

LE DOSAGE DES ÉLÉMENTS LÉGERS PAR LE MICROANALYSEUR A SONDE ÉLECTRONIQUE

par

R. CASTAING (Université de Paris)
Collaborateur extérieur à l'O. N. É. R. A.

et

J. DESCAMPS
Ingénieur de Recherches à l'O. N. É. R. A.

SOMMAIRE

La méthode d'analyse ponctuelle par émission X, ses caractéristiques fondamentales et ses possibilités ont été étudiées dans des publications antérieures (1) — (2). On pourra trouver dans ces publications une description détaillée de l'appareil original, conçu et mis au point à l'O. N. É. R. A.

Des études ultérieures ont permis de mieux connaître les bases physiques de la méthode et les conditions expérimentales de son utilisation. (3).

Deux analyseurs d'un type évolué ont été construits à l'O.N.E.R.A.; l'un, exposé en juin 1955 à la Société Française de Physique est en service continu à l'I.R.S.I.D. depuis octobre 1955.

Le second est demeuré à l'O.N.E.R.A.; il y a permis, outre un grand nombre d'analyses courantes, la mise au point de certaines améliorations.

Un bref rappel des principes de l'analyse ponctuelle par émission, est suivi de la description des perfectionnements apportés tant à la méthode (extension aux éléments légers) qu'à l'appareillage lui-même.

Quelques exemples viendront illustrer les divers domaines d'application de la méthode.

* *

émission directe, où le rayonnement X de l'échantillon est excité par un bombardement électronique.

La spectrographie X par émission directe a connu, dès ses débuts, de très importants succès; elle a permis notamment la découverte d'éléments nouveaux: citons à ce sujet la découverte du hafnium en 1923 par COSTER et VON HEVESY, celle du masurium en 1925 par NODDACK, TAKE et BERG, etc...

Des difficultés se sont toutefois présentées dès que l'on a cherché à faire de cette méthode d'analyse une méthode de dosage quantitatif. On procédait de la façon suivante: soit à déterminer la concentration d'un élément A dans un mélange, généralement en poudre. On note l'intensité avec laquelle le mélange émet, sous des conditions de bombardement électronique bien définies, la raie caractéristique la plus importante de l'élément A. Puis on introduit dans le mélange des quantités croissantes d'un élément de comparaison B, de nombre atomique voisin de celui de l'élément A, et ceci jusqu'à ce que les raies caractéristiques homologues des éléments A et B soient émises par le mélange avec la même intensité; on admet alors que la concentration de l'élément A est égale à celle de l'élément de comparaison B. On conçoit immédiatement que cette méthode de dosage, outre sa complexité, est nécessairement très imprécise; elle est fondée en effet sur la comparaison des intensités de deux rayonnements X de longueurs d'onde différentes. Ces deux rayonnements sont absorbés de façon différente dans l'échantillon, dans la fenêtre de sortie du tube et dans l'air; ils sont réfléchis avec une efficacité différente pour le cristal monochromateur; ils sont enfin enregistrés avec une sensibilité différente par l'organe récepteur du spectrographe. Le rapport des intensités lues dans le spectrographe diffère donc notablement du rapport des intensités effectivement émises par l'échantillon, et il devient nécessaire d'introduire des corrections incertaines, qui dépendent essentiellement de l'appareillage utilisé. En fait, on ne peut guère espérer comparer de façon absolue les intensités de deux rayonnements X que si ces rayonnements ont la même longueur d'onde. C'est sur cette remarque que se trouve fondée la méthode d'analyse ponctuelle (1) (2) (4), dont le principe va être brièvement rappelé.

L'application à l'analyse chimique de la spectrographie des rayons X est déjà ancienne, puisque voici bientôt un demi-siècle que les travaux de MOSELEY lui ont ouvert la voie. Le principe en est fort simple: Un échantillon complexe est excité par un bombardement primaire; il émet alors un rayonnement X dont le spectre comprend notamment les raies caractéristiques des divers éléments constitutifs. L'analyse spectrographique de ce rayonnement X conduit donc immédiatement à une analyse chimique qualitative de l'échantillon bombardé. L'extrême simplicité des spectres caractéristiques X, qui ne comprennent que quelques raies, élimine complètement tout risque d'ambiguïté.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour exciter le rayonnement X de l'échantillon: l'agent excitateur peut être constitué par un faisceau primaire de rayons X, et il s'agit alors d'une analyse par fluorescence; nous nous intéresserons principalement à l'analyse spectrographique par

Une sonde électronique (faisceau d'électrons extrêmement délié) est dirigée sur tel point de la surface d'un échantillon massif dont on désire étudier la composition chimique. Le très petit volume de matière irradié par les électrons, volume qui est de l'ordre du micron cube, émet sous l'impact de ce bombardement électronique un rayonnement X qui comprend les raies caractéristiques des divers éléments présents au point d'impact de la sonde. L'analyse spectrographique de ce rayonnement permet alors d'obtenir d'une façon très simple les concentrations respectives de ces divers éléments au point analysé.

Soit par exemple à déterminer la concentration du nickel en un certain point de l'échantillon. On amène ce point sous l'impact de la sonde électronique, on règle le spectrographe sur la raie $Ni K \alpha$, et on note, en unités arbitraires, l'intensité qu'il enregistre. Puis, *sans toucher au réglage du faisceau d'électrons ni à celui du spectrographe*, on remplace sous l'impact de la sonde l'échantillon par un bloc de nickel pur et on note la nouvelle intensité enregistrée par le spectrographe. Le rapport des deux lectures fournit alors avec une très bonne approximation la concentration en nickel du point analysé.

Ce résultat particulièrement simple peut être déduit directement de la loi de WEBSTER (1), (3), suivant laquelle la perte progressive d'énergie des électrons le long de leur parcours dans la matière dépend essentiellement de la densité du matériau traversé, et s'avère par contre à peu près indépendante de sa composition chimique. Cette loi a été vérifiée expérimentalement dans toutes les analyses faites à l'O.N.E.R.A sur des échantillons homogènes de composition connue. La raison de cette simplicité réside surtout dans le caractère absolu des mesures : les rayonnements dont on compare l'intensité ont la même longueur d'onde, et toutes les difficultés qui pourraient provenir de l'absorption du rayonnement ou du rendement du spectrographe se trouvent automatiquement éliminées, du fait qu'elles interviennent également sur les deux termes du rapport. Le quotient des deux lectures fournit très exactement, (si nous laissons de côté pour le moment l'absorption dans l'échantillon lui-même sur laquelle nous reviendrons plus loin) le rapport des émissions globales, dans la raie analysée, de l'échantillon et de l'élément pur; ce rapport a une signification intrinsèque, indépendante de l'appareillage expérimental. Le caractère absolu de cette méthode d'analyse rend dès lors inutile toute comparaison à des alliages témoins de composition voisine de celle de l'échantillon, comparaison qui est de règle en spectrographie lumineuse par exemple. Un tel caractère absolu était du reste indispensable pour que la méthode soit pratiquement utilisable, car il serait impossible d'obtenir toute une gamme d'alliages témoins *homogènes à petite échelle*.

Pour donner une idée des performances de l'appareil, signalons que la précision relative du dosage est de l'ordre de 1 % aux concentrations élevées; elle devient moins bonne aux faibles concentrations (5 % pour une concentration de l'ordre de 1 %). A la limite et dans des cas favorables, il est possible de déceler des teneurs de l'ordre de 0,02 %.

