyded glass (b), Fe^{2+} component (c), Fe^{3+} component (d, e), common glass (f, g).]

de refaire à 4,2 K tous les spectres déjà obtenus à 77 K et à température ambiante.

Par ailleurs les forts élargissements de raies qui subsistent donc à la limite de la relaxation lente nous ont dissuadés d'entreprendre une analyse détaillée du profil des spectres. Nous faisons simplement remarquer que la dissymétrie en champ nul du spectre de la composante 3^+ est de même sens que dans les spectres de la référence [3], ce qui laisse penser que le formalisme développé à propos de Fe^{3+} dilué dans la glace vitreuse [3] s'appliquerait bien.

7. Comparaison aux résultats de l'analyse chimique.

— L'analyse chimique a donné des résultats assez différents de ceux de la présente étude Mössbauer (tableau II). Nous n'avons pas pour l'instant d'explication certaine de cette différence, qui pour les échantillons les plus riches en Fe^{2+} dépasse largement les incertitudes statistiques associées aux deux méthodes.

Parmi les hypothèses envisagées :

1. Différence importante entre les fractions résonnantes associées aux deux états de valence, qui ne semble guère plausible, car il faudrait qu'à 77 K comme à l'ambiante la fraction résonnante associée à Fe^{2+} soit double de celle associée à Fe^{3+} .

2. Echange électronique $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; mais celui-ci tendrait à diminuer la proportion apparente d'ions Fe^{2+} vus dans les spectres Mössbauer (ceux-ci mettant un électron dans le réseau, à temps partiel). L'effet serait donc contraire à l'effet observé ; par ailleurs il devrait dépendre nettement de la température, ce qui n'est pas le cas.

3. Phénomène d'oxydation au cours de l'attaque fluo-sulfurique, qui conduirait à minimiser la proportion de Fe^{2+} donnée par la méthode chimique.

Une étude, en projet, de verres basaltiques plus riches en fer, pour laquelle on peut prévoir des spectres Mössbauer plus simples, permettra sans doute de clarifier la situation.

8. **Conclusion.** — La mesure du taux Fe^{2+} dans des verres flottés, peu concentrés en fer ($\sim 1\,000$ ppm), est abordable par spectrométrie Mössbauer, en dépit du profil complexe de la composante Fe^{3+} , fortement affecté par la relaxation électronique. Une méthode de spectres étalons, utilisant des échantillons pour lesquels l'une ou l'autre des valences prédomine nettement, permet de rendre compte de tous les spectres obtenus. Il est préférable d'opérer à basse température, lorsque la structure hyperfine de la composante Fe^{3+} est bien développée et que les fractions résonnantes sont présumées voisines de l'unité. L'usage d'un faible champ magnétique, *stabilisant*, a été nécessaire pour étalonner la méthode.

Malgré le soin apporté aux diverses mesures, les résultats de l'étude Mössbauer et ceux de l'analyse chimique présentent des différences significatives. Nous envisageons l'étude d'autres séries de verres pour tenter de clarifier la situation.

Remerciements. — Nous remercions MM. Guillemet, Keul pour la préparation des échantillons, Mademoiselle De Billy pour les analyses chimiques (Service Central de Recherche, Saint-Gobain Industries).

Bibliographie

- [1] KURKJIAN, C. R., SIGETY, E. A., *Phys. Chem. Glasses* **9** (1968) 73.
- [2] TOMANDL, G., FRISCHAT, G. H., OEL, H. J., *Glastechn. Ber.* **40** (1967) 293.
- [3] KNUDSEN, J. E., *J. Phys. Chem. Solids* **38** (1977) 883.
- [4] WICKMAN, H. H., *Mössbauer Effect Methodology* (Plenum Press, New York) **2** (1966) 39.
- [5] Cette zone contient tous les doublets quadrupolaires de déplacement isomérique compris entre 1 et 1,5 mm/s (Fe^{2+} dans les oxydes), et de séparation quadrupolaire inférieure à 4 mm/s (maximum observé dans la littérature).
- [6] TEILLET, J., VARRET, F., Programmes de calcul non publiés.