

SUR LES BASES PHYSIQUES DE L'ANALYSE PONCTUELLE PAR SPECTROGRAPHIE X

Par RAYMOND CASTAING,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Toulouse

et JACQUES DESCAMPS,

Ingénieur de recherches à l'O. N. E. R. A.

Sommaire. — Afin d'établir sur des bases physiques les diverses opérations intervenant dans une analyse ponctuelle par spectrographie X, des mesures ont été effectuées pour déterminer expérimentalement la répartition en profondeur de l'émission caractéristique d'une anticathode, ainsi que l'importance relative de l'émission secondaire de fluorescence excitée par le spectre continu.

Rappelons brièvement le principe du microanalyseur à sonde électronique [1]. Un faisceau délié d'électrons, de diamètre voisin du micron, est amené à bombarder un point déterminé de la surface d'un échantillon. L'analyse spectrographique du rayonnement X émis par la région bombardée permet de déterminer la constitution chimique de cette région, dont le volume est de l'ordre du micron cube. Nous nous proposons de discuter ici les divers facteurs qui peuvent venir influencer la précision de cette analyse chimique.

Nous supposons tout d'abord que l'échantillon, homogène dans une région étendue, contient n éléments A_i de concentrations massiques respectives c_i ; nous voulons déterminer la concentration massique c_A de l'un de ces constituants, soit A. Nous comparons dans ce but l'émission I_A de l'échantillon dans la raie $K\alpha_1$ de l'élément A à l'émission $I(A)$, dans la même raie $K\alpha_1$ et sous les mêmes conditions de bombardement électronique, d'un témoin constitué par l'élément A pur; l'opération consiste donc à faire deux lectures sur le spectrographe, en amenant successivement sous l'impact du faisceau d'électrons la région à analyser et le témoin A. Montrons que la concentration de l'élément A dans la région analysée est alors fournie par la relation très simple, valable en première approximation

$$\frac{I_A}{I(A)} = c_A.$$

Considérons, en effet, la trajectoire d'un électron au sein de l'échantillon. Le long de cette trajectoire l'électron voit son énergie E passer de $E_0 = eV_0$ (V_0 étant la tension accélératrice du faisceau) à 0, cette énergie E étant fonction du trajet x parcouru depuis le point d'impact. Soit $E_K = eV_K$ le seuil d'excitation de la couche K de l'élément A, et n_K le nombre d'électrons $K(A)$ présents par centimètre cube dans l'échantillon. Le nombre d'ionisations $K(A)$ produites sur le trajet dx est alors

$$dn = \Phi(E, E_K, n_K) dx.$$

La fonction d'ionisation Φ contient n_K en facteur, et l'on peut écrire, en désignant par ρ la densité

de la région analysée, par A la masse atomique de l'élément A, et par ψ_A une fonction ne dépendant que des caractéristiques de l'élément A

$$dn = \frac{\rho c_A}{A} \frac{\psi_A(E) dE}{\frac{dE}{dx}}.$$

Admettons en première approximation pour loi de ralentissement de l'électron la loi de Williams [2]

$$\frac{dE}{dx} = 1,69 \cdot 10^{-9} \rho \beta^{-1,4},$$

$\beta = \frac{v}{c}$ n'étant fonction que de l'énergie E de l'électron, il vient

$$dn = \frac{c_A}{A} f_A(E) dE,$$

la fonction f_A ne dépendant que des caractéristiques de l'élément A. Le nombre total d'ionisations $K(A)$ créées par l'électron le long de sa trajectoire est dès lors

$$n = \frac{c_A}{A} \int_{E_0}^{E_K} f_A(E) dE.$$

Le même électron aurait créé dans l'élément A pur un nombre d'ionisations

$$n' = \frac{1}{A} \int_{E_0}^{E_K} f_A(E) dE.$$

Négligeons pour le moment l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon; il est clair dans ces conditions que le rapport $\frac{I_A}{I(A)}$ des intensités lues

dans le spectrographe est égal au rapport $\frac{n}{n'}$ des nombres d'ionisations créées par un électron dans la région analysée et dans l'élément A pur. On en tire alors la relation cherchée, valable en première approximation

$$\frac{I_A}{I(A)} = c_A.$$

Dans une seconde approximation nous pouvons

admettre pour le ralentissement des électrons la loi proposée par Webster [2], qui s'écrit pour l'élément pur A de nombre atomique Z_A

$$\frac{dE}{dx} = 1,69 \cdot 10^{-9} \beta^{-1,4} \rho_A Z_A$$

et devient pour l'anticathode complexe

$$\frac{dE}{dx} = 1,69 \cdot 10^{-9} \beta^{-1,4} \rho \sum \frac{c_i Z_i}{A_i}$$

