



**HAL**  
open science

## Spectroscopie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ et $^{119}\text{Sn}$ par détection des électrons de conversion et auger application à des études de surface

J.P. Schunck, J.M. Friedt, Y. Llabador

### ► To cite this version:

J.P. Schunck, J.M. Friedt, Y. Llabador. Spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  par détection des électrons de conversion et auger application à des études de surface. *Revue de Physique Appliquée*, 1975, 10 (3), pp.121-126. 10.1051/rphysap:01975001003012100 . jpa-00243890

**HAL Id: jpa-00243890**

**<https://hal.science/jpa-00243890>**

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.

Classification  
*Physics Abstracts*  
0.695 — 7.880 — 8.680

## SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE $^{57}\text{Fe}$ ET $^{119}\text{Sn}$ PAR DÉTECTION DES ÉLECTRONS DE CONVERSION ET AUGER APPLICATION A DES ÉTUDES DE SURFACE

J. P. SCHUNCK, J. M. FRIEDT et Y. LLABADOR

Laboratoire de Chimie Nucléaire  
Centre de Recherches Nucléaires (\*), B. P. 20, 67037 Strasbourg Cedex, France

(Reçu le 11 décembre 1974, accepté le 20 janvier 1975)

**Résumé.** — Nous avons construit un appareil permettant le relevé de spectres Mössbauer en fonction de l'énergie des électrons de conversion et Auger. L'intérêt de la technique développée dans ce travail est lié au faible parcours des électrons dans les solides, ce qui permet de limiter l'analyse par spectroscopie Mössbauer à une couche superficielle mince de l'échantillon (0,3  $\mu$  pour le  $^{57}\text{Fe}$  et 3  $\mu$  pour  $^{119}\text{Sn}$ ). Les électrons sont monocinétiques à l'émission et leur perte d'énergie est fonction de l'épaisseur de matière traversée. La sélection en énergie des électrons à l'aide d'un spectromètre  $\beta$  permet donc une analyse sélective de couches de profondeur et d'épaisseur déterminées. Quelques exemples d'application sur des échantillons de fer et d'étain sont décrits.

**Abstract.** — We have built a system which allows the measurement of Mössbauer spectra as a function of the energy of conversion and Auger electrons. The interest of the technique developed in this work arises from the low range of the electrons in a solid so that Mössbauer spectroscopy deals only with a thin superficial layer of the sample (0.3  $\mu$  for  $^{57}\text{Fe}$  and 3  $\mu$  for  $^{119}\text{Sn}$ ). Monochromatic electrons are emitted and the loss of their energy is related to the depth of material they come from. Selecting the electrons in terms of their energy with the use of a  $\beta$  spectrometer thus allows an analysis of layers of known thickness and depth. Some examples of application on iron and tin samples are described.

**Introduction.** — La spectroscopie Mössbauer s'est révélée être une excellente technique d'analyse non destructive et d'identification de phases [1]. La majeure partie des applications a utilisé les résonances de 14,4 keV et 23,8 keV de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  en raison des caractéristiques favorables de ces deux noyaux [2]. Les éléments fer et étain présentent de plus un grand intérêt technologique. Il nous a paru intéressant d'étendre les possibilités analytiques de la spectroscopie Mössbauer à l'analyse des couches minces superficielles.

Le principe de la méthode consiste à détecter pour le relevé des spectres non plus la variation du flux de photons  $\gamma$  transmis à travers un absorbant mais celle du nombre d'électrons de conversion ou Auger provenant de la désexcitation par conversion interne ( $\alpha = 9$  et 5 pour  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  respectivement) du niveau Mössbauer des atomes de l'absorbant. L'analyse, effectuée en géométrie de rétrodiffusion, est alors limitée à une couche superficielle d'épaisseur fixée, déterminée par le parcours maximal des particules dans le matériau étudié.

La détection en géométrie de rétrodiffusion des

rayonnements X ou  $\gamma$  a été exploitée dans divers travaux récents [3, 4]. Dans le cas du rayonnement X de 6 keV du fer, l'épaisseur de la couche analysée est de l'ordre de 4  $\mu$ . Pour les photons de 14,4 keV et 23,8 keV de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$ , les épaisseurs atteintes sont respectivement de 20  $\mu$  et 80  $\mu$ .

