



HAL
open science

**Sixième partie. - Etude par spectrométrie Mössbauer
des alliages métalliques amorphes et des
semi-conducteurs amorphes**

Gérard Le Caër, J.M. Dubois

► **To cite this version:**

Gérard Le Caër, J.M. Dubois. Sixième partie. - Etude par spectrométrie Mössbauer des alliages métalliques amorphes et des semi-conducteurs amorphes. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (6), pp.1049-1056. 10.1051/rphysap:019800015060104900 . jpa-00244822

HAL Id: jpa-00244822

<https://hal.science/jpa-00244822>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Sixième partie. — Etude par spectrométrie Mössbauer des alliages métalliques amorphes et des semi-conducteurs amorphes

G. Le Caer et J. M. Dubois

Laboratoire de Métallurgie (L.A. 159), Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France

1. Alliages métalliques amorphes. — Les alliages métalliques amorphes présentent à la fois une importance technologique et fondamentale en grande partie liée à leurs propriétés magnétiques. Par exemple, l'obtention d'alliages amorphes dans de larges zones de concentration a permis d'étendre l'étude de l'apparition du magnétisme à un plus grand nombre de systèmes (Fe-Si, -Ge, -Sn, -Y [1-4]). L'absence de périodicité propre aux solides cristallins fait que les techniques locales et en particulier la spectrométrie Mössbauer sont bien adaptées à l'étude de ces propriétés.

La sensibilité de la spectrométrie Mössbauer à l'environnement immédiat du noyau constitue à la fois un avantage et un inconvénient car tous les paramètres hyperfins peuvent, *a priori*, être distribués. Les informations qui sont liées à ces distributions (ex. ordre chimique local) seront conditionnées par les hypothèses nécessaires au calcul des spectres alors que ces dernières affecteront peu les informations sur la texture ou la structure magnétique que l'on peut tirer des intensités des raies.

Après avoir présenté ces hypothèses et leurs conséquences, en les illustrant essentiellement dans le cas de l'isotope ^{57}Fe , nous décrirons quelques applications typiques. Pour un panorama plus complet, nous renvoyons le lecteur aux articles de revue [5-7] qui ont été consacrés aux applications de la spectrométrie Mössbauer à la caractérisation des propriétés des solides amorphes.

1.1 CARACTÉRISTIQUES ET CALCUL DES SPECTRES MÖSSBAUER. — Dans l'état paramagnétique (Fig. 1) les spectres d'alliages métalliques amorphes sont constitués d'un doublet de raies élargies ($\Gamma \approx 0,5$ mm/s) souvent dissymétrique. Les effets quadrupolaires moyens dans les systèmes Fe-Si [1], Fe-Ge [8], Fe-Sn [3], Fe-B, Fe-Ni-P-B [9], Fe-Pd-P, Fe-Pd-Si [10] dépendent de la composition de l'alliage et sont compris entre $\sim 0,4$ et ~ 1 mm/s avec un ordre de grandeur typique de l'ordre de $0,6$ mm/s.

Dans l'état magnétique, les spectres sont en général constitués de six raies élargies (Fig. 2) qui résultent de l'existence de distributions du champ hyperfin H , de l'effet quadrupolaire Δ , du déplacement isométrique δ ainsi que des angles polaires θ , ψ qui repèrent la direction du champ hyperfin par rapport au système d'axes principaux du tenseur gradient de champ

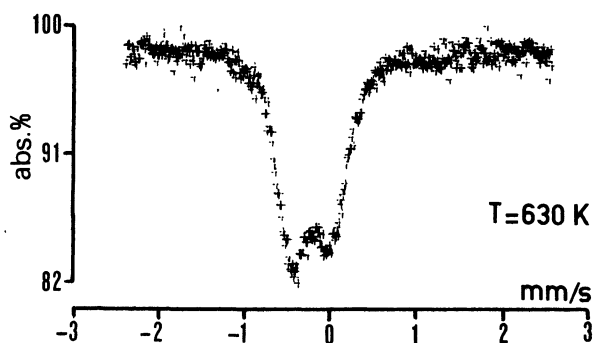


Fig. 1. — Spectre Mössbauer d'un alliage amorphe $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ dans l'état paramagnétique [9].

[Mössbauer spectrum of a paramagnetic amorphous $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ alloy [9].]

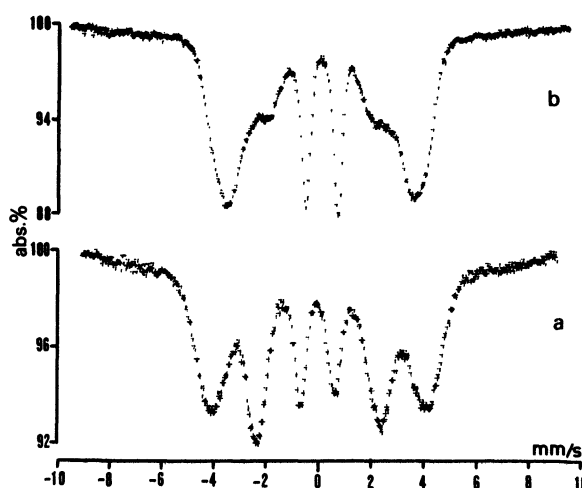


Fig. 2. — Spectres Mössbauer à la température ambiante : a) d'un alliage amorphe $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, b) d'une phase ϵ hexagonale $(\text{Fe}_{93}\text{Si}_7)\text{C}_{20}$ obtenue par trempe ultra-rapide.

[Mössbauer spectra at room temperature : a) of an amorphous $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ alloy, b) of the hexagonal ϵ phase $(\text{Fe}_{93}\text{Si}_7)\text{C}_{20}$ as obtained by quenching from the melt.]

électrique. Enfin, la structure ou la texture magnétique détermine les intensités des raies 2 et 5 ($\Delta m = 0$).

Les largeurs à mi-hauteur des raies, qui croissent du centre vers l'extérieur du spectre ($\Gamma_{3,4} \sim 0,5$ mm/s, $\Gamma_{2,5} \sim 0,9$ mm/s, $\Gamma_{1,6} \sim 1,5$ mm/s dans $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ à 296 K), montrent que le champ hyperfin est le paramètre dont la distribution est prépondérante.