Le pouvoir séparateur (diamètre minimum de la région susceptible d'une analyse quantitative précise) est d'environ 2 microns, la limitation étant imposée par la pénétration diffuse des électrons dans la matière. Mais une analyse qualitative est possible sur des hétérogénéités de diamètre bien plus faible, à la limite de détection du microscope ordinaire.

L'appareil expérimental décrit dans le numéro 23 (1951) de la Recherche Aéronautique était principalement destiné à l'étude des lois fondamentales et des possibilités de la méthode. Il est vite apparu que la diversité des problèmes que cette technique permet d'aborder rendait néces-

saire la construction d'un microanalyseur plus souple, de possibilités accrues et utilisable par des chercheurs non spécialisés.

Cet appareil, dont deux exemplaires ont été mis au point à l'O. N. E. R. A. (fig. 1), est décrit ci-dessous :

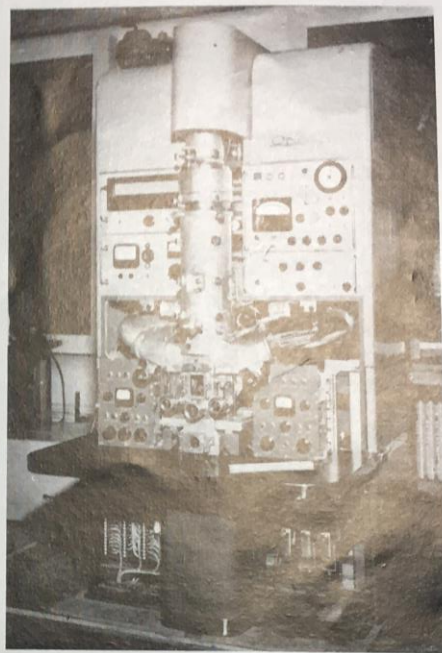


Fig. 1. — Vue d'ensemble du microanalyseur.

STRUCTURE GÉNÉRALE DE L'ANALYSEUR (fig. 2)

L'appareil comprend quatre éléments principaux :

- a) une optique électronique destinée à produire la sonde;
- b) un microscope métallographique (visée du point analysé);
- c) un ensemble mécanique permettant le déplacement sous vide de l'échantillon et des témoins constitués par les éléments purs;
- d) un ensemble de spectrographes pour l'analyse du rayonnement X émis.

Le principal défaut de l'appareil original résidait dans la mauvaise qualité du dispositif de visée de l'échantillon. Celui-ci comportait en effet un objectif de microscope ordinaire, précédé d'un miroir à 45° placé entre l'objet et la dernière lentille réductrice. Le miroir est obligatoirement percé d'un trou pour le passage du faisceau d'électrons, et des considérations d'encombrement limitent à 0,2 environ l'ouverture numérique de l'objectif. On conçoit aisément que la qualité des images fournies par le viseur soit insuffisante dans de telles conditions. L'expérimentateur doit en effet pouvoir reconnaître aisément dans l'appareil les détails de structure d'un échantillon qu'il a coutume d'observer avec d'excellents microscopes métallographiques.

Il importait donc d'améliorer considérablement les conditions de visée : la solution que nous avons adoptée consiste

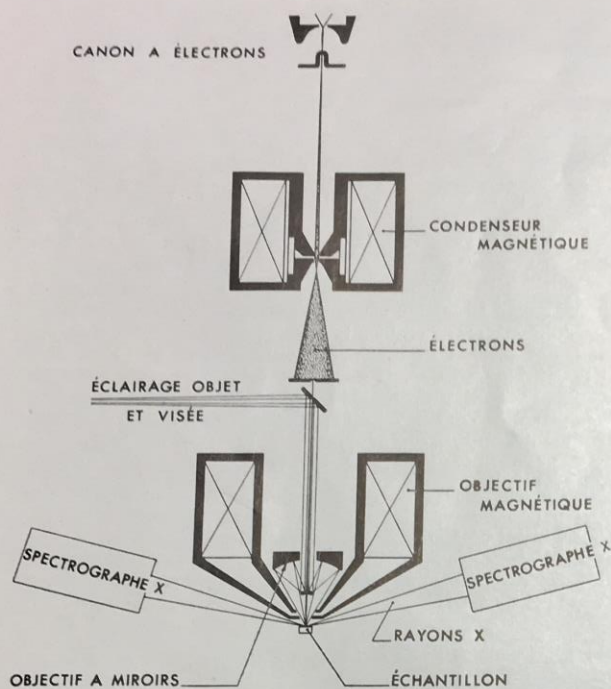


Fig. 2. — Schéma de principe.

à supprimer le miroir et à observer directement l'échantillon au moyen d'un objectif axé sur le faisceau électronique. Cette solution ne s'est toutefois avérée praticable qu'au prix d'une modification radicale de l'ensemble de l'appareil, comportant notamment le remplacement des lentilles électrostatiques de l'analyseur original par des lentilles magnétiques (fig. 3).

a) Production de la sonde.

La sonde est obtenue au moyen d'un canon à électrons à filament de tungstène chauffé en H. F., suivi de deux lentilles magnétiques qui donnent de son cross-over une image réduite.

La première lentille a une distance focale variable entre 2 mm et l'infini; elle joue le rôle de condenseur et le réglage de son excitation permet l'obtention de sondes de diamètre compris entre 0,1 et 10 microns.

La deuxième lentille réductrice fait converger avec précision le faisceau électronique sur la surface de l'échantillon. (Distance focale : 9 mm environ. Point de formation de la sonde à 6 mm au-dessous de la face inférieure des pièces polaires).

Un dispositif électrostatique permet de corriger l'astigmatisme résiduel de cette lentille; il permet en outre d'appliquer à la sonde de petits déplacements latéraux en vue de compenser les légères déviations qu'entraîne parfois l'analyse d'échantillons magnétiques.

Nous avons observé en effet que l'introduction dans l'appareil d'un échantillon fortement magnétique peut entraîner des déplacements de la sonde allant jusqu'à 10 microns. Ces déplacements ne seraient pas gênants s'il suffisait de repérer le point analysé : l'observation de la tache de « contamination » qui se forme sur l'échantillon

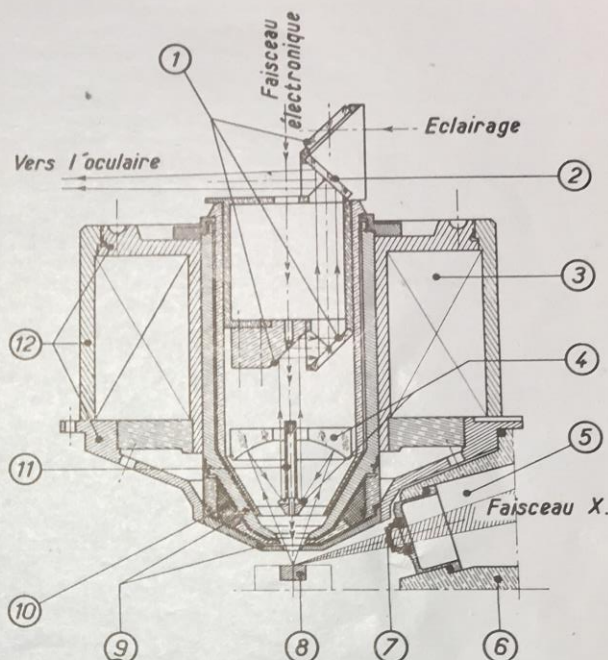


Fig. 3. — Schéma de la lentille objectif.