L'intérêt des mesures de spectroscopie Mössbauer réalisées à l'aide des électrons de conversion provient du parcours inférieur de ces particules de faible énergie dans un solide ; seuls les atomes situés au voisinage immédiat de la surface (dans des couches d'épaisseurs maximales de 0,35  $\mu$  pour le fer et 3  $\mu$  pour l'étain) sont ainsi analysés. Une étude intégrale des couches situées dans ces épaisseurs est réalisée en détectant l'ensemble des électrons rétrodiffusés, par exemple à l'aide d'un compteur proportionnel contenant l'échantillon à analyser [4]. Une autre technique consiste à n'utiliser en spectroscopie Mössbauer qu'une partie bien définie du spectre énergétique des électrons émergeant à la surface de l'échantillon [5]. Les électrons monocinétiques émis sont en effet ralentis durant leur cheminement jusqu'à la surface. Connaissant la relation entre le parcours et la perte d'énergie, on peut analyser des couches successives d'épaisseur et de profondeur bien déterminées.

(\*) Associé à l'Université Louis-Pasteur.

Le nombre d'électrons réémis par l'absorbant est de plus très supérieur à celui des photons X ou  $\gamma$ . Les énergies et les intensités des rayonnements et particules émis lors de la désexcitation de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

*Nature, énergie et intensité relative des rayonnements et particules secondaires émis lors de la désexcitation des niveaux de 14,4 et 23,8 keV de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  respectivement*

Rayonnement	Energie (keV)	Nombre (pour 100 photons $\gamma$ absorbés)
Photons $\gamma$	14,4	10
Photons X	6,3	27
$^{57}\text{Fe}$ Electrons Auger $E_{K-L-L}$	5,5	63
Electrons Auger $E_{L-M-M}$	0,53	—
Electrons de conversion $E_K$	7,3	90
Photons $\gamma$	23,8	17
Photons X	3,6	9
$^{119}\text{Sn}$ Electrons de conversion $E_L$	19,6	83
Electrons Auger $E_{L-M-M}$	2,8	74

**1. Principe de l'appareil.** — Les premières expériences d'analyse en énergie des électrons émis par des sources de  $^{57}\text{Co}$  et  $^{119m}\text{Sn}$  ont été réalisées à l'aide d'un détecteur à barrière de surface Si-Au, à préamplificateur refroidi.

Cependant, la perte d'énergie importante dans la fenêtre propre de la diode ne permettait que la détection d'électrons d'énergie supérieure à 8 keV ; ceci exclut la spectroscopie du fer puisque l'énergie maximale des électrons de conversion est de 7,3 keV (tableau I).

Nous avons utilisé pour cette raison un spectromètre  $\beta$  électromagnétique de type solénoïde long à champ uniforme, associé à un spectromètre Mössbauer monté dans la même enceinte sous vide. Un appareil de ce type a déjà été employé par Bonchev *et al.* [5] ; le détecteur utilisé par ces auteurs (scintillateur plastique) ne permettait cependant pas l'analyse d'électrons d'énergie inférieure à 10 keV (et ne se prêtait donc pas à la spectroscopie du fer).

L'originalité de l'appareil construit au laboratoire provient du fait que la détection est réalisée à l'aide d'un multiplicateur d'électrons <sup>(1)</sup> sans fenêtre placé à l'intérieur d'un tube de  $\mu$  métal afin d'éviter les perturbations dues au champ magnétique. Le multiplicateur d'électrons fonctionne ainsi de façon satisfaisante jusqu'à une valeur de 150 G du champ à l'intérieur du spectromètre. Des électrons d'énergie comprise entre 100 eV et 300 keV peuvent être détectés. Un dispositif approprié permet de maintenir le détecteur sous vide lors de la remise à l'air de l'appareil.

Le schéma de l'ensemble de l'appareil est représenté sur la figure 1.

(1) EMI type 9643/2 B fonctionnant à température ambiante. Le bruit de fond, en l'absence de source dans l'enceinte est d'environ 15 coups/min. pour un gain de  $10^6$ .