Pour une raie donnée, la distribution de champ hyperfin détermine la largeur de l'enveloppe totale alors que les autres distributions conditionnent la forme et la largeur des composantes de cette enveloppe. Afin de calculer les ordres de grandeur des élargissements de ces composantes, nous utiliserons la théorie des perturbations au premier ordre qui est vérifiée, pour $\Delta \sim 0,6$ mm/s dès que le champ hyperfin est supérieur à ~ 150 kOe. Une telle limite inférieure est fréquente dans les alliages magnétiques amorphes (ex. $\bar{H} \sim 250$ kOe dans $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ à température ambiante). Les direction des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique varient de site en site. En l'absence de corrélation entre ces directions et celle du champ hyperfin, la distribution des angles θ et ψ est aléatoire. La position du centre de gravité de la raie qui résulte de cette distribution est alors simplement donnée par les seuls champ hyperfin et déplacement isométrique. Cependant, le maximum d'absorption v_M ne coïncide pas avec le centre de gravité v_G car la raie est dissymétrique dès que le paramètre d'asymétrie η est différent de 1 [11] (Fig. 3). L'écart

$$\varepsilon_{MG}/\Gamma = |v_M - v_G|/\Gamma$$

(où Γ est la largeur à mi-hauteur de la raie de Lorentz qui sert à construire les raies de la figure 3) qui décroît lorsque η croît de 0 à 1 ainsi que l'élargissement

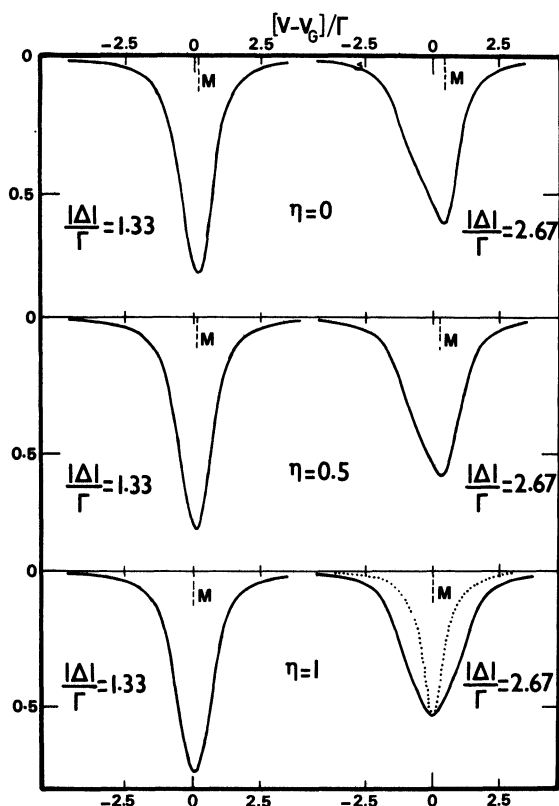


Fig. 3. — Forme de la raie qui résulte d'une distribution aléatoire de θ et ψ pour Δ et H fixés en fonction de η et de $|\Delta|/\Gamma$ [11].

[Peak shape corresponding to a random distribution of θ and ψ with fixed values of Δ and H .]

$\Delta\Gamma/\Gamma$ sont donnés dans le tableau I en fonction de $|\Delta|/\Gamma$ [11].

Tableau I.

$ \Delta /\Gamma$	1	1,5	2	2,5	3
$\Delta\Gamma/\Gamma$ % $\eta = 0$	27	51	75	99	123
$\Delta\Gamma/\Gamma$ % $\eta = 1$	27	63	99	135	171
ε_{MG}/Γ $\eta = 0$	—	0,12	0,24	0,37	0,49
ε_{MG}/Γ $\eta = 0,5$	—	0,08	0,16	0,24	0,31

Pour $\Gamma = 0,25$ mm/s, $\Delta = 0,5$ mm/s, la largeur à mi-hauteur de la raie résultante est comprise entre 0,44 et 0,50 mm/s et l'écart ε_{MG} entre 0,06 et 0 mm/s.

Compte tenu de la faible dispersion des déplacements isomériques dans les alliages métalliques et les composés intermétalliques ou semi-métalliques à base de fer [12], il est raisonnable de négliger, pour un environnement donné, les contributions d'une distribution de δ à l'élargissement des raies. Ainsi, pour une distribution gaussienne de δ , de largeur à mi-hauteur 0,08 mm/s, l'élargissement n'est que de 0,02 mm/s pour $\Gamma = 0,25$ mm/s. Par contre, les différentes valeurs de δ dans un alliage donné sont *a priori* inconnues. La remarque précédente conduit cependant à remplacer l'ensemble des déplacements isomériques par une valeur moyenne déterminée d'après le spectre expérimental ou, dans certains cas, à approcher la variation réelle par une variation linéaire du déplacement isomérique avec le champ hyperfin [3, 13].

Les hypothèses les plus fréquemment utilisées dans le calcul des spectres Mössbauer sont au nombre de trois :

1) Toutes les composantes élémentaires du spectre $F(v, x)$ (raie unique, doublet ou sextuplet si $x = \delta$, Δ , ou H) sont construites à partir de raies de Lorentz qui ont la même largeur à mi-hauteur Γ .

2) Dans le cas d'une distribution de champ hyperfin, les rapports d'intensité des raies (1,6), (2,5), (3,4) sont indépendants de H et valent 3, R , 1 ($0 \leq R \leq 4$). L'application d'un champ magnétique extérieur permet, dans certaines conditions, de se débarrasser de cette hypothèse [14].

3) L'influence des distributions de paramètres hyperfins autres que x est négligeable. En particulier, si $x = H$:

a) Le déplacement isomérique est indépendant de H ou varie linéairement avec H .

b) L'effet quadrupolaire Δ est nul.

L'hypothèse 3b peut être remplacé [11] par :

c) La distribution des angles θ et ψ est aléatoire et l'effet quadrupolaire Δ est égal à l'effet quadrupolaire moyen mesuré dans l'état paramagnétique.

Une telle hypothèse peut être importante pour les alliages métal de transition-métalloïde. En théorie, l'effet quadrupolaire est susceptible de varier à la température de transition magnétique [15]. Un tel effet est difficile à établir et n'a, à notre connaissance, pas été montré dans les composés semi-métalliques du fer. Une telle variation a été supposée dans les carbures Fe_3C et Fe_5C_2 [16] alors qu'elle s'avère inutile pour expliquer les résultats obtenus [17].