Le même calcul conduit alors à la relation

$$\frac{I_A}{I(A)} = \frac{c_A \frac{Z_A}{A}}{\sum c_i \frac{Z_i}{A_i}}$$

Si l'on désigne par n_i le nombre d'atomes A_i par centimètre cube dans l'échantillon, les deux approximations envisagées peuvent s'écrire :

$$\frac{I_A}{I(A)} = \frac{n_A A}{\sum n_i A_i}, \quad (1)$$

$$\frac{I_A}{I(A)} = \frac{n_A Z_A}{\sum n_i Z_i}. \quad (2)$$

Nous retrouvons ainsi de façon un peu différente les deux approximations précédemment introduites par l'un de nous [1].

Remarquons que ce calcul ne peut conduire qu'à des résultats approximatifs, et cela pour deux raisons :

1° Il suppose que la trajectoire de l'électron, ou tout au moins la portion de cette trajectoire où l'électron a une énergie supérieure à E_K , est entièrement comprise dans l'anticathode, ce qui est inexact comme nous le verrons plus loin.

2° Il néglige l'émission secondaire de fluorescence de l'anticathode, sur l'importance de laquelle nous reviendrons un peu plus loin.

Enfin nous avons négligé jusqu'à présent l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon lui-même, ce qui est indamissible dans la plupart des cas; nous allons maintenant chercher la correction à apporter de ce fait au résultat de la mesure. Nous considérons pour fixer les idées une anticathode plane, constituée par l'élément A pur, de densité ρ , recevant normalement à sa surface un faisceau d'électrons de tension accélératrice V , et désignerons par θ l'angle d'émergence du faisceau X analysé.

Soit I l'intensité qu'enregistrerait le spectrographe dans la raie $AK\alpha_1$ si l'absorption du rayonnement X dans l'anticathode n'existait pas, et dI la fraction de cette intensité émise par une couche infiniment mince d'épaisseur dz , située à la profondeur z au-dessous de la surface de l'anticathode. Nous mesurerons les épaisseurs en masses par unité de surface

et écrirons

$$dI = \varphi_A(\rho z) d(\rho z).$$

La fonction φ_A , sur laquelle nous reviendrons plus loin, représente la répartition en profondeur de l'émission caractéristique $AK\alpha_1$ dans une anticathode formée de l'élément A et soumise à un bombardement électronique normal de tension accélératrice V .

En l'absence d'absorption du rayonnement X dans l'anticathode, le spectrographe enregistrerait donc une intensité

$$I_1 = \int_0^\infty \varphi_A(\rho z) d(\rho z).$$

En fait, le coefficient d'absorption massique du rayonnement $AK\alpha_1$ dans l'anticathode étant $\frac{\mu}{\rho}$, le spectrographe enregistre une intensité réelle I'

$$I' = \int_0^\infty \varphi_A(\rho z) e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho z \operatorname{cosec} \theta} d(\rho z)$$

à partir de laquelle on obtiendra l'intensité « corrigée de l'absorption » I par la relation

$$I = I' \frac{F(0)}{F\left(\frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \theta\right)}$$

en désignant par F la transformée de Laplace de la fonction φ_A

$$F(\chi) = \int_0^\infty \varphi_A(u) e^{-\chi u} du.$$

La courbe représentant la variation de la fonction F en fonction de l'argument $\chi = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \theta$ a pu être obtenue expérimentalement par l'un de nous [1] dans le cas d'une anticathode de fer, et utilisée comme courbe de correction d'absorption unique, valable, à condition que la tension accélératrice des électrons reste toujours la même, pour tous les échantillons et tous les rayonnements caractéristiques. Ceci revient à supposer que la fonction φ ne dépend en gros que de la tension accélératrice du faisceau, et constitue une approximation assez grossière. En fait, une détermination exacte de la correction d'absorption exige la connaissance de la loi de répartition en profondeur de l'émission X dans l'anticathode, sur laquelle on ne possédait jusqu'à présent aucune donnée expérimentale précise. Nous avons alors entrepris quelques expériences dans le but de déterminer directement la forme de la fonction φ pour des anticathodes de natures diverses.