1. Miroirs.
2. Lame semi-argentée
3. Bobinage
4. Objectif à miroirs
5. Spectrographe à Rayons X dans l'air, dans le vide primaire ou dans le vide secondaire
6. Carter
7. Fenêtre de sortie, manœuvrable en fonctionnement
8. Objet
9. Pièces polaires
10. Correcteur d'astigmatisme électrostatique
11. Blindage électrostatique
12. Carcasse

après un bombardement de quelques minutes permet en effet de localiser rigoureusement le point d'impact de la sonde. Mais un déplacement de ce point d'impact, dû au magnétisme de l'échantillon, peut entraîner un léger dérèglement du spectrographe, d'où une erreur sur les mesures.

Il importe donc de vérifier avant toute lecture d'intensité que le point d'impact de la sonde coïncide bien avec la croisée de réticule et de l'y ramener éventuellement par action sur le correcteur d'astigmatisme.

Un diaphragme d'ouverture permet, en fixant les aberrations de la lentille objectif à une valeur convenable, la réalisation d'un compromis entre ces deux impératifs contradictoires : obtenir pour la sonde un diamètre minimum et pour le courant électronique qu'elle transporte une intensité maximum.

Il est très important également de choisir pour la haute tension accélératrice, la valeur la plus faible compatible avec une excitation correcte des raies caractéristiques des éléments analysés. En effet la pénétration diffuse des électrons dans un élément donné croît avec leur énergie et l'obtention d'un haut pouvoir séparateur exige que cette pénétration soit minimum.

La haute tension obtenue par redressement d'une tension H. F. (75 kc), peut être fixée à 7 valeurs échelonnées de 10 à 35 kV, réglées à quelques cent millièmes.

L'alimentation des deux lentilles magnétiques est stabilisée en intensité par un procédé électronique avec référence à une batterie de piles. Une variation éventuelle de résistance des bobinages lors d'un échauffement de la lentille est ainsi sans effet sur le courant magnétisant. Ceci est nécessaire pour éviter toute dérive de la distance focale des lentilles.

Régulation du faisceau électronique. — Une difficulté peut provenir du fait que le courant électronique transporté par la sonde risque de varier un peu dans une mesure de longue durée.

Ce courant électronique a été rendu récemment indépendant des variations éventuelles d'émission totale du canon par l'introduction d'un dispositif de régulation. Ce dispositif est représenté schématiquement sur la figure 4.

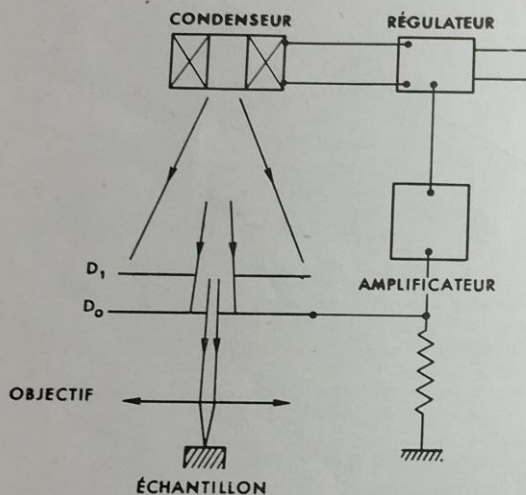


Fig. 4.

Le diaphragme d'ouverture D_0 de la seconde lentille réductrice est précédé d'un diaphragme coaxial D_1 de diamètre k fois plus important. On voit immédiatement, (la densité électronique dans le plan du diaphragme D_1 étant uniforme au voisinage du centre) que le diaphragme D_0 reçoit ainsi un courant électronique I qui est lié au courant i transporté par la sonde par la relation très simple : $I = (k^2 - 1) i$.

Tout revient donc à assurer la constance du courant I . On y arrive en mettant le diaphragme D_0 à la masse à travers une grande résistance : le potentiel de ce diaphragme (quelques volts au-dessous de la masse) est utilisé pour asservir l'excitation du condensateur.

La régulation est assez efficace pour qu'une variation du simple au double de l'émission totale du canon n'entraîne qu'une variation inférieure à 1 % du débit électronique de la sonde.

b) Microscope de visée.

L'objectif du microscope métallographique doit permettre, en cours d'expérience, l'observation de l'échantillon et la localisation sur sa surface du point d'impact de la sonde.

Il doit en outre satisfaire à plusieurs conditions :

a) avoir une grande distance frontale tout en conservant un grandissement propre et une ouverture numérique suffisants;

b) pouvoir être percé sur son axe pour permettre le passage du faisceau électronique;

c) ne pas posséder de surfaces non conductrices pouvant se charger électrostatiquement;

d) ne pas présenter de surfaces optiques en regard de la sonde et à courte distance. Ces surfaces se « contamineraient » en effet très rapidement sous l'action des électrons diffusés.

L'utilisation d'un objectif à miroir permet de résoudre simplement ce problème.

L'objectif retenu est du type mis au point par M. NOMARSKI, qui s'est chargé de son montage et de son réglage à l'Institut d'Optique. Il comporte deux miroirs sphériques concentriques. Ses caractéristiques sont : distance focale 12 mm — distance frontale 17 mm — ouverture numérique 0,48 — Pouvoir séparateur 0,7 micron environ.

L'éclairage de l'échantillon a été réalisé suivant le principe de KÖHLER.

Un oculaire spécial à grand champ (formule C. ZEISS) a été muni d'un réticule croisé interrompu au voisinage du centre et d'un micromètre dont chaque division correspond à 2 microns sur l'échantillon. Le grossissement du microscope est de 400.

c) Déplacement de l'objet et des témoins.

Le porte-échantillon et 42 témoins constitués par les éléments purs ou des combinaisons définies sont fixés sur une barre rigide qui sort de l'enceinte de l'appareil (2.10^{-5} mm Hg) par l'intermédiaire de deux membranes flexibles étanches au vide.

Un ensemble de glissières extérieures permet le mouvement en hauteur (mise au point du microscope de visée) et les mouvements suivant deux directions rectangulaires dans le plan de mise au point. Ces mouvements sont commandés par des tambours moletés gradués.

L'ensemble permet d'amener successivement sous l'impact du faisceau électronique le point choisi pour l'analyse, puis le témoin de l'élément pur considéré. Il permet, d'autre part, avant l'analyse, de placer sous le faisceau un petit écran fluorescent, puis un bloc de cuivre poli sur lequel apparaissent des taches de contamination. Ceci rend possible l'ajustement fin de la distance focale de l'objectif magnétique et la matérialisation du point d'impact de la sonde sur l'objet.

d) Spectrographes.