Le spectre théorique peut finalement être défini par le nombre de coups $C(v)$, pour la vitesse v :

$$C(v) = C_\infty - \int_0^\infty p(x) F(v, x) dx \quad (1)$$

où $p(x)$ est la densité de probabilité du paramètre hyperfin x pour une distribution continue ou $\sum_j p_j \delta(x - x_j)$ pour une distribution discrète. La distribution $p(x)$ peut être extraite du spectre expérimental par plusieurs méthodes :

a) En développant $p(x)$ sur un ensemble de fonctions

— trigonométriques [18, 19] :

$$p(x) = \sum_{n=1}^N a_n \cos \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi x}{x_m} \right] \quad (x \leq x_m)$$

N et x_m sont fixés et les a_n sont obtenus par la méthode des moindres carrés,

— binomiales [20] :

$$p(x) = \sum_{k=1}^Z C_2^k u^k (1-u)^{Z-k} \delta(x - x_0 - k \Delta x)$$

Z est fixé (~ 20); u , x_0 , Δx sont optimisés par la méthode des moindres carrés.

b) En remplaçant l'intégrale (1) par une somme [21, 22]. Selon la valeur du pas de l'histogramme ainsi défini, il faudra imposer des conditions supplémentaires sur $p(x)$ afin que le calcul des moindres carrés fournisse une solution acceptable :

- $p(x)$ est une fonction lisse [22],
- $p(x) \geq 0$ [11].

Une telle méthode peut être étendue au calcul de spectres d'alliages amorphes [ex. : Fe-Si] pour lesquels une fraction α des atomes de fer ne voit qu'une distribution d'effets quadrupolaires et la fraction $(1 - \alpha)$ qu'une distribution de champs hyperfins [23].

c) En donnant à $p(x)$ une forme mathématique choisie *a priori* [24], par exemple deux demi-gaussiennes accolées [13] :

$$p(x) = \begin{cases} \exp(- (x - x_0)^2 / 2 \Delta_1^2) & x > x_0 \\ \exp(- (x - x_0)^2 / 2 \Delta_2^2) & 0 \leq x \leq x_0 \end{cases}$$

Cette méthode a été critiquée car elle est dénuée de justification physique. Les méthodes de Window [18]

et de Hesse-Rübartsch [22], appliquées à des spectres simulés, conduisent à des résultats similaires. Les conclusions de Hesse et Rübartsch relatives aux erreurs commises dans le cas de distributions discrètes ou mixtes sont cependant erronées car ces auteurs ont comparé des densités de probabilité à des probabilités [11].

Le choix des hypothèses et des méthodes de calcul influe peu sur la détermination de paramètres tels que le champ hyperfin moyen, la largeur de la distribution de champ ou de la proportion d'atomes qui voient un champ hyperfin nul. Par contre, la forme détaillée de la distribution de champ et sa structure éventuelle peuvent dépendre fortement de ces hypothèses (Fig. 4). La figure 4 montre une structure nette dans le cas du calcul avec l'hypothèse $\Delta \neq 0$ et incertaine pour $\Delta = 0$. Les conclusions relatives à l'absence de structure [25] des distributions $p(H)$ dans les alliages métal de transition-métalloïde doivent donc être remises en question.

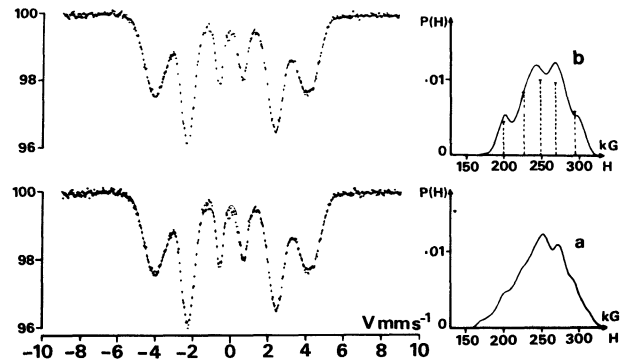


Fig. 4. — Calcul de la distribution de champ hyperfin dans un alliage $\text{Fe}_{79,5}\text{Si}_{1,5}\text{B}_{1,9}$ à la température ambiante : a) $\Delta = 0$, $\Gamma = 0,28$ mm/s; b) $\Delta = 0,58$ mm/s et forme de raie de la figure 3 avec $\eta = 1$ [11].

[Calculated hyperfine field distribution in $\text{Fe}_{79,5}\text{Si}_{1,5}\text{B}_{1,9}$ at room temperature : a) $\Delta = 0$, $\Gamma = 0.28$ mm/s; b) $\Delta = 0.58$ mm/s and line shape as in figure 3 with $\eta = 1$ [11].]

En conclusion, la spectrométrie Mössbauer peut apporter des résultats bien établis lorsque les paramètres à déterminer dépendent peu des hypothèses de calcul (apparition du magnétisme, structures magnétiques, variation thermique des champs hyperfins). Au contraire, l'étude de l'ordre chimique local, qui s'appuie sur une structure éventuelle de la distribution de champ hyperfin, exige un examen plus approfondi de ces hypothèses.

1.2 DISPARITION DU MAGNÉTISME. — L'addition d'un élément non magnétique à un métal de transition ferromagnétique provoque la décroissance du moment à saturation lorsque la concentration x de l'élément magnétique diminue. Ce moment devient nul pour une concentration critique x_c . L'analyse de la distribution de champ hyperfin permet de remonter à la distribution des moments magnétiques et donc d'apporter des informations sur les mécanismes responsables de la disparition du ferromagnétisme.

Dans le domaine de concentration qui entoure x_c , les spectres Mössbauer d'alliages cristallins (Fe-Al, Fe-Cr, Fe-V [26, 27]) ou amorphes ($x_c \simeq 0,4$ [28]) (Fe-Si, Fe-Ge, Fe-Sn, Fe-Y [1-4]) présentent des caractéristiques communes (Fig. 5) :

— Les distributions de champ hyperfin comportent deux zones : une zone, au voisinage de $H = 0$, correspond à des atomes de fer *non magnétiques*, comme le prouvent les spectres effectués sous champ appliqué [7]; l'autre zone correspond à des atomes de fer magnétiques.

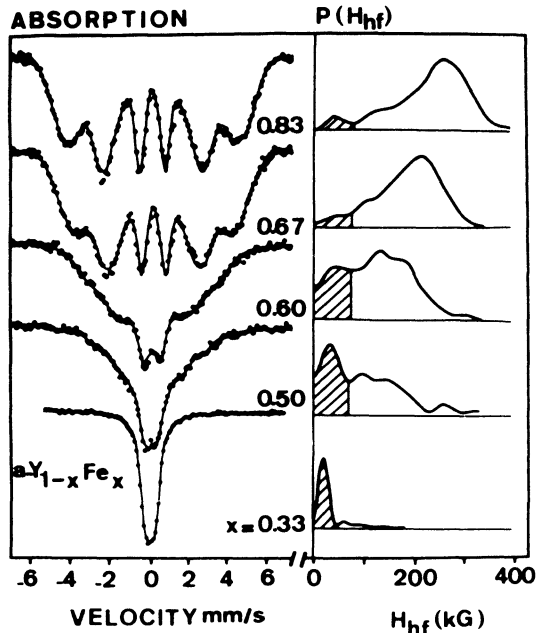


Fig. 5. — Spectres Mössbauer (^{57}Fe) dans les alliages amorphes $\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_x$ à 1,6 K. L'aire hachurée correspond aux atomes de fer non magnétiques [4, 7].