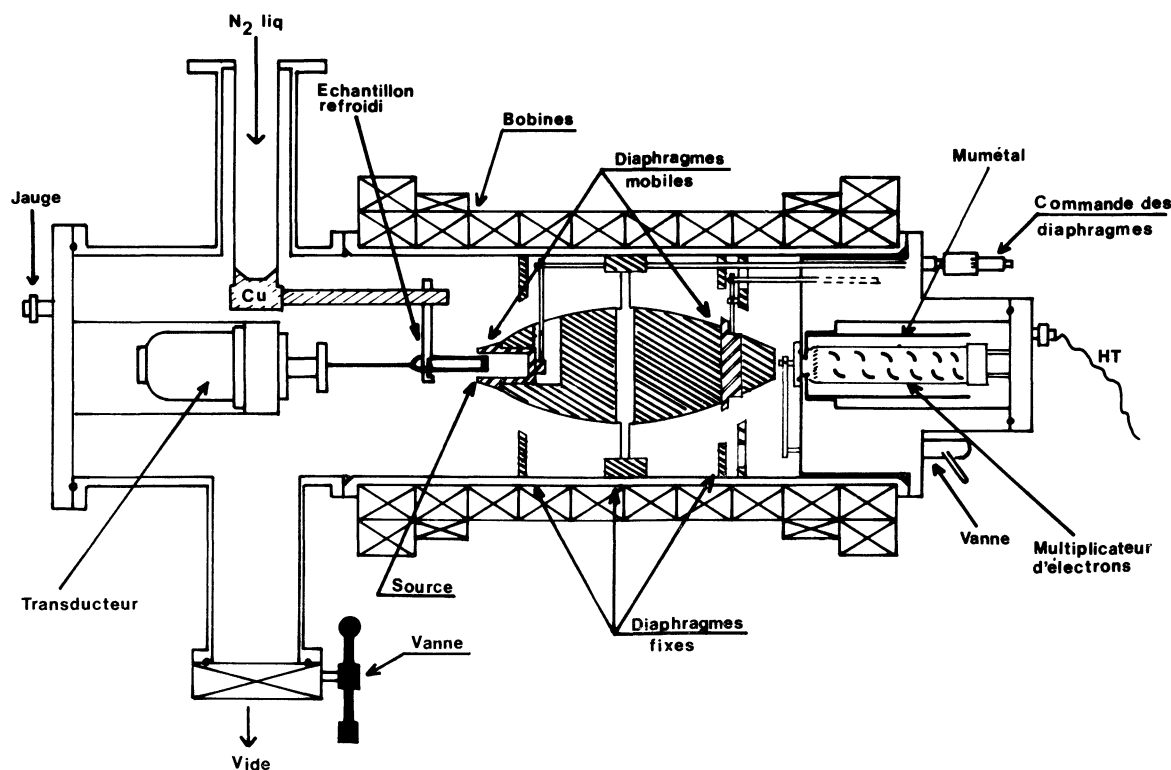


FIG. 1. — Ensemble du montage expérimental.

Le champ magnétique obtenu au moyen d'un assemblage de bobines est uniforme à partir de 5 cm des extrémités du spectromètre  $\beta$ . Les conditions géométriques adoptées permettent la focalisation d'électrons de 19,6 keV pour un champ de 100 G.

La résolution du spectromètre peut être modifiée à l'aide de diaphragmes mobiles délimitant les trajectoires électroniques et réglables de l'extérieur. Elle a été déterminée au moyen des spectres des électrons de conversion et Auger de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$ . L'asymétrie dans la distribution énergétique (Fig. 2 et 3) provient de la perte d'énergie des électrons dans la source d'épaisseur finie.

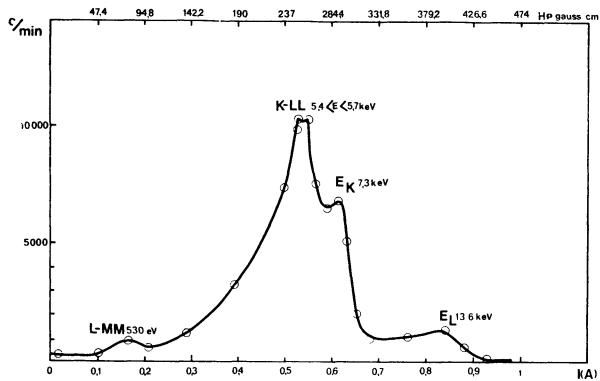


FIG. 2. — Spectre en énergie des électrons de conversion et Auger de  $^{57}\text{Co}$  mesuré à l'aide du spectromètre  $\beta$ .

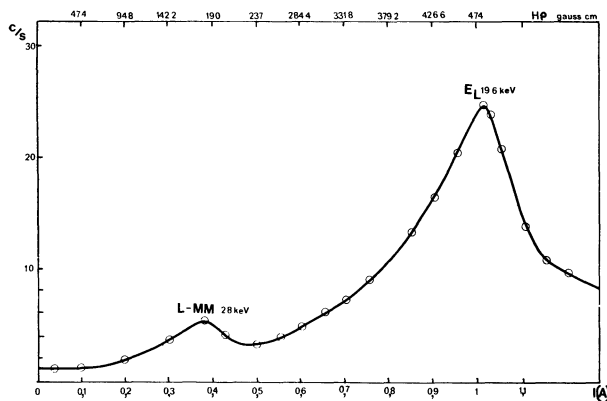


FIG. 3. — Spectre en énergie des électrons de conversion et Auger de  $^{119m}\text{Sn}$  mesuré à l'aide du spectromètre  $\beta$ .