L'analyse des rayonnements X émis par l'objet s'effectue au moyen de deux spectrographes à cristal courbé et compteur. Le cristal et le compteur tournent sur le même cercle de focalisation de 25 cm de rayon. Un train d'engrenages permet d'assurer pour le compteur une vitesse de rotation double de celle du cristal; les rayonnements réfléchis par le cristal viennent ainsi, quelle que soit la position angulaire choisie et par suite la longueur d'onde réfléchie, se focaliser exactement au centre de la fenêtre d'entrée du compteur. Un cadran, gradué en degrés et minutes, permet de repérer constamment l'angle d'incidence du faisceau X sur le cristal, et par suite la longueur d'onde réfléchie; la fidélité de reproduction de cet angle d'incidence est meilleure que la minute; il est possible par exemple de régler à l'avance, faisceau électronique coupé, le spectrographe sur l'une ou l'autre des deux composantes d'un doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$; on

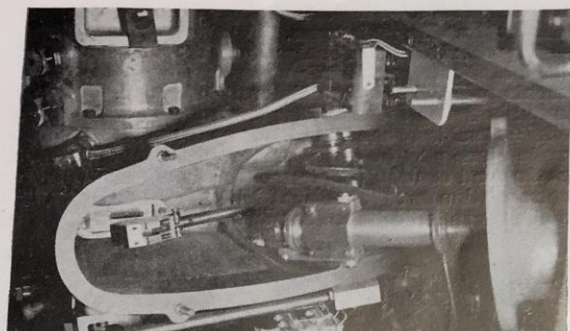


Fig. 5. — Photo du spectrographe droit ouvert.

conçoit que dans de telles conditions ne subsiste aucune ambiguïté sur la nature de la raie enregistrée.

Le spectrographe de droite (fig. 5) est destiné à la détection des rayonnements de longueur d'onde moyenne, comprise dans la bande 0,6 Å — 4,5 Å; il permet donc d'ana-

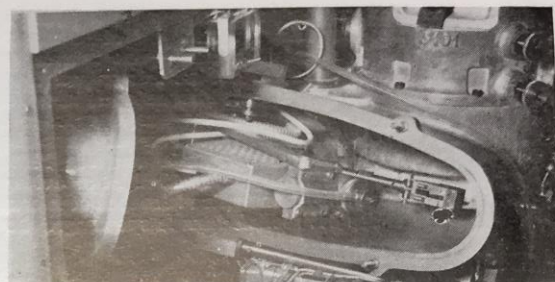


Fig. 6. — Photo du spectrographe gauche ouvert.

lyser le Mylar lui-même est un peu perméable à la vapeur d'eau, ce qui interdit la réalisation d'un compteur scellé. Le compteur est donc démontable et un courant gazeux le traverse. La vitesse d'écoulement du mélange gazeux (90 % Argon + 10 % de Méthane) est d'environ 10 cm³ par minute. La disposition latérale de la fenêtre permet de supprimer l'espace mort que présentent toujours les compteurs à fenêtres en bout; la chute de sensibilité du compteur du

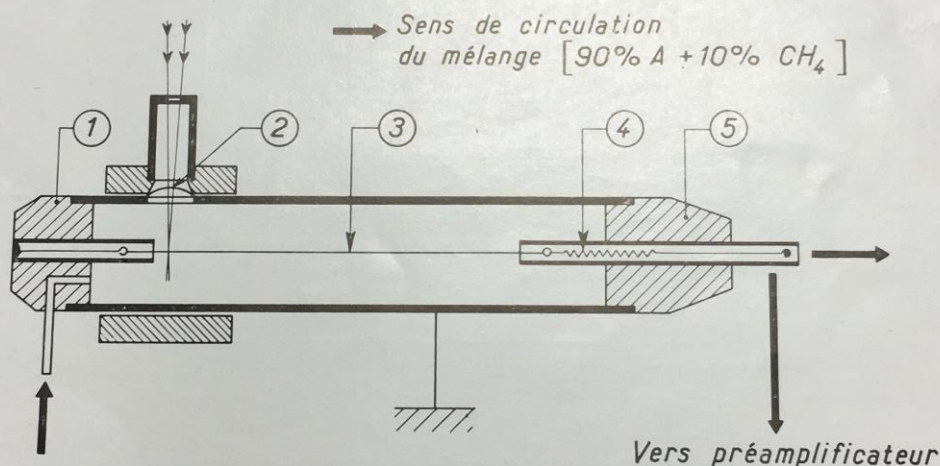


Fig. 7. — Schéma du compteur proportionnel.

Repère 1. Araldite
— 2. Fenêtre (Mylar 6 μ)
— 3. Fil tungstène — (20 μ)

Repère 4. Ressort de tension du fil
— 5. Araldite

lyser par leurs raies K tous les éléments situés dans le tableau périodique entre le chlore et le molybdène, et par leurs raies L, tous les éléments plus lourds que le molybdène. Le compteur qu'il utilise est un compteur G. M. scellé à fenêtre de mica. Quant à son cristal, c'est une lame de quartz de 3/10 mm d'épaisseur taillée suivant le système JOHANNSON.

Le spectrographe de gauche (fig. 6) mérite une description plus détaillée. Il est destiné à la détection des rayonnements très mous, de longueur d'onde comprise entre 4 Å et 10 Å. Le réflecteur est une lame de mica courbée à 50 cm de rayon; le récepteur est constitué par un compteur proportionnel à circulation gazeuse (fig. 7). La fenêtre de ce compteur est constituée par une feuille de Mylar de 6 microns d'épaisseur, dont l'absorption n'est que de 40 % pour un rayonnement aussi mou que Si K α_1 (7,11 Å). Une feuille de béryllium de même absorption devrait avoir une épaisseur de 20 microns seulement; il serait pratiquement impossible dans ces conditions de l'obtenir étanche.

côté des grandes longueurs d'onde provient alors uniquement de l'absorption de la fenêtre, qui est peu importante jusqu'à 10 Å. Un dispositif de vannes (fig. 8) permet de faire le vide dans le compteur avant d'y introduire le gaz; on évite ainsi le long balayage qui serait autrement nécessaire pour éliminer complètement l'air intérieur, et le compteur est prêt à fonctionner en moins de 5 minutes. La constance du débit gazeux est assurée par un capillaire.

La pression d'utilisation du gaz est très légèrement supérieure à 1 atmosphère, ce qui évite toute contamination par l'air atmosphérique; le faible diamètre (20 microns) du fil central de tungstène permet d'abaisser la tension de fonctionnement à 1 500 volts. Un pré-amplificateur, disposé dans le vide du spectrographe, suit le compteur dans ses déplacements; les impulsions sont ensuite reçues dans un amplificateur linéaire pourvu d'un sélecteur d'amplitudes, ce qui permet d'améliorer grandement le contraste de la raie sur le fond continu.

Pour fixer les idées, signalons que la raie Si K α_1 émise

par un bloc de silicium pur pour un bombardement électronique de tension accélératrice 15 kV et d'intensité 0,1 μ A (sonde de 1 micron) présente une intensité de 1000 coups/seconde environ, ce qui est très suffisant pour une mesure rapide et précise. Il est bien entendu nécessaire de faire le vide dans le spectrographe pour enregistrer des raies aussi molles. L'introduction de l'air atmosphérique dans le spectrographe abaisserait par absorption l'intensité de la raie Si $K\alpha$, dans le rapport 10^{13} ! Pour éviter la présence de tout écran absorbant entre la source et le compteur, le vide secondaire est réalisé dans le spectrographe et

une intensité réfléchie importante pour les longueurs d'onde de leurs raies caractéristiques.