[^{57}Fe Mössbauer spectra in $\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_x$ amorphous alloys at 1,6 K. Hatched area corresponds to non magnetic iron atoms.]

— La fraction d'atomes magnétiques diminue quand x diminue et à x fixé quand T augmente [1, 3, 4] (Figs. 5 et 6).

— Le champ hyperfin moyen diminue quand x diminue (et à x fixé quand T augmente) par passage d'atomes de fer de l'état magnétique à l'état non magnétique et par diminution du champ hyperfin moyen vu par les atomes de fer magnétiques [1, 3] (Fig. 6). Dans les systèmes $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ et $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$, le champ hyperfin moyen prolonge celui des phases désordonnées.

L'étude des composés cristallins formés à partir des mêmes éléments permet de déduire la relation qui lie les champs hyperfins aux moments magnétiques des atomes de fer. Les spectres Mössbauer fournissent alors un moment moyen qui peut être comparé à celui déterminé par des mesures magnétiques. Ainsi pour $\text{Fe}_{0,55}\text{Ge}_{0,45}$ [2] $\mu_{\text{Mössbauer}} = 0,83 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ alors que le moment mesuré vaut $0,75 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ à 1,6 K. Le même calcul dans $\text{Fe}_{0,45}\text{Ge}_{0,55}$ conduit à supposer

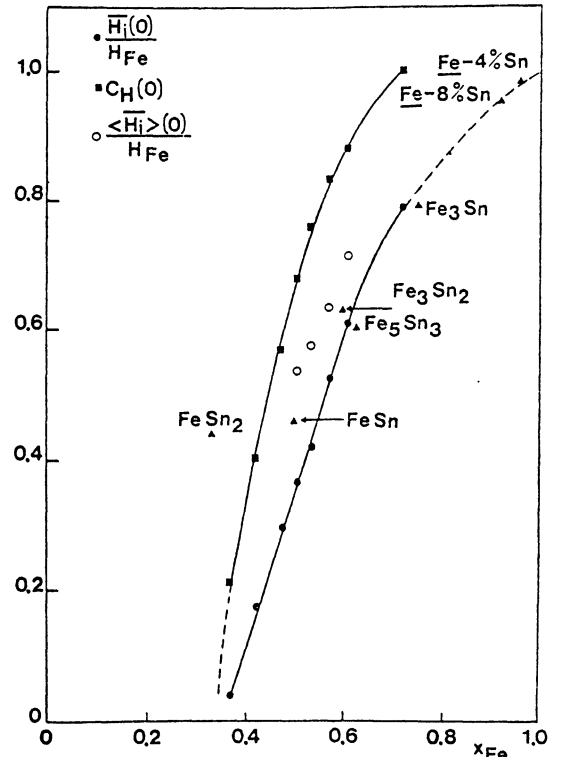


Fig. 6. — Valeurs réduites et extrapolées à 0 K du champ hyperfin moyen vu par les atomes de fer ($\overline{H}_i(0)/H_{\text{Fe}}$), du champ hyperfin moyen vu par les atomes magnétiques ($\langle \overline{H}_i \rangle(0)/H_{\text{Fe}}$) et de la fraction d'atomes magnétiques dans $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ [3].

[Mean hyperfine field on iron atoms and on magnetic iron atoms and reduced proportion of magnetic atoms in $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ amorphous alloys [3].]

l'existence d'un ordre aspéromagnétique [5] c'est-à-dire d'une distribution des directions des moments autour de la direction de l'aimantation moyenne.

Les composés cristallins permettent aussi d'établir une correspondance entre champ hyperfin et environnement d'un atome de fer. Cette correspondance permet alors de montrer qu'un atome de fer doit avoir au moins cinq atomes de fer proches voisins sur les ~ 12 premiers voisins dans $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ [3] pour porter un moment magnétique. Des conclusions similaires ont été tirées dans $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ et $\text{Fe}_x\text{Y}_{1-x}$ [1, 4]. La variation du moment, avec le nombre n d'atomes magnétiques premiers voisins, a été attribuée à l'hybridation entre les orbitales d du fer et sp du germanium dans Fe-Ge [2] ou 4d/5s dans Fe-Y [4]. Un environnement riche en atomes non magnétiques se traduit par une forte largeur des niveaux d et donc par un moment magnétique faible ou nul. Au-delà d'un nombre critique de voisins, le moment des atomes magnétiques est d'autant plus grand que n est grand.

En conclusion, la spectrométrie Mössbauer permet de montrer l'existence d'une distribution hétérogène des moments magnétiques dans les alliages amorphes comme dans les alliages cristallins. Confrontés à d'autres mesures physiques, ces résultats permettent

de proposer un modèle d'évolution au voisinage de x_c [1, 28].

1.3 STRUCTURES MAGNÉTIQUES. TEXTURE MAGNÉTIQUE. — Dans les alliages amorphes terre rare-métal de transition, les moments magnétiques sont gelés dans des directions aléatoires soit par une forte anisotropie locale soit par une distribution large de l'énergie d'échange [7, 29]. Une classification destinée à caractériser ces structures nouvelles a été introduite par Coey [29] (spéromagnétique, aspéromagnétique, spérilmagnétique).

Dans les alliages amorphes métal de transition-métalloïde, la structure magnétique est déterminée par l'énergie d'échange. Ainsi, les alliages du type (Fe, Co, Ni)-(P-B-C) ont une structure ferromagnétique colinéaire. Bien que l'anisotropie magnétique soit faible, il existe une direction d'aimantation facile qui dépend du mode de préparation, des contraintes internes de l'alliage, des traitements thermiques avec ou sans champ magnétique extérieur.