Le transducteur de vitesse du spectromètre ne peut être placé dans le champ magnétique ; un support approprié permet de disposer la source entre l'échantillon et le détecteur (Fig. 1), un écran de plomb évitant la transmission directe du rayonnement vers le multiplicateur. L'absorbant est monté sur un doigt de cuivre pouvant être refroidi à la température de l'azote liquide. La pression résiduelle dans l'ensemble de l'appareillage est de l'ordre de  $10^{-6}$  torr.

Le relevé de spectres Mössbauer nécessite le choix d'un compromis entre la résolution et la transmission. En pratique, nous avons généralement utilisé une résolution d'environ 5 % correspondant à une transmission de 6 %, l'angle moyen des trajectoires avec l'axe du spectromètre étant de  $30^\circ$ .

**2. Estimation des épaisseurs analysées.** — L'exploitation de la technique requiert la connaissance de la perte d'énergie des électrons en fonction de l'épaisseur de matière traversée. Un grand nombre de travaux ont été consacrés à ce sujet. L'estimation de l'épaisseur de matière traversée en fonction de l'énergie est généralement effectuée à l'aide de la relation de Bethe [6], soit en utilisant des modèles d'absorption exponentielle ou des théories de diffusion d'électrons, soit à partir de techniques de convolution-déconvolution de spectres [7].

Cependant, aucune théorie satisfaisante ne s'applique à des électrons d'énergie égale à quelques dizaines de keV.

Les courbes de perte d'énergie utilisées dans le présent travail (Fig. 4 et 5) ont été calculées à partir des relations empiriques établies par Katz et Penfold ou par Feldman [8, 9].

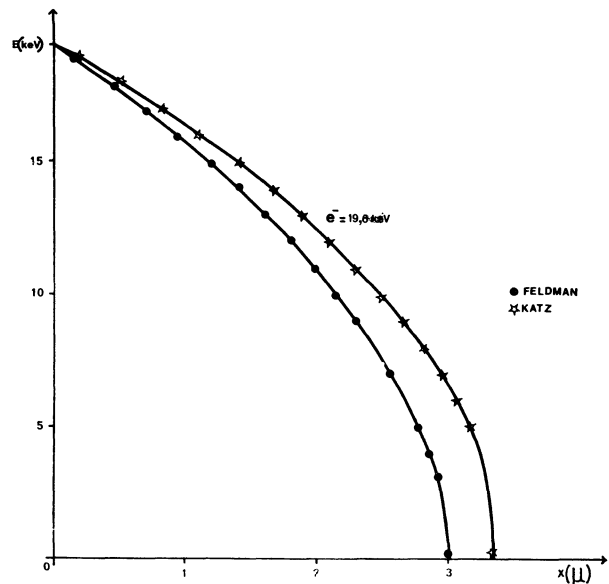


FIG. 4. — Energie résiduelle d'électrons de 19,6 keV en fonction de l'épaisseur d'étain traversée.

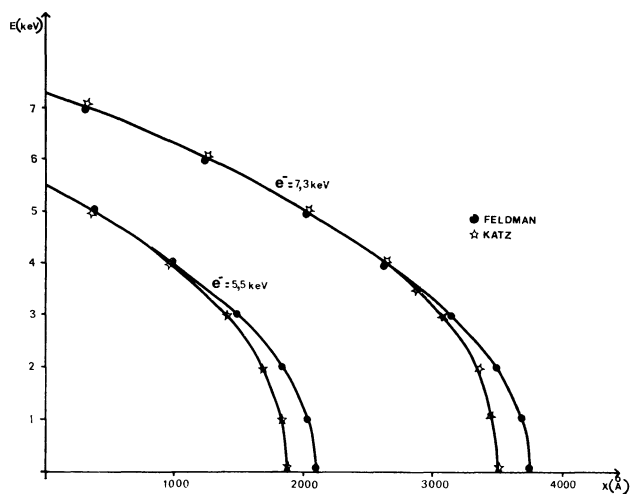


FIG. 5. — Energie résiduelle d'électrons de 7,3 et 5,5 keV en fonction de l'épaisseur de fer traversée.