I. Répartition en profondeur de l'émission caractéristique. — 1. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA FONCTION φ . — Pour déterminer expérimentalement la variation de la fonction $\varphi(\rho z)$, il suffit en principe d'isoler l'émission $AK\alpha_1$ d'une

mince tranche de l'anticathode, d'épaisseur constante dz , placée à des profondeurs de plus en plus grandes au sein de celle-ci. La mesure ne peut avoir évidemment qu'une valeur relative et ne représente qu'à un coefficient près l'émission totale de la tranche dz ; mais ce coefficient, qui dépend de l'ouverture du faisceau analysé, du rendement du spectrographe, de l'absorption par les fenêtres, etc., est invariable à condition que le réglage du spectrographe et les caractéristiques du faisceau électronique restent les mêmes au cours de toute la série de mesures, à condition également que le résultat de la mesure soit chaque fois corrigé de l'absorption dans l'anticathode elle-même, absorption qui dépend de la profondeur de la couche émissive.

Nous choisissons comme unité l'intensité du rayonnement caractéristique émis dans les mêmes conditions par une couche dz identique isolée dans l'espace et soumise au même bombardement électronique normal. Cette unité est directement liée à la valeur de la fonction d'ionisation et à l'épaisseur de la couche dz ; cette dernière, en effet, du fait qu'elle est infiniment mince, est traversée normalement par les électrons, le parcours de chacun d'eux étant exactement égal à dz . Le choix de cette unité permet alors d'obtenir de façon absolue la fonction $\varphi(\rho z)$ représentant la répartition en profondeur de l'émission caractéristique de l'anticathode soumise à un bombardement électronique de tension accélératrice donnée.

Il s'agit donc de séparer de l'émission totale de l'anticathode celle d'une couche déterminée; on peut y arriver par un artifice consistant à remplacer la couche dz par une mince couche d'un élément B voisin de l'élément A, dont les propriétés au point de vue diffusion du faisceau d'électrons sont par suite sensiblement les mêmes, mais dont l'émission caractéristique $BK\alpha_1$ peut aisément être séparée de l'émission $AK\alpha_1$ de l'ensemble de l'anticathode au moyen du spectrographe. Dans ce qui suit, nous désignerons sous le nom de « traceur » cette mince couche de l'élément B. Le choix du traceur est limité par les conditions suivantes :

- L'élément qui le constitue doit être le plus voisin possible dans la classification périodique de l'élément A constituant l'anticathode;
- L'émission caractéristique du traceur ne doit pas être susceptible d'excitation par fluorescence par une raie intense de l'élément A;
- La raie émise par le traceur doit être peu absorbée par l'élément A de manière à réduire la correction d'absorption dans l'anticathode.

Nous décrirons le processus opératoire utilisé dans notre première série d'expériences, et qui nous a permis de déterminer par utilisation d'un traceur de zinc la répartition en profondeur de l'émission $Cu K\alpha_1$ d'une anticathode de cuivre soumise à un

bombardement électronique sensiblement normal de tension accélératrice 29 kV.

Un bloc de cuivre soigneusement poli est recouvert par vaporisation sous vide d'une couche de zinc de $0,03 \text{ mg/cm}^2$ d'épaisseur environ; on recueille simultanément, sur un mince film de collodion placé dans l'appareil d'évaporation au voisinage immédiat de la surface du bloc, une couche de zinc identique qui pourra par la suite être considérée comme isolée, le collodion jouant un rôle tout à fait négligeable. Puis, sur diverses régions de la surface du bloc déjà recouvert de zinc, on dépose (fig. 1), toujours par vaporisation sous vide,

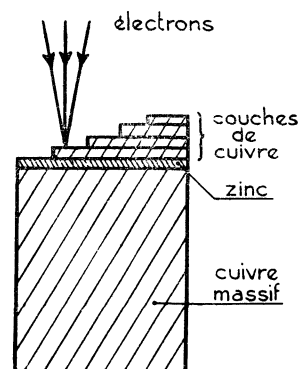


Fig. 1. — Schéma des échantillons utilisés dans la détermination de φ .

des couches de cuivre d'épaisseurs croissantes, soit par exemple : $0,05$; $0,1$; $0,2$; $0,5$; 1 et 2 mg/cm^2 . Les diverses couches sont déposées simultanément sur des plaques de grande dimension, ce qui permet de déterminer avec précision leur épaisseur par pesée, au prix de quelques corrections. On dispose alors de tout le matériel expérimental nécessaire, à savoir des couches de zinc d'épaisseurs rigoureusement égales, dont l'une est isolée et les autres plus ou moins enfoncées au sein d'une anticathode de cuivre. On mesure alors (au moyen d'un spectrographe à quartz courbé et compteur) l'intensité émise dans la raie $Zn K\alpha_1$ lorsque les diverses portions de la surface, qui correspondent à diverses valeurs de la profondeur z , sont amenées successivement sous l'impact d'une sonde électronique de tension accélératrice et d'intensité constantes. L'opération est conduite au sein du microanalyseur à sonde électronique; la constance de la tension est constamment surveillée en cours d'opération; la constance de l'intensité électronique est vérifiée entre chaque mesure en amenant sous l'impact de la sonde un bloc de zinc pur dont l'émission $Zn K\alpha_1$ doit rester rigoureusement constante. On prend comme unité l'intensité enregistrée dans le spectrographe lorsque la sonde frappe la couche de zinc déposée sur collodion; on obtient ainsi la courbe