Dans l'hypothèse de l'absorbeur mince, le rapport des intensités des raies (2,5) à celles des raies (1,6) vaut :

$$I_2/I_1 = 4 \sin^2 \theta / 3(1 + \cos^2 \theta)$$

où θ est l'angle entre la direction du champ hyperfin et la direction de propagation des rayons γ . Les hypothèses sur la structure ou la texture magnétique peuvent être testées en suivant la variation de l'angle moyen $\bar{\theta}$ tiré du rapport I_2/I_1 quand on modifie l'angle entre l'échantillon et le faisceau de rayons γ . La structure spérilmagnétique (Fig. 7) de l'alliage

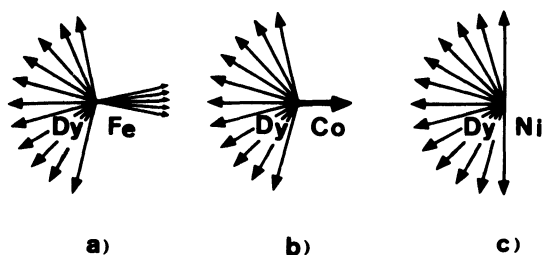


Fig. 7. — Représentation schématique des structures magnétiques dans les alliages amorphes DyT_3 : a), b) spéromagnétique ($T = Fe, Co$), c) aspéromagnétique ($T = Ni$) [7].

[Pictural representation of the magnetic structure in DyT_3 amorphous alloys : a), b) speromagnetism ($T = Fe, Co$), c) asperomagnetism ($T = Ni$) [7].]

amorphe $DyCo_3$ [30] a ainsi pu être déterminée. Le moment des atomes de ^{57}Fe introduits dans l'échantillon se couple fortement avec celui des atomes de cobalt. La valeur moyenne $\langle \sin^2 \theta \rangle = 0,98$ montre que les moments des atomes de cobalt se trouvent dans le plan de l'échantillon. L'évolution de $\langle \sin^2 \theta \rangle$ avec l'angle entre le faisceau γ et la direction d'un champ appliqué dans le plan de l'échantillon permet de déduire un arrangement ferromagnétique des

moments des atomes de cobalt [7, 30]. Une analyse semblable appliquée aux spectres de ^{161}Dy à 4,2 K montre qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des moments du dysprosium (Fig. 7).

L'évolution de $\bar{\theta}$ peut aussi être suivie en fonction d'une sollicitation extérieure (champ magnétique, contrainte). Dans les rubans de type Metglas, l'aimantation est proche du plan du ruban. L'utilisation de rayons γ linéairement polarisés montre que la direction d'aimantation fait, dans ce plan, un angle moyen $\sim 34^\circ$ avec la direction du ruban dans $Fe_{80}B_{20}$ [31]. La mesure du rapport I_2/I_1 permet aussi de suivre l'évolution de la direction d'aimantation d'un ruban :

— soumis à un champ magnétique perpendiculaire au ruban. Ainsi, dans $Fe_{80}B_{20}$ [32] tous les moments ne sont pas parallèles au champ appliqué même pour $H = 50$ kOe,

— soumis à une contrainte appliquée dans le plan du ruban. Un alignement presque parfait des moments dans la direction de la contrainte est observé dans $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [31],

— soumis aux contraintes qui proviennent de la différence de dilatation thermique de l'échantillon et des matériaux utilisés pour le fixer (ex. $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [32]),

— quand il est traité thermiquement (relaxation structurale). Dans $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ [34], l'aimantation tend à se placer perpendiculairement au plan du ruban que le recuit soit effectué avec ou sans champ appliqué. Une fraction de l'aimantation reste cependant parallèle au plan du ruban en raison de l'existence de forts champs démagnétisants. Dans le cas des Metglas, l'utilisation de la spectrométrie Mössbauer est un moyen facile à mettre en œuvre pour extraire la texture magnétique minimum [31] mais elle ne saurait remplacer les techniques d'observation directe des domaines magnétiques.

Signalons enfin que la variation de I_2/I_1 avec l'angle entre le faisceau γ et le plan de l'échantillon peut être mise à profit pour séparer les raies $\Delta m = 0$ du reste du spectre afin d'en faciliter l'analyse [20].

1.4 FLUCTUATIONS DE CHAMP HYPERFIN DANS LES ALLIAGES FERROMAGNÉTIQUES AMORPHES.

— Une même relation lie le champ hyperfin moyen au moment magnétique moyen dans les alliages amorphes et cristallins Fe-(P, B, C) ($\bar{H}/\mu \simeq 130$ kOe/ μ_B). Les distributions de champ hyperfin dans ces alliages résultent alors de distributions des moments magnétiques $\left(\Delta_H = \left[\int (H - \bar{H})^2 p(H) dH \right]^{1/2} \simeq 40$ kOe à basse température).

Quand la température augmente, l'aimantation à saturation et le champ hyperfin moyen \bar{H} décroissent plus vite dans les alliages amorphes que dans les métaux de transition 3d correspondants (Fig. 8). Ces deux faits, selon Tsuei et Lilienthal [35], s'expli-

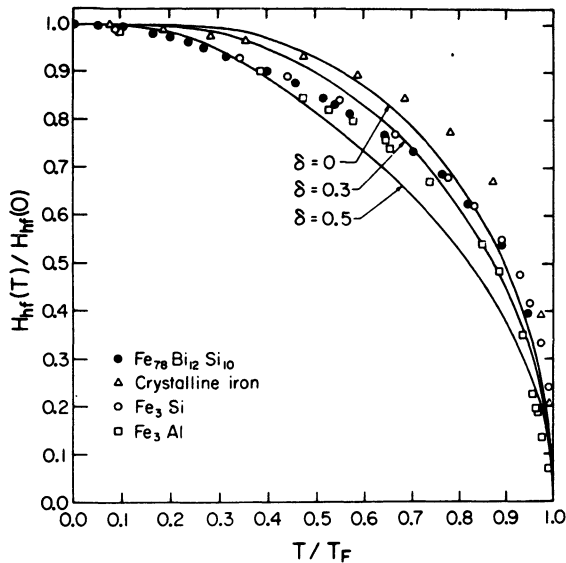


Fig. 8. — Champ hyperfin moyen dans l'alliage amorphe $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$, dans l'alliage cristallin Fe_3Si et dans αFe et aimantation de l'alliage cristallin Fe_3Al en fonction de la température réduite. Les courbes représentent l'aimantation calculée d'après le modèle de Handrich et Kobe pour différentes valeurs de la fluctuation d'échange δ [38].

[Temperature dependence of the hyperfine field in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ amorphous alloys, in Fe_3Si crystalline compound and in αFe along with magnetization in crystallized Fe_3Al . Continuous calculated curves are obtained from a Handrich and Kobe model with various values of the exchange fluctuation.]

quent par des interactions magnétiques à courte distance qui conduisent à une distribution de l'énergie d'échange J en raison du désordre structural de l'alliage. La fluctuation de l'échange, caractérisée par $\delta = \langle \Delta J^2 \rangle^{1/2} / \langle J \rangle$ conduit, dans une approximation de champ moyen [36], à un abaissement de l'aimantation réduite $\sigma(T)$ d'autant plus grand que δ est grand (Fig. 8).