Afin de vérifier expérimentalement la validité de ces relations, des échantillons de  $\gamma$ -FeOOH d'épaisseurs connues comprises entre 50 et 900 Å ont été analysés. Ces échantillons sont obtenus par dépôt électrolytique sur des électrodes de platine.

Dans un spectre Mössbauer mesuré en diffusion, le facteur d'effet  $\varepsilon$  est défini par la relation :

$$\varepsilon = \frac{N_S - N_B}{N_B}$$

où  $N_S$  et  $N_B$  représentent respectivement le nombre moyen de coups par canal au sommet du pic et sur la ligne de base.

La variation de  $\varepsilon$  en fonction de l'épaisseur de l'échantillon de  $\gamma$ -FeOOH pour une valeur du champ magnétique correspondant à des électrons de 7,3 keV et une résolution de l'appareil de 5 % est représentée sur la figure 6. Ce facteur croît d'abord linéairement en

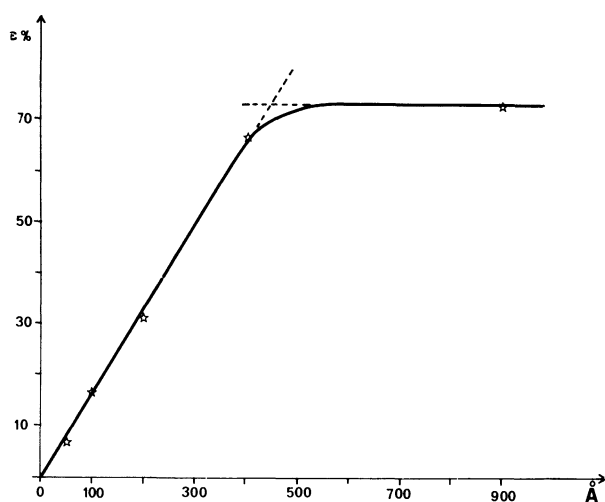


FIG. 6. — Variation du pourcentage d'effet  $\varepsilon$  en fonction de l'épaisseur du film de  $\gamma$ -FeOOH (enrichi à 25 % en  $^{57}\text{Fe}$ ) pour  $H_p = 289$  G.cm.

fonction de l'épaisseur analysée puis atteint une valeur de saturation correspondant à la détection de tous les électrons dont l'énergie est comprise entre 7,3 et 6,9 keV. La profondeur de la couche analysée est de 450 Å. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue d'après les courbes empiriques (Fig. 5) (390 Å), la différence observée étant attribuée aux inégalités d'épaisseur du dépôt et à la dimension finie des absorbants provoquant une légère détérioration de la résolution du spectromètre  $\beta$ .

On conclut que les relations empiriques s'appliquent de façon satisfaisante pour les électrons provenant du voisinage immédiat de la surface.

Des électrons provenant d'une plus grande profondeur présentent un spectre énergétique élargi si bien que l'incertitude sur l'épaisseur de la couche analysée croît. Dans le cas de  $^{57}\text{Fe}$  une imprécision supplé-

mentaire apparaît du fait que les électrons de conversion et les électrons Auger (tableau I) sont d'énergies voisines. A titre d'exemple, la sélection d'électrons d'énergie égale à 5,5 keV correspond à l'analyse soit d'électrons Auger provenant du voisinage immédiat de la surface soit d'électrons de conversion provenant d'une profondeur de 2 000 Å. L'ordre de succession de couches chimiquement différentes peut donc être mis en évidence mais la détermination précise de l'épaisseur ne peut être faite qu'empiriquement, à l'aide d'un étalonnage effectué avec des produits purs.

**3. Exemples d'applications.** — De nombreuses études portant sur la corrosion, la passivation de métaux, l'analyse de dépôts électrolytiques ou le contrôle de l'épaisseur de couches minces nécessitent la détermination de l'état chimique des différents composés présents à la surface de l'échantillon. La spectroscopie Mössbauer apporte dans un certain nombre de cas une solution satisfaisante à ces problèmes. Les quelques analyses présentées démontrent les possibilités d'application de l'appareil dans ce domaine.

**3.1 CAS DU FER.** — Les expériences sont effectuées avec une source de 25 mCi de  $^{57}\text{Co}$  dans une matrice de cuivre. Bien que l'utilisation de fer naturel soit possible, nous avons employé le plus souvent des échantillons enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  afin de diminuer la durée des expériences.