de variation de la fonction $\varphi_{\text{Cu}}(\rho z)$. On n'a pas à tenir compte de l'absorption du rayonnement dans la couche de zinc, le terme correctif s'éliminant lorsqu'on forme le rapport des deux intensités; par contre, chaque mesure d'intensité est corrigée de l'absorption subie par le rayonnement $\text{Zn } K\alpha_1$ dans la couche de cuivre superficielle. Il nous faut, d'autre part, tenir compte du fait que la couche de zinc a une épaisseur finie; on se contente de décaler la courbe parallèlement à l'axe des ρz d'une quantité égale à la moitié de la masse superficielle de cette couche.

La courbe ainsi obtenue est représentée sur la figure 2. On a porté en abscisse la quantité ρz

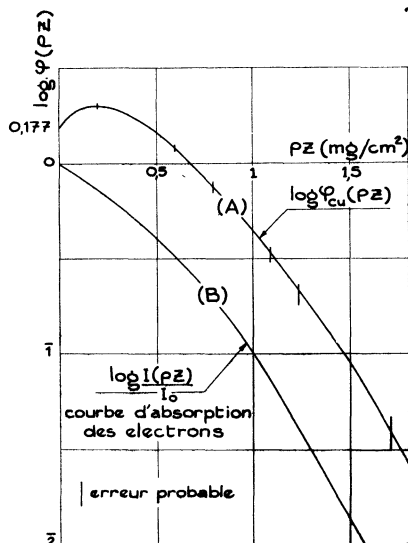


Fig. 2. — Courbe représentative de la fonction φ_{Cu} .

(ρ étant la masse spécifique du cuivre), en ordonnée le logarithme de la fonction φ_{Cu} . Rappelons que l'unité, c'est-à-dire l'ordonnée 0, correspond à l'émission de la couche isolée dans l'espace, et soumise au bombardement du même faisceau électronique.

L'observation de la courbe (fig. 2) suggère plusieurs remarques :

1° La courbe ne part pas de 0 à l'origine, soit $\varphi_{\text{Cu}}(0) > 1$, ce qui signifie que la couche de zinc voit son émission renforcée du fait qu'elle est posée sur un bloc de cuivre. Cela tient principalement au fait que certains électrons après avoir traversé la couche une première fois lors de leur impact sur l'anticathode, viennent la retraverser en sens inverse après une diffusion en retour sur le bloc de cuivre sous-jacent; signalons également qu'un léger renforcement de l'émission provient de l'excitation par fluorescence d'un rayonnement secondaire dans la couche de zinc sous l'effet du spectre continu émis par le bloc de cuivre.

2° La fonction φ_{Cu} commence par croître aux faibles profondeurs : le fait de recouvrir une couche de zinc d'une mince couche de cuivre renforce donc son émission bien que le cuivre absorbe partiellement les électrons du faisceau. On pourrait songer à attribuer cet effet curieux au ralentissement des électrons par la couche de cuivre, qui peut entraîner dans certaines conditions une croissance de la fonction d'ionisation; mais remarquons que le seuil d'excitation de la couche $\text{Zn } K$ étant 10 kV environ, le taux d'excitation $\frac{V}{V_K}$ est de l'ordre de 3 pour les couches superficielles de l'anticathode, il en résulte que la fonction d'ionisation [3] se trouve au voisinage de son maximum; le ralentissement des électrons est par ailleurs très faible (de l'ordre de 1 kV pour une épaisseur de cuivre de 0,2 mg/cm²) et ne saurait donc entraîner une variation sensible de la fonction d'ionisation. Il faut chercher en réalité dans la diffusion progressive du faisceau d'électrons lors de sa pénétration dans l'anticathode la cause de cette curieuse croissance initiale de la fonction φ_{Cu} : cet effet se trouve ainsi en excellent accord avec la théorie élémentaire développée antérieurement par l'un de nous [1] : les électrons à la sortie de la couche de cuivre ont des directions plus inclinées en moyenne sur la normale à la couche, d'où un parcours plus grand dans le zinc et un plus grand nombre d'ionisations, bien que le nombre des électrons soit plus faible. L'effet de cette diffusion progressive se fait sentir jusqu'à une profondeur correspondant à un régime de diffusion complète, à partir de laquelle l'angle d'incidence moyen des électrons devient constant.