Tsuei et Lilienthal [35] ont utilisé ce modèle dans $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ et ont tiré $\delta \sim 0,3$ de la variation thermique de l'aimantation alors qu'ils obtiennent $\Delta_H/\bar{H} = 0,36$ à la température ambiante. Le modèle théorique ne rend cependant pas bien compte de $\sigma(T)$ à basse température. De plus, l'utilisation d'une méthode de calcul de type c (4.1.1) donne une densité de probabilité notable pour $H = 0$, en contradiction avec les résultats des autres méthodes de calcul ou avec des expériences sous champ appliqué, et en conséquence une surestimation de Δ_H/\bar{H} . De telles fluctuations doivent aussi conduire à des courbes d'aimantation très différentes pour les environnements qui présentent un fort écart d'interaction d'échange et donc à une largeur Δ_H qui n'est pas une fonction monotone de la température [37, 38].

Au contraire, si les interactions magnétiques sont à longue portée, toutes les composantes de la distribution de champ hyperfin ou d'aimantation ont la même variation thermique, $H(T) = H(0)\sigma(T)$. La largeur de la distribution décroît alors quand la température augmente et Δ_H/\bar{H} est indépendant de T .

Schurer et Morrish [38] ont tout d'abord montré que la variation thermique de \bar{H} est semblable dans $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ amorphe ou dans Fe_3Si , Fe_3Al cristallins (Fig. 8). De plus, l'évolution des distributions de champ hyperfin dans $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, de la largeur des raies (1,6) dans $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ en fonction de la température, montre le rôle prépondérant des interactions magnétiques à grande distance ($\delta \sim 0$) dans la plupart des alliages amorphes métal de transition-métalloïde. Il est aussi intéressant de noter que la distribution de champ hyperfin est très étroite ($\Gamma \sim 0,4$ mm/s) dans du fer amorphe stabilisé par de l'argon [39].

Dans ces conditions, la largeur de la distribution de champ hyperfin est essentiellement liée au désordre de composition dans les alliages amorphes métal de transition-métalloïde (Fig. 2a) comme dans les alliages cristallins concentrés et la spectrométrie Mössbauer est susceptible de fournir des informations utiles sur la structure de ces alliages. Dans les borures, les carbures, les nitrures et les phosphures de fer, le champ hyperfin d'un atome de fer qui a n métalloïdes proches voisins est bien représenté par :

$$H(n) = H_0 - n \Delta H$$

ΔH croît de ~ 30 à ~ 73 kOe du bore à l'azote et vaut 28 kOe pour le phosphore [40]. Dans les alliages Fe-Si, la contribution des premiers voisins est prépondérante et $\Delta H = 26$ kOe. Dans les alliages métalliques amorphes Fe-P [40] et Fe-Si [41], ΔH vaut respectivement 28 et 26 kOe. Ces valeurs confirment l'influence du désordre de composition sur Δ_H .

La spectrométrie Mössbauer peut apporter une contribution essentielle à la compréhension des structures des alliages amorphes métal de transition-métalloïde car :

- ΔH est élevé et limité aux premiers voisins,
- des modèles structuraux même très différents montrent que la distribution de n est étroite pour les domaines de composition étudiés (0 à ~ 4) [42].

L'absence de structure des distributions de champ hyperfin dans ces alliages [43] résulte à la fois d'un manque de résolution des spectres et de l'hypothèse $\Delta = 0$ (Fig. 4, 4.1.1). Cette structure se manifeste au contraire par RMN dans le système $\text{Fe}_{79}\text{P}_{21-x}\text{B}_x$ [45, Raj *et al.*] ou dès que l'élargissement des raies Mössbauer est pris en compte [14, 44, 45].

Ainsi, son évolution entre $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ et $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ permet de montrer l'importance des environnements à deux et trois atomes de bore proches voisins et de suivre la proportion des atomes de fer à (0,1) et 4 atomes de bore proches voisins [45] (Fig. 9).

La détermination de l'ordre local dans les alliages amorphes métal de transition-métalloïde constitue une perspective importante de la spectrométrie Mössbauer. Outre les difficultés de leur mise en œuvre, ces études ne peuvent pas à elles seules permettre de proposer des modèles structuraux. Les résultats doivent être confrontés à ceux des techniques de diffraction et à ceux des modèles simulés sur ordinateur [42].

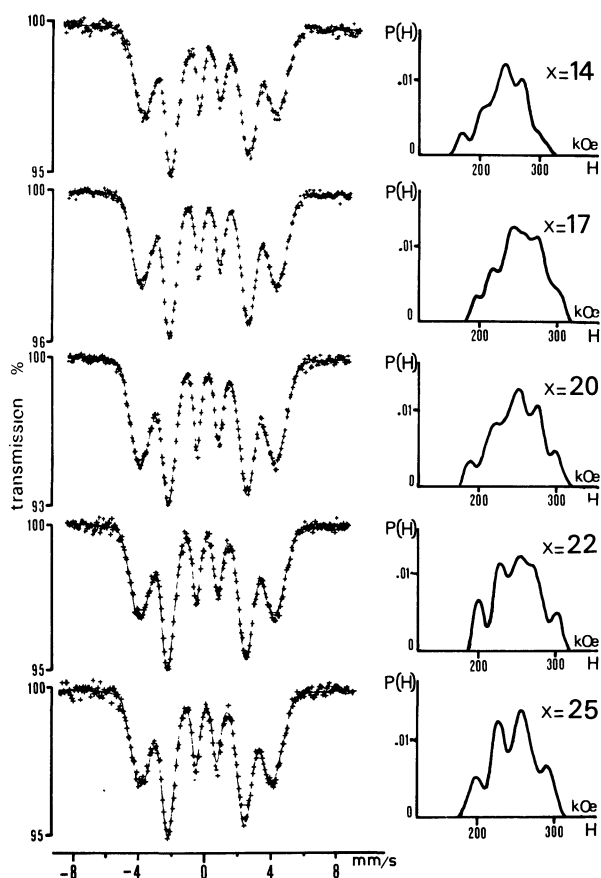


Fig. 9. — Evolution des distributions de champ hyperfin dans les alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($14 \leq x \leq 25$) à la température ambiante [45] (les spectres sont représentés avec un point expérimental sur deux).

[Composition dependence of the hyperfine field distribution in $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ amorphous alloys ($14 \leq x \leq 25$) at room temperature [45].]