— on passe ensuite à l'analyse quantitative; dans ce but, réglant le spectrographe sur une raie intense de l'un des éléments présents, on note l'intensité réfléchie, en nombre d'impulsions par seconde dans le compteur; on fait éventuellement subir au chiffre obtenu une correction pour tenir compte d'une part du « temps mort » du compteur, d'autre part du fond continu (mouvement propre du compteur et spectre continu du rayonnement X). On remplace sous l'impact de la sonde l'échantillon par un bloc témoin constitué

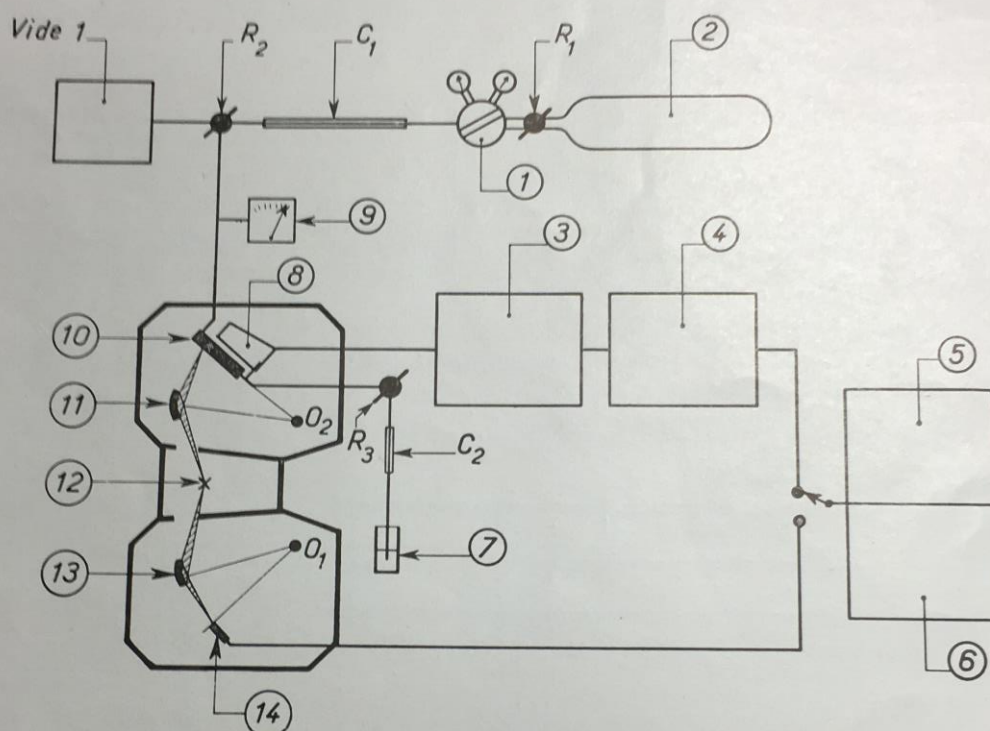


Fig. 8. — Schéma des spectrographes et circulation de gaz du compteur proportionnel.

- Repère
- 1. Mano-détendeur
 - 2. Gaz comprimé [90 % A + 10 % CH_4]
 - 3. Amplificateur linéaire
 - 4. Sélecteur d'amplitudes
 - 5. Comptage des impulsions + intégrateur
 - 6. Alimentation H. T. des compteurs
 - 7. Débitmètre

- Repère
- 8. Préamplificateur
 - 9. Mesure de la pression dans le compteur
 - 10. Compteur proportionnel
 - 11. Mica
 - 12. Sonde
 - 13. Quartz
 - 14. Compteur Geiger Müller

la fenêtre de sortie en béryllium est rabattue; cette fenêtre de béryllium de 8/100 mm d'épaisseur, interposée sur le faisceau, suffirait à réduire d'un facteur 140 l'intensité du rayonnement Mg $K\alpha_1$.

Il est donc possible, après avoir choisi sur un échantillon quelconque une région d'analyse de 1 micron de diamètre, de diriger exactement sur cette région la sonde électronique et de mesurer avec précision l'intensité des diverses raies caractéristiques X émises par un petit volume de 2 microns de diamètre entourant le point étudié.

L'analyse procède alors de la façon suivante :

— on commence par une analyse qualitative, que l'on obtient immédiatement en faisant balayer par les spectrographes tout leur domaine de longueurs d'onde; les divers éléments présents dans le volume analysé se signalent par

par l'élément pur; le rapport des deux mesures donne en première approximation la concentration de l'élément en question au point analysé; la mesure est grandement facilitée par la présence en permanence dans l'analyseur d'un ensemble de témoins constitués par les principaux éléments à l'état pur.

Il est ainsi possible de doser, soit par leurs raies K, soit par leurs raies L, tous les éléments de nombre atomique supérieur ou égal à 12 (Mg) que contient l'échantillon. La limitation au magnésium est simplement due à la géométrie du spectrographe et au cristal réflecteur utilisé, en l'occurrence le mica; il serait certes possible de la reculer, mais l'analyse d'éléments très légers deviendrait de toutes façons très incertaine, en vertu de l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon lui-même, absorption sur laquelle nous allons maintenant nous étendre un peu.

Corrections diverses.

Nous avons noté plus haut que la concentration d'un élément dans une anticathode complexe était très sensiblement égale au rapport des intensités émises, dans la raie caractéristique de cet élément, par l'anticathode et par un bloc témoin de l'élément pur; ceci n'est vrai que si l'on considère les intensités réellement émises, c'est-à-dire corrigées de leur absorption dans l'anticathode elle-même, qu'il s'agisse de l'échantillon ou du bloc témoin; il conviendra donc de faire subir aux intensités mesurées une correction, dite correction d'absorption, pour obtenir les émissions vraies dont on fera ensuite le rapport.

Soit I l'intensité enregistrée par le spectrographe dans une certaine raie caractéristique de longue d'onde λ , θ l'angle d'émergence du faisceau analysé, μ/ρ le coefficient d'absorption massique pour cette raie de la région analysée de l'échantillon.

Soit I_0 l'intensité réellement émise au sein de l'échantil-

l'consiste à mesurer la variation de l'intensité émergente en fonction de l'angle d'émergence θ du rayonnement (1). La correction à appliquer se déduit directement de la courbe obtenue; cette courbe, pour une tension accélératrice donnée, est valable pour toutes les longueurs d'onde et tous les angles d'émergence; elle dépend très peu de la nature de l'anticathode et une courbe unique peut être utilisée pour tous les échantillons, tant du moins que l'on n'utilise que des raies de longueur d'onde assez courte pour lesquelles la correction est faible. Pour fixer les idées, notons que pour les raies caractéristiques d'éléments plus lourds que le titane, la correction d'absorption ne dépasse pas généralement 10 %; il n'en est plus de même pour les éléments légers où la correction peut atteindre 50 % et doit alors être déterminée très soigneusement.

On ne peut plus admettre alors que la forme de la fonction f est indépendante de la nature de l'échantillon et l'on doit, pour une détermination précise de la correction d'absorption, tenir compte du « nombre atomique moyen »

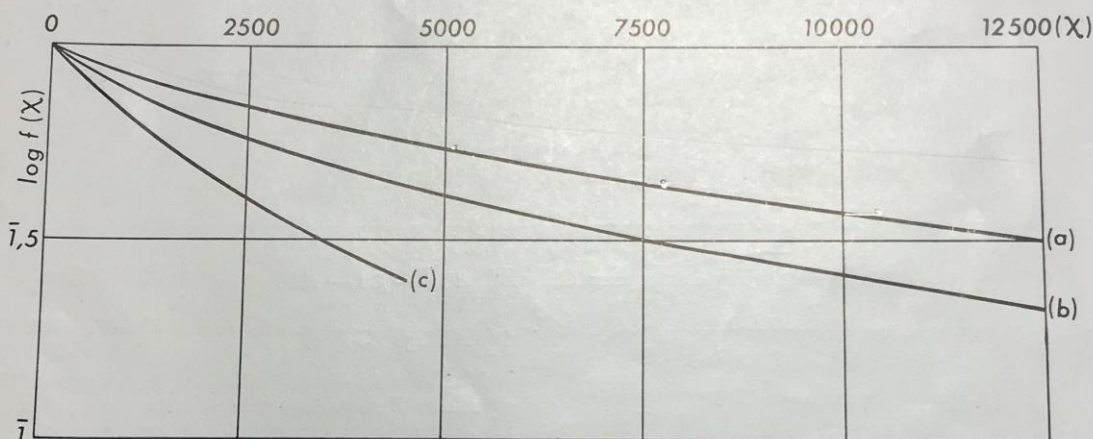


Fig. 9. — Courbes de correction d'absorption pour $V = 9,7$ kV; $15,1$ kV; $27,5$ kV.