La figure 7 représente les spectres d'une feuille de fer exposée à l'humidité de l'air durant 48 h. Ces spectres, obtenus pour différentes valeurs du champ magnétique correspondent à des couches situées respectivement en surface et à des profondeurs de 2 000 et 3 000 Å. Les trois mesures font apparaître la présence simultanée de fer métallique et de  $\gamma$ -FeOOH. La variation relative des aires des spectres de Fe métallique et  $\gamma$ -FeOOH montre la diminution de la proportion de ce dernier en profondeur. On en conclut que :

- l'attaque du fer par l'humidité de l'air conduit à la formation d'un seul composé :  $\gamma$ -FeOOH ;
- l'attaque n'est pas uniforme ;
- en 48 h, l'épaisseur de la couche de  $\gamma$ -FeOOH atteint localement 3 000 Å.

La figure 8 représente l'analyse d'une couche superficielle d'environ 400 Å d'un échantillon de fer phosphaté par immersion dans une solution d'acide phosphorique 0,1 M pendant 20 s. Le spectre révèle la présence simultanée de fer métallique et d'une faible proportion de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , 8  $\text{H}_2\text{O}$ .

**3.2 CAS DE Sn.** — Tous les résultats présentés ont été obtenus à l'aide d'échantillons d'étain naturel et d'une source de 25 mCi de  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  sous forme de  $\text{BaSnO}_3$ .

Les produits de réaction du fluor sur l'étain ont été étudiés en relevant les spectres d'une feuille d'étain soumise à l'action d'un flux d'azote contenant des

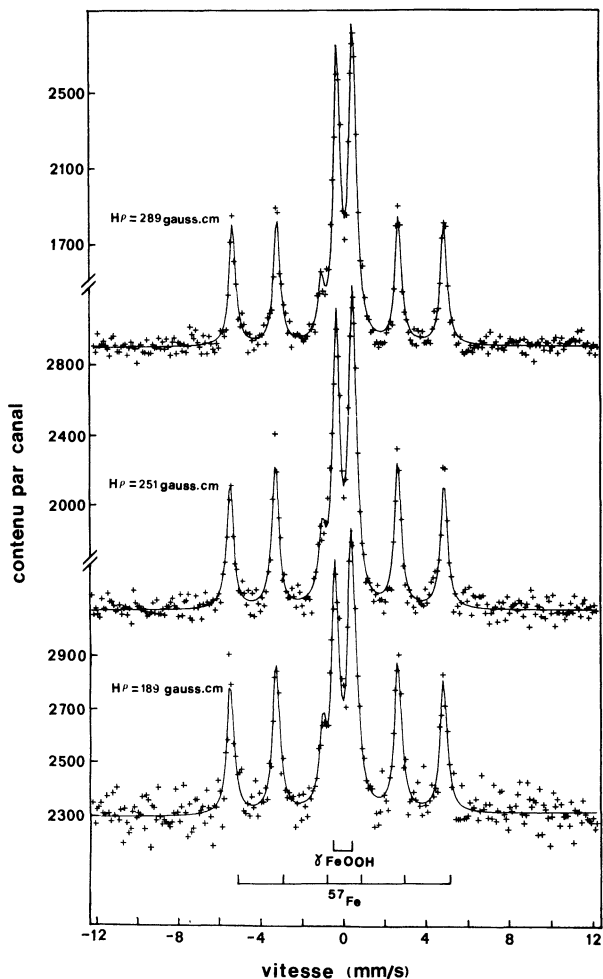


FIG. 7. — Spectres d'un échantillon de fer (enrichi à 80 % en  $^{57}\text{Fe}$ ) oxydé à l'air ambiant obtenus à diverses profondeurs.

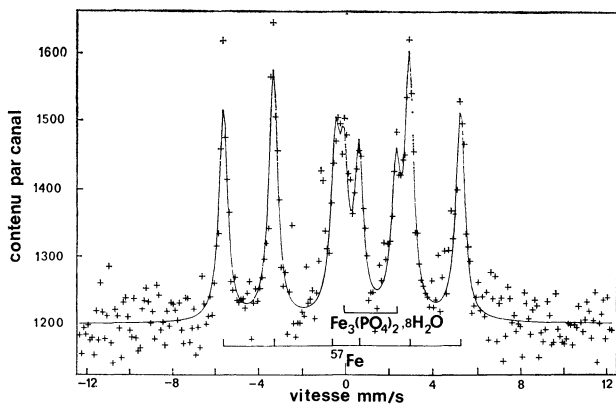


FIG. 8. — Spectre de la surface d'un échantillon de fer (enrichi à 80 % en  $^{57}\text{Fe}$ ) attaqué par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $H_p = 289 \text{ G.cm}$ ).

traces de fluor. L'analyse a porté sur des couches situées en surface et à des profondeurs de 1, 1,7 et 2,3  $\mu$  (Fig. 9).