1.5 CONCLUSION. — Comme nous l'avons montré, c'est l'investigation des propriétés magnétiques qui constitue l'apport principal de la spectrométrie Mössbauer pour la plupart des alliages métalliques amorphes. D'autres applications mériteraient d'être abordées : utilisation d'isotopes autres que ^{57}Fe (alliages métal de transition-terre rare ou Sn [3]), études des excitations magnétiques à basse température, étude de la cristallisation.

L'importance technologique des alliages de type Metglas justifie la mise en œuvre de techniques variées qui donnent, dans certains domaines, des résultats plus précis que ceux qui sont obtenus par spectrométrie Mössbauer (mesures magnétiques, texture magnétique). Par contre, comme le montre l'évolution de la littérature, cette spectrométrie peut fournir des informations structurales difficiles à obtenir par ailleurs.

En tout état de cause, les mesures physiques telles les mesures magnétiques, électriques, thermodynamiques et les techniques de diffraction restent essentielles pour une interprétation complète des expériences de spectrométrie Mössbauer.

2. Semi-conducteurs amorphes. — L'intérêt de la spectrométrie Mössbauer dans les semi-conducteurs amorphes tient à la sensibilité de l'effet quadrupolaire Δ à l'environnement du noyau résonnant. Cette sensibilité provient de la contribution du réseau au gradient de champ électrique et du réarrangement des électrons de valence, autres que s, qui est dû aux liaisons coupées [6].

Une information semblable peut être tirée du déplacement isomérique, à condition que le désordre structural provoque une modification de la configuration électronique de l'atome résonnant. Cependant, ce paramètre n'a apporté, selon Litterst et Kalvius [6] que peu de résultats significatifs.

La nécessité d'avoir un atome résonnant dont les environnements soient représentatifs des semi-conducteurs étudiés limite le nombre d'isotopes utilisables à ceux qui participent à leur formation : ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{127}I et ^{129}I [6]. Un grand nombre d'entre eux présentent des caractéristiques Mössbauer défavorables :

- le facteur f est faible même à basse température,
- la largeur minimum Γ obtenue expérimentalement est forte et en conséquence la résolution est faible. Ainsi, le tellure, qui est l'élément le plus intéressant du point de vue de la vitrification, donne $f = 0,28$ à 80 K et $\Gamma = 5,14$ mm/s alors que l'effet quadrupolaire dans le tellure cristallin vaut $\Delta = 7,5$ mm/s [47].

L'effet quadrupolaire qui contient l'essentiel de l'information sur la structure est en général peu distribué ($\sigma_{\Delta}/\bar{\Delta} = 20\%$) bien que sa valeur moyenne puisse être différente de celle mesurée dans l'état cristallin. Les résultats obtenus concernent surtout l'ordre à courte distance mais aussi les configurations électroniques des atomes résonnants (ex. Te amorphe, Se amorphe dopé par Te, verres du type V_2VI_3). Nous renvoyons le lecteur aux articles de revue [5, 6, 46] et décrivons simplement une application représentative.

Le tellure cristallise en longues chaînes hélicoïdales parallèles. Les liaisons sont covalentes dans une même chaîne et sont une combinaison de liaison de Van der Waals et métalliques entre chaînes. Malgré la faible résolution des spectres (Fig. 10), on constate qu'un film amorphe ($2 \mu\text{m}$) déposé depuis la vapeur présente un effet quadrupolaire Δ plus grand que celui du même film cristallisé. La fraction d'effet sans recul f est, par contre, environ 30 % plus faible dans l'état amorphe que dans l'état cristallisé [47].

L'effet quadrupolaire du tellure, dans le tellure ou dans les matrices cristallines isoélectroniques S, Se, varie comme une puissance moins trois de la longueur des liaisons covalentes [48].

L'augmentation de Δ dans le tellure amorphe s'interprète alors par une diminution des distances entre premiers voisins au passage du cristal à l'amorphe comme le montre la diffraction électronique. La diminution de f s'accorde avec l'augmentation de la

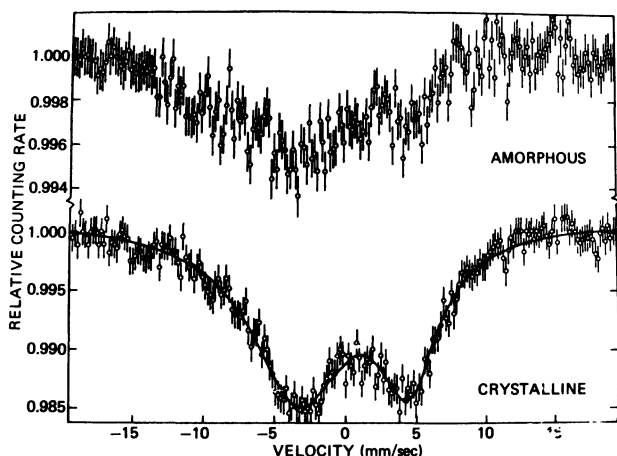


Fig. 10. — Spectre Mössbauer à 80 K (source et échantillon) d'un film de tellure d'épaisseur 2 μm amorphe et après cristallisation [47]. [Mössbauer spectra at 80 K of an amorphous tellurium film (2 μm thick) before and after crystallization.]

densité des phonons d'énergie inférieure à $12,4 \times 10^{-3}$ eV mise en évidence par spectrométrie Raman. Blum et Feldman [47] proposent alors une

structure en courtes chaînes spiralées, semblables à celles du tellure cristallin, mais qui seraient désordonnées et posséderaient des liaisons coupées à leurs extrémités.

Par diffusion Rayleigh élastique, Wagner *et al.* [49] ont montré qu'il existe un réarrangement structural du tellure amorphe à ~ 245 K avant la température de cristallisation (~ 300 K). A 245 K le déplacement quadratique moyen des atomes est comparable au déplacement typique mesuré au voisinage du point de fusion. Les chaînes se réarrangent et leurs longueurs croissent. A plus haute température, la cristallisation se produit par une coalescence progressive des chaînes les plus longues.

Enfin, les modifications de l'ordre local par passage du cristal à l'amorphe dans As_2Te_3 et $\text{As}_2\text{Te}_5\text{I}_2$ peuvent être corrélées aux modifications des propriétés semi-conductrices de ces composés [6].

Bien qu'ils soient plus difficiles à obtenir, les spectres Mössbauer des semi-conducteurs amorphes paraissent plus directement interprétables que ceux des alliages métalliques amorphes.