- (a) — $V 9,7$ kV — $\bar{Z} = 13$
 (b) — $V 15,1$ kV — $\bar{Z} = 13$
 (c) — $V 27,5$ kV — $\bar{Z} = 26$

lon, c'est-à-dire l'intensité qu'enregistrerait le spectrographe si l'absorption X n'existait pas.

Le rapport $\frac{I}{I_0}$ peut être mis sous la forme $\frac{I}{I_0} = f(X)$, avec $X = \mu/\rho \cos \theta$. La forme de la fonction f dépend essentiellement de la tension accélératrice.

Sur la figure 9 sont indiquées 3 courbes de correction d'absorption qui correspondent aux tensions accélératrices $9,7$ — $15,1$ — $27,5$ kV. En abscisse est porté l'argument $X = \mu/\rho \cos \theta$, en ordonnée le logarithme du rapport $\frac{I}{I_0}$.

La détermination de ces courbes de correction exige en principe une étude complète et détaillée de la répartition en profondeur de l'émission caractéristique des diverses anticathodes pour une tension accélératrice donnée du faisceau d'excitation, répartition sur laquelle on ne possédait aucune donnée expérimentale quantitative. Les résultats expérimentaux obtenus sont exposés dans un article paru au *Journal de Physique*. (3).

On peut cependant obtenir assez rapidement une courbe de correction sans passer par l'intermédiaire de la répartition en profondeur du rayonnement X . La méthode

\bar{Z} du milieu absorbant; c'est pourquoi nous avons indiqué pour les trois courbes a , b , c de la figure 9 le nombre atomique moyen de l'anticathode qui a servi à leur détermination. On pourra se faire une idée de l'influence du nombre atomique moyen sur la forme de la courbe de correction d'absorption en se reportant à la figure 10 où sont indiquées, pour diverses anticathodes et une même tension accélératrice, les courbes de correction d'absorption déduites d'une détermination expérimentale de la répartition en profondeur du rayonnement X caractéristique.

Un simple coup d'œil sur les courbes de la figure 9 montre que, dans le cas des éléments légers où des valeurs de X de 5 à $6\,000$ sont chose courante, on a intérêt à utiliser une tension accélératrice faible pour le faisceau électronique, soit 15 kV ou même 10 kV; il est clair que la pénétration des électrons dans l'échantillon est alors beaucoup plus faible et l'absorption du faisceau X fortement réduite. Il n'en reste pas moins que l'absorption dans l'échantillon est la principale cause d'imprécision dans l'analyse des éléments légers; elle est de l'ordre de 50 % dans les cas défavorables et, ce qui est plus grave, dépend considérablement de l'angle d'émergence du faisceau. Or cet angle d'émergence qui est dans notre appareil de 18° environ et serait parfaitement connu si l'échantillon était rigoureusement plan, peut être modifié localement d'une quantité de l'ordre du

degré; c'est le cas par exemple lors de l'analyse d'un précipité, qui se trouve toujours un peu en relief ou un peu en creux après le polissage mécanique. Il conviendra donc de soigner ce polissage et de proscrire le polissage électrolytique, notamment dans le cas des alliages constitués d'éléments légers où il serait pourtant bien tentant pour des raisons de commodités.

Une seconde correction est enfin nécessaire du fait que le rayonnement caractéristique émis par l'échantillon

le champ d'application le plus important, mais l'analyse peut parfaitement être étendue à des objets isolants qu'il suffit de métalliser légèrement par évaporation sous vide pour les rendre conducteurs en surface. Ainsi se trouve ouvert en minéralogie ou même en biologie, un domaine d'applications pratiquement inexploré jusqu'à présent. L'emploi de la méthode sera illustré par une brève description de quelques analyses typiques conduites sur l'appareil de l'O. N. E. R. A.

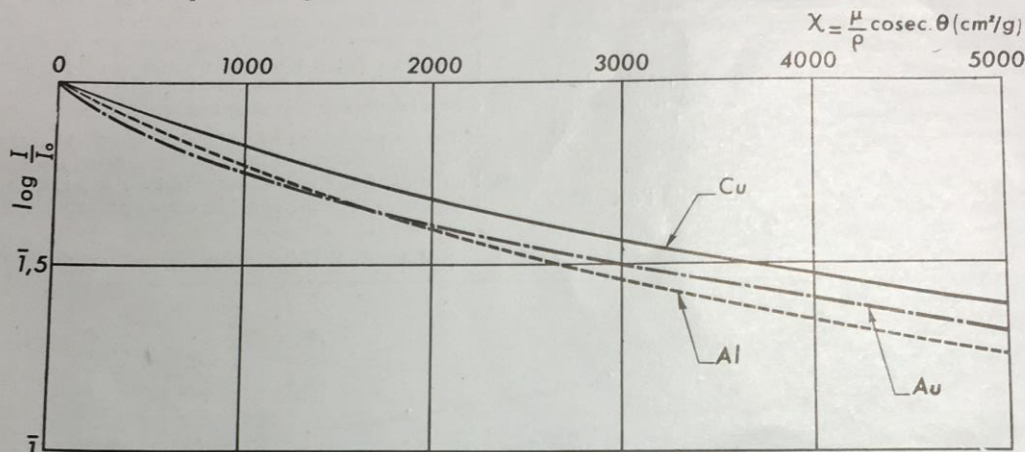


Fig. 10. — Courbes de correction d'absorption pour $V = 27,5$ kV.
Points expérimentaux Absorbants : Al — Cu — Au.



Fig. 11. — Alliage AlMn (1,25 % Mn) $\times 225$.

provient en partie du phénomène secondaire de fluorescence. Outre le rayonnement primaire, provenant de l'excitation directe des atomes de l'échantillon par le faisceau électronique, un rayonnement de fluorescence provient d'atomes excités par le rayonnement X primaire (raies caractéristiques et spectre continu). Des formules de correction ont pu être établies (1) (3), et permettent d'éliminer presque totalement cette cause d'erreur.

QUELQUES APPLICATIONS

La méthode d'analyse ponctuelle par émission X a pu être appliquée avec succès à des échantillons de types extrêmement divers. La métallurgie constitue bien entendu

1° Alliage Al-Mn.

L'alliage Al-Mn à 1,25 % de manganèse, brut de coulée et refroidi rapidement présente une structure cellulaire (fig. 11). A la demande de Mrs M. K. B. DAY (British Aluminium Company), la distribution du manganèse dans cet alliage a été étudiée.

Une différence nettement significative entre la teneur en manganèse des centres de cellules (1,12 % Mn \pm 0,02 %) et celle des bords (1,27 % Mn \pm 0,03 %) a pu être mise en évidence.