Une couche de 680 Å de  $\text{SnF}_2$  est observée à la surface de l'échantillon (cette épaisseur est calculée à

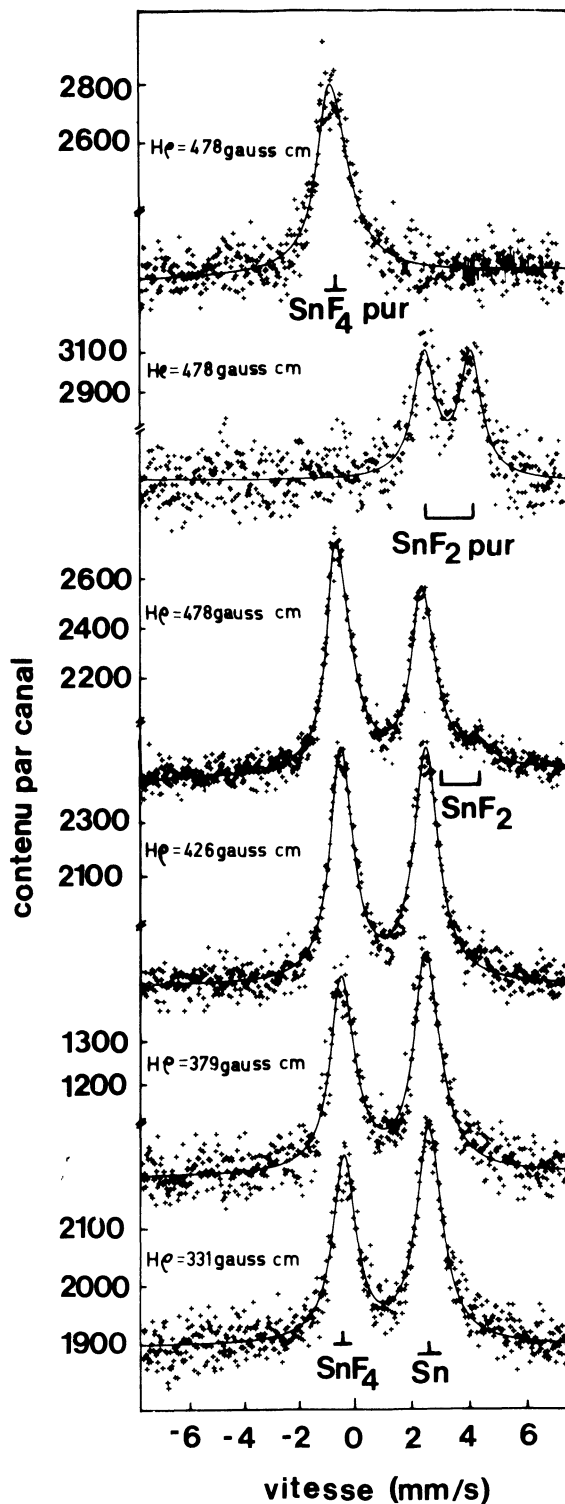


FIG. 9. — Spectres d'un échantillon d'étain naturel attaqué par du fluor obtenus à diverses profondeurs. Les courbes supérieures représentent les spectres des fluorures  $\text{SnF}_4$  et  $\text{SnF}_2$  purs.

partir d'un étalonnage réalisé à l'aide de  $\text{SnF}_2$  pur). L'analyse de la couche superficielle révèle de plus la présence de  $\text{SnF}_4$  et d'étain métallique.

Les spectres des couches plus profondes correspondent à un mélange de  $\text{SnF}_4$  et de Sn métal, la propor-