Bibliographie

- [1] MANGIN, P., Thèse d'Etat, Nancy (1977).
- [2] MASSENET, O., DAVER, H., NGUYEN, V. D., REBOUILLAT, J. P., *J. Phys. F* **9** (1979) 1687.
- [3] RODMACQ, B., Thèse de 3^e cycle, Nancy (1978).
- [4] CHAPPERT, J., ARRESE-BOGGIANO, R., COEY, J. M. D., *J. Mag. Mag. Mat.* **7** (1978) 175.
- [5] COEY, J. M. D., *J. Physique, Colloq.* **35** (1974) C6-89.
- [6] LITTERST, F. J., KALVIUS, G. M., Proceedings of the International Conference on Mössbauer Spectroscopy, Cracow, vol. 2 (1975) 189.
- [7] CHAPPERT, J., *J. Physique, Colloq.* **35** (1979) C2-107.
- [8] MASSENET, O., DAVER, H., *Solid State Commun.* **21** (1977) 37.
- [9] DUBOIS, J. M., LE CÄER, G., AMAMOU, A., (1979) à paraître.
- [10] CHIEN, C. L., *Hyp. Interact.* **4** (1978) 869.
- [11] LE CÄER, G., DUBOIS, J. M., *J. Phys. E* **12** (1979) 1083.
- [12] FATSEAS, G. A., *Phys. Rev. B* **8** **1** (1973) 43.
- [13] LOGAN, J., SUN E., *J. Non-cryst. Solids* **20** (1976) 285.
- [14] SCHURER, P. J., MORRISH, A. H., *Solid State Commun.* **28** (1978) 819.
- [15] PIECUCH, M., Thèse d'Etat, Nancy (1976).
- [16] MAKSIMOV, Y. V., SUZDALEV, I. P., ARENTS, R. A., *Sov. Phys. Solid State* **14** (1973) 2832.
- [17] LE CÄER, G., DUBOIS, J. M., HÄGGSTRÖM, L., ERICSSON, T., *Nucl. Instrum. and Methods* **157** (1978) 127.
- [18] WINDOW, B., *J. Phys. E* **4** (1971) 401.
- [19] RECHENBERG, H., BILLARD, L., CHAMBEROD, A., NATTA, M., *J. Phys. Chem. Solids Suppl.* **34** (1973) 1251.
- [20] VINCZE, I., *Solid. State Commun.* **25** (1978) 689.
- [21] VARRET, F., GERARD, A., IMBERT, P., *Phys. Status Solidi (B)* **43** (1971) 723.
- [22] HESSE, J., RÜBARTSCH, A., *J. Phys. E* **7** (1974) 526.
- [23] MANGIN, P., MARCHAL, G., PIECUCH, M., JANOT, C., *J. Phys. E* **9** (1976) 1101.
- [24] SHARON, T. E., TSUEI, C. C., *Solid State Commun.* **9** (1971) 1923, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 1047.
- [25] CHIEN, C. L., MUSSER, D., LUBORSKY, F. E., WALTER, J. L., *J. Physique Colloq.* **40** (1979) C2-129.
- [26] SHIGA, M., NAKAMURA, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **40** (1976) 1295; *Phys. Status Solidi (A)* **37** (1976) K 89; *J. Phys. F* **8** (1978) 177.
- [27] NEMANICH, R., KIMBALL, C. W., DUNLAP, B. D., ALDRED, A. T., *Phys. Rev. B* **16** (1977) 124.
- [28] MANGIN, P., PIECUCH, M., MARCHAL, G., JANOT, C., *J. Phys. F* **8** (1978) 2085.
- [29] COEY, J. M. D., *Nature* **246** (1973) 476; *Physics Bull.* (1976) 294; *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1646.
- [30] COEY, J. M. D., CHAPPERT, J., REBOUILLAT, J. P., WANG, T. S., *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 1061.
- [31] GONSER, U., GHAFARI, M., WAGNER, H. G., FISCHER, H., *J. Physique Colloq.* **40** (1979) C2-126.
- [32] WAGNER, H. G., GONSER, U., SCHERTZ, A., *Proceedings of the Third Conference on Rapidly quenched Metals, Institute of Physics* (1978) 333.
- [33] VAN DIEPEN, A. M., DEN BROEDER, F. J. A., *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 3165.
- [34] BROWN, D. K., NOWIK, I., PAUL, D. I., *Solid State Commun.* **24** (1977) 711.
- [35] TSUEI, C. C., LILIENTHAL, H., *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4899.
- [36] KOBE, S., HANDRICH, K., *Sov. Phys. Solid State* **13** (1971) 734.
- [37] BALOGH, J., VINCZE, I., *Solid State Commun.* **25** (1978) 695.
- [38] SCHURER, P. J., MORRISH, A. H., *Solid State Commun.* **30** (1979) 21.
- [39] LITTERST, F. J., OGRONNIK, A., KALVIUS, G. M., *Hyperfine Interactions*.
- [40] MAURER, M., CADEVILLE, M. C., SANCHEZ, J. P., *J. Phys. F* **9** (1979) 271.
- [41] MARCHAL, G., MANGIN, P., JANOT, C., *Solid State Commun.* **18** (1976) 739.
- [42] SADO, J. F., DIXMIER, J., GUINIER, A., *J. Non-cryst. Solids* **12** (1973) 46; SADO, Thèse d'Etat, Orsay (1976). VINCZE, I., BOUDREAUX, D. S., TEGZE, M., *Phys. Rev. B* (1979) à paraître.
- [43] CHIEN, C. L., *Phys. Rev. B* **18** (1978) 1003.
- [44] RAJ, K., AMAMOU, A., DURAND, J., BUDNICK, J. I., HASEGAWA, R., *Amorphous Magnetism II, Plenum*, New York (1977) 221; GONSER, U., GHAFARI, M., WAGNER, H. G., *J. Mag. Mag. Mat.* **8** (1978) 175; AMAMOU, A., *Phys. Status Solidi (A)* **54** (1979) 565.
- [45] DUBOIS, J. M., LE CÄER, G., AMAMOU, A., HEROLD, U., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C1-247.
- [46] TANEJA, S. P., KIMBALL, C. W., SHAFFER, J. C., *Mössbauer Effect Methodology* (Ed. Gruverman) **8** (1973) 41.
- [47] BLUM, N. A., FELDMAN, C., *Solid State Commun.* **15** (1974) 965.
- [48] BOOLCHAND, P., HENNEBERGER, T., OBERSCHMIDT, J., *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 1292.
- [49] WAGNER, F. M., LITTERST, F. J., KALVIUS, G. M., *J. Physique Colloq.* **40** (1979) C2-140.