Une ségrégation analogue a été enregistrée dans un alliage à 1,08 % Mn de teneur moyenne.

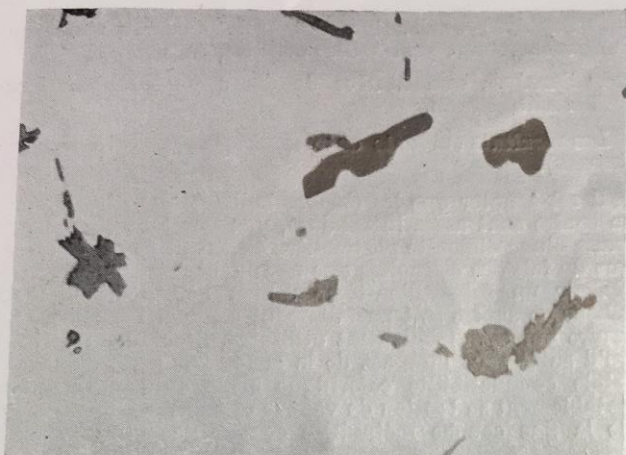
2° Al-Cu-Fe.

Le système ternaire Al-Cu-Fe est encore mal connu; la phase ternaire a un domaine d'existence mal défini. Des formules diverses ont été proposées par différents auteurs : citons Al_6Cu_2Fe par HANEMANN et SCHRADER, $Al_{12}Cu_4Fe$ par WIEHR; Al_7Cu_2Fe par PHRAGMEN (5); YAMAGUCHI et NAKAMURA ont identifié deux phases : Al_6Cu_2Fe (ψ) et Al_7Cu_2Fe (ω).

Une analyse rapide a permis d'éliminer la formule $Al_{12}Cu_4Fe$. Il a été nécessaire d'effectuer une analyse quantitative plus fine pour choisir entre les formules Al_6Cu_2Fe (36,9 % Cu, 16,15 % Fe, 46,95 % Al) et Al_7Cu_2Fe (34,16 % Cu, 14,96 % Fe 50,88 % Al).

Dans l'échantillon analysé (préparé par R. GRAF — O. N. E. R. A) (fig. 12), nous avons trouvé 34,8 % de cuivre et 14,2 % de fer en moyenne avec une dispersion de ± 3 %.

L'analyse effectuée d'abord pour les éléments Cu et Fe suffit pour nous permettre d'adopter la formule Al_7Cu_2Fe . Le dosage de l'aluminium n'a pas apporté d'informations supplémentaires. Il est d'ailleurs moins précis que celui du fer et du cuivre, à cause de l'importance de la correction

Fig. 12. — Al — Cu — Fe $\times 500$.

d'absorption à effectuer. L'utilisation de notre courbe d'absorption (établie pour $\bar{Z} = 13$) ne permet pas ici où $Z = 26$ de calculer la correction d'absorption d'une façon précise.

3° Sphérules magnétiques cosmiques.

A la demande du Professeur K. FREDRIKSSON (Mineralogiska Institutet — Stockholm), des sphérules magnétiques de 50 à 60 microns de diamètre provenant de sédiments marins profonds (argile rouge du Pacifique et croûte manganésifère) ont été analysées avec notre appareil.

Deux types de particules étaient présents : les unes possédaient un noyau d'aspect métallique (30 microns de diamètre) entouré d'oxydes, les autres étaient constituées totalement d'oxydes.

Dans les premières l'analyse quantitative a montré que les éléments constitutifs du noyau étaient le fer (68 %) et le nickel (30 %) avec une faible teneur en cobalt (1,5 %). Dans les couches entourant le noyau, le fer est présent à grande concentration (61 à 70 %) le nickel et le cobalt ont par contre des concentrations de l'ordre de 0,1 à 0,2 %.

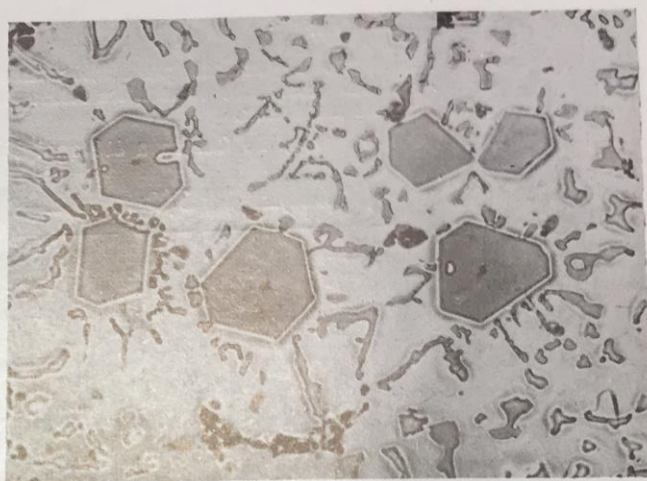
La couche extérieure de ces particules est de la magnétite qui se serait formée aux dépens du noyau, dans le sédiment marin. Dans le second type de particules, la teneur en nickel décroît du centre (20 à 24 %) jusqu'au bord (< 0,5 %) et la teneur en fer croît par contre de 40 à 57 % au centre jusqu'à plus de 70 % sur les bords. Le bord est formé de magnétite Fe_3O_4 mélangé plus ou moins de FeO et le centre paraît correspondre pour l'une au moins de ces particules à la formule NiFeO_4 (« trévorite »).

L'interprétation océanographique et la discussion détaillée de cette analyse seront publiées par R. CASTAING et K. FREDRIKSSON. (6).

4° Sédiments marins.

Un autre échantillon provenant des sédiments profonds du Pacifique nous a été confié par le Professeur G. ARRHENIUS (Scripps Institute of Oceanography, La Jolla U. S. A.).

Cet échantillon, ayant la forme d'une poudre, contenait des squelettes siliceux de diatomées et de radiolaires, des

Fig. 13. — Alliage AlMgSi (phase Mg_2Si) $\times 300$.

microcristaux de phillipsite ainsi que des agrégats jaunes, de forme arrondie (5-15 microns) et contenant des inclusions d'apparence cristalline. L'analyse d'un grand nombre de particules isolées a montré que la teneur en baryum des diatomées et des radiolaires était faible (0-2 %) et celle des cristaux de phillipsite nettement plus importante (3-15 %). Dans les agrégats, nous avons trouvé une concentration très variable d'un point à un autre, mais avec des maxima très élevés (2-47 %).

Ce baryum paraît être présent sous forme de microcristaux de baryte irrégulièrement répartis dans les agrégats.

L'origine de ceux-ci sera discutée dans une étude générale de la chimie des sédiments pélagiques du Pacifique par E. D. GOLDBERG et G. ARRHENIUS (7).

5° Mg_2Si .

Pour contrôler l'application de la méthode aux éléments légers, nous avons analysé la phase Mg_2Si bien connue, présente en gros cristaux à sections polygonales dans un alliage AlMgSi brut de coulée et refroidi lentement. (fig. 13).