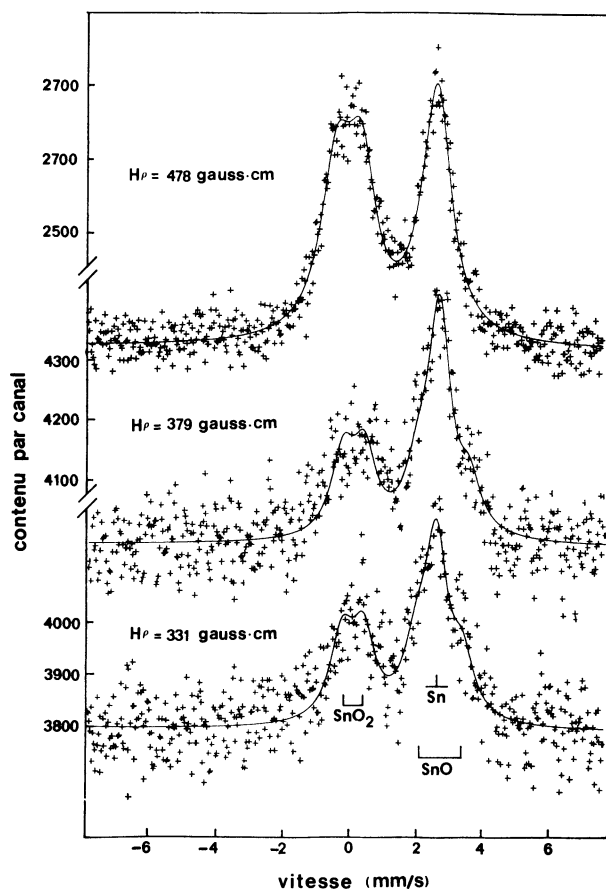


FIG. 10. — Spectres d'un échantillon d'étain naturel oxydé anodiquement dans NaOH 0,1 M obtenus à diverses profondeurs.

tion de ce dernier augmentant en profondeur. L'observation d'étain métallique dans toutes les mesures provient du fait que l'attaque n'est pas uniforme mais procède par *piqûres*. La présence de  $\text{SnF}_2$  en surface uniquement est liée à l'inhomogénéité du dépôt :  $\text{SnF}_2$  ne se forme que transitoirement à la surface du métal et s'oxyde très rapidement en  $\text{SnF}_4$  en présence du fluor.

La figure 10 représente les spectres d'une électrode d'étain oxydée anodiquement dans une solution de soude 0,1 M.  $\text{SnO}_2$  est observé à la surface de l'échantillon alors que  $\text{SnO}$  apparaît à partir d'une profondeur de 1,7  $\mu$ . Le spectre de  $\text{Sn}$  métal présent dans tous les cas reflète les défauts d'homogénéité du dépôt d'oxyde.

**4. Conclusion.** — Le présent travail démontre la possibilité de l'extension de la spectroscopie Mössbauer à l'étude de couches minces superficielles de fer et d'étain en relevant les spectres à l'aide des électrons de conversion et Auger. La technique permet de réaliser une analyse non destructive des surfaces et ceci indépendamment de la nature et de l'épaisseur du support. De plus, l'épaisseur et l'ordre de succession des couches ainsi que l'inhomogénéité de la surface peuvent être déterminés.

La limite inférieure de l'épaisseur de matériau susceptible d'être étudiée est de l'ordre de 10 Å dans le cas du fer. Nous avons pu relever le spectre d'un dépôt de 10 Å de  $\gamma\text{-FeOOH}$  (enrichi en  $^{57}\text{Fe}$ ) déposé sur un support de platine. La limite pratique de détection est sensiblement supérieure dans le cas de l'étain.

#### Bibliographie

- [1] JOYE, D. D., AXTMAN, R. C., *Anal. Chem.* **40** (1968) 876 ; MEISEL, W., *Werkst. Korros.* **21** (1970) 249 ; MUIR, A. H. Jr, *Mössbauer Effect Methodology*, Vol. 4 p. 75.
- [2] GREENWOOD, N. N., GIBB, T. C., *Mössbauer Spectroscopy* (Chapman and Hall Ltd, London) 1971.
- [3] TERRELL, J. H. et SPIJKERMAN, J. J., *Appl. Phys. Lett.* **13** (1970) 11.
- [4] SWANSON, K. R. et SPIJKERMAN, J. J., *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 3155.
- [5] BONCHEV, Z. W., JORDANOV, A. et MINKOVA, A., *Nucl. Instrum. Methods* **70** (1969) 30.
- [6] BETHE, H. A., *Handb. Phys.* **24** (1933) 491.
- [7] BÄVERSTAN, U., EKDAHL, T., BOHN, Ch., RINGSTRÖN, B., SREGANSSON, V. et LILJEQUIST, D., *Nucl. Instrum. Methods* **115** (1974) 373.
- [8] KATZ, L. et PENFOLD, A. J., *Rev. Mod. Phys.* **24** (1952) 28.
- [9] FELDMAN, C., *Phys. Rev.* **117** (1960) 455.