La tension accélératrice a été fixée à 9,7 kV et l'intensité du faisceau à 0,2 μA . Le contraste des raies avec le fond continu était de 100 environ.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Si	Moyenne des résultats expérimentaux.	37 %
	Valeurs extrêmes.....	35,8 à 38,2 %
	Valeur théorique.....	36,8 %
Mg	Moyenne des résultats expérimentaux.	63,5 %
	Valeurs extrêmes.....	60,6 à 66 %
	Valeur théorique.....	63,2 %

La correction d'absorption pour la raie $\text{Si K}\alpha_1$ excitée par des électrons de 9,7 kV est importante (excitation du niveau K du magnésium) : 55 % en valeur relative. Nous avons pu la déterminer avec précision, le « nombre atomique moyen » de la phase Mg_2Si étant pratiquement identique à celui de l'échantillon (aluminium pur) utilisé pour l'établissement de la courbe de correction d'absorption.

La correction de fluorescence pour la raie $\text{MgK}\alpha_1$ excitée par $\text{SiK}\alpha$ est faible (1,2 % en valeur absolue).

6° Sulfures complexes de Fe et Cu.

Le dosage des éléments légers est particulièrement important pour les minéralogistes, car ce sont les éléments les plus répandus dans les minéraux.

Un minerai sulfuré de Fer et de Cuivre a été analysé.

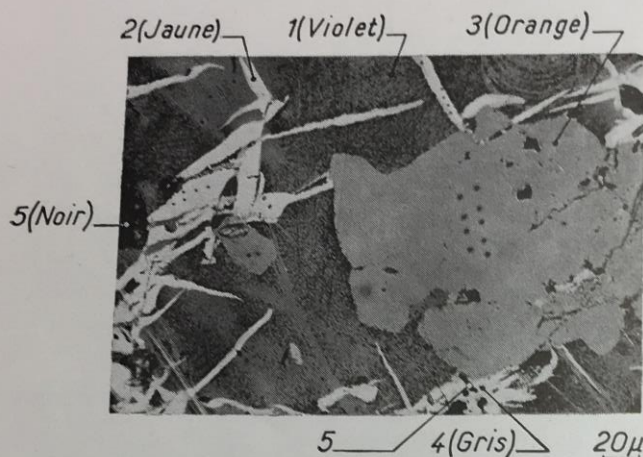


Fig. 14. — $\times 200$.

La structure métallographique de l'échantillon faisait apparaître 5 phases principales : (fig. 14) :

- une phase bleu violacé principale (N° 1).
- une phase jaune plus ou moins foncé, en aiguilles (N° 2).
- une phase orange en gros blocs peu nombreux et arrondis (N° 3).
- une phase grise présentant des variations de coloration (N° 4) située au contact de la phase jaune.
- une phase noire (N° 5) en blocs polygonaux aux angles arrondis.

Le but de l'analyse était multiple :

1° le contrôle de la composition des phases nos 1 et 2 qui avaient été respectivement identifiées avec la Bornite (Cu_5FeS_4 ou $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ suivant les auteurs) et la chalcoppyrite (CuFeS_2) par les méthodes habituelles de la minéralogie;

2° l'hétérogénéité de ces phases;

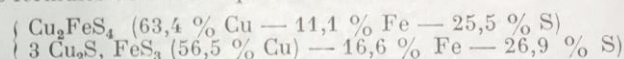
3° l'analyse qualitative des trois autres phases, en recherchant particulièrement Al, Si, Ge, Sb;

4° l'analyse quantitative de ces 3 phases pour leur identification.

Les résultats suivants ont été obtenus (voir tableau ci-dessous).

Il est à noter que les chiffres indiqués pour les teneurs en soufre sont assez incertaines, non pas tant d'ailleurs à cause d'une difficulté particulière d'analyse de cet élément, que du fait des difficultés que nous avons rencontrées pour réaliser un échantillon-témoin bien homogène, dont la teneur en soufre soit parfaitement connue. Un témoin de soufre pur est difficilement utilisable, l'échauffement local qu'il subit sous l'impact de la sonde par suite de sa très faible conductibilité calorifique suffit en effet à élever notablement sa tension de vapeur et à entraîner la rupture de la fine couche métallique conductrice de protection.

La phase violette s'identifie bien avec la bornite dont les formules de base les plus citées sont :



La phase jaune est la chalcoppyrite de formule

CuFeS_2 (34,7 \% Cu — 30,5 \% Fe — 34,8 \% S) dont la teneur en soufre est un peu élevée.

Dans la phase orangée, la présence d'une forte teneur en étain nous incline à penser qu'il s'agit d'une bornite stannifère. L'aspect de ce minéral a été décrit sous le nom de « Bornite orange » (8) (9).

La phase grise présente des zones de colorations plus ou moins foncées. Nous sommes vraisemblablement en présence d'une variété de Tennantite où la teneur en Cu_2S serait basse et la teneur en As_2S_3 importante. La formule générale ($4\text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$) s'applique en effet à une série de variétés, où le rapport entre les constituants est variable.

La présence de 3 — 4 \% de fer n'est pas impossible; dans les tables d'analyse de ces phases, différents auteurs ont donné 0,6 \% — 3 \% — 4 \% et même 5,5 \% suivant les échantillons.

La phase noire ne peut être identifiée. Qualitativement, nous n'y avons trouvé que le silicium comme élément ayant un nombre atomique supérieur à 11. Ne connaissant pas le ou les autres éléments très légers présents dans cette phase, nous ne pouvons donner qu'une mesure approximative de la teneur en Si, car il nous est impossible de

PHASES	Cu %	Fe %	S %	AUTRES ÉLÉMENTS	ÉLÉMENTS PRÉSENTS A FAIBLE TENEUR
Violette (N° 1)	51-66,2	11,7-15,6	~ 20-30	—	Al, Si, Ge < 1 %
Jaune (N° 2)	30,2-34,7	29,7-35,4	~ 40	—	—
Orangée (N° 3)	36,2-44,6	11,4-12	~ 40	Sn 9-10 %	
Gris (N° 4)	41,4-54	3-4	~ 40	As 21 %	Sb # 0
Noir (N° 5)	—	—	—	Si ~ 30 %	

calculer exactement la correction d'absorption à effectuer. Les minéralogistes pensent qu'il s'agit certainement de quartz.

Dans le gisement extrêmement complexe d'où a été extrait cet échantillon, on peut s'attendre *a priori* à trouver des espèces minéralogiques quelque peu aberrantes, et une étude plus approfondie est en cours, en collaboration avec des minéralogistes du Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières (M. LÉVY).

Manuscrit remis le 23 janvier 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. CASTAING. — Thèse de doctorat. — Paris, juin 1951, *Publication O.N.E.R.A.* n° 55.

[2] — R. CASTAING. — *La Recherche Aéronautique* n° 23 (1951). p. 41-50.

[3] — R. CASTAING et J. DESCAMPS. — *Journal de Physique et le Radium* 16 (1955) p. 304-317 et C. R. 237 (1953) p. 1220.

[4] — R. CASTAING, A. GUINIER. — *Proceedings of the Conference on Electron Microscopy, Delft* (1949).

[5] — PHRAGMEN. — *J. Inst. Metals* 77 (1950) p. 489. (Cet article contient la bibliographie antérieure).

[6] R. CASTAING et K. FREDRIKSSON. — *Geochemical and Cosmochemical Acta* (à paraître).

[7] E. D. GOLDBERG et G. ARRHENIUS. — *Geochemical and Cosmochemical Acta* (à paraître).

[8] J. ORCEL et G. RIVIERA-PLAZA. — *Bull. Soc. Franc. Minéralogie* 51 (1928) p. 230.

[9] C. LÉVY. — *Bull. Soc. Franc. Miné. Crist.* 79 (1956) p. 383-391.