3° Une fois le régime de diffusion complète établi, la décroissance de φ_{Cu} devient grossièrement exponentielle et de la forme $e^{-\sigma \rho z}$, le σ obtenu étant voisin

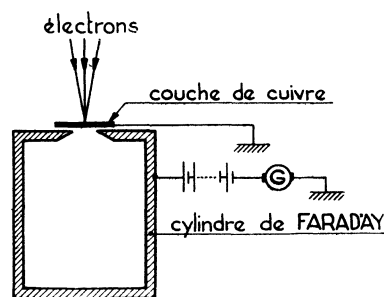


Fig. 3. — Schéma du montage sur l'absorption des électrons.

du coefficient d'absorption massique correspondant d'après Lenard, à des électrons de 29 kV; il était donc intéressant de comparer la décroissance de l'émission X avec la décroissance du nombre d'électrons atteignant la couche de zinc. Nous avons alors étudié sommairement, dans le même appareil,

l'absorption des électrons de 29 kV dans des couches de cuivre au moyen d'un dispositif expérimental analogue à celui de Terrill [4]. Un cylindre de Faraday (*fig. 3*) permet de recueillir les électrons transmis dans un angle solide aussi voisin que possible de 2π . Une difficulté provient du fait que le cylindre, s'il n'est pas polarisé, reçoit, outre les électrons du faisceau qui ont traversé la couche, de nombreux électrons secondaires de faible vitesse. S'il est trop fortement polarisé par contre, certains électrons transmis, fortement déviés, peuvent être repoussés; les mesures ne sauraient donc être vraiment précises avec un tel dispositif; nous avons tracé *figure 4* les diverses courbes d'absorption

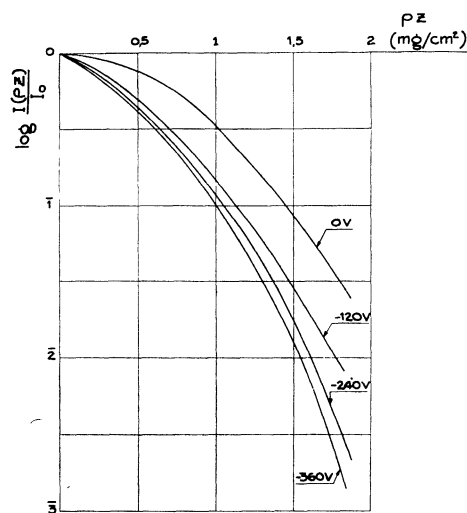


Fig. 4. — Absorption des électrons dans le cuivre. Influence de la polarisation du cylindre de Faraday.

obtenues pour des valeurs croissantes de la polarisation négative du cylindre de Faraday; on remarque qu'au voisinage de 400 V la valeur de la polarisation n'a plus qu'une faible influence sur la forme de la courbe d'absorption, ce qui semble indiquer que tous les électrons secondaires sont repoussés. Si l'on compare la courbe d'absorption correspondante à la courbe représentant la répartition en profondeur de l'émission caractéristique (voir *fig. 2*), on remarque alors que $\varphi_{Cu}(\rho z)$, une fois atteint le régime de diffusion complète, décroît à peu près comme le nombre d'électrons du faisceau atteignant la couche. Nous vérifions ainsi [1] que la variation de l'émission X avec la profondeur est principalement gouvernée par la diffusion progressive et l'absorption des électrons dans l'anticathode, leur ralentissement ne jouant qu'un rôle tout à fait secondaire tant que le taux d'excitation $\frac{V}{V_K}$ est au moins égal à 3.

Ceci nous permet de justifier *a posteriori* l'utilisation de l'artifice des « traceurs »; dans le cas que

nous venons d'étudier, par exemple, on pourrait objecter que le remplacement du cuivre par du zinc entraîne pour la forme de la courbe de répartition du rayonnement caractéristique une erreur systématique, du fait que les seuils d'excitation K des deux métaux sont un peu différents; le fait que la vitesse des électrons ne joue qu'un rôle tout à fait secondaire tant que le taux d'excitation est supérieur à 3 nous permet d'affirmer que cette erreur est très faible; nous en obtiendrons un peu plus loin une vérification directe.

Signalons enfin que, dans l'établissement d'une telle courbe une difficulté se présente du fait que, aux grandes profondeurs, le contraste entre l'intensité du rayonnement caractéristique émis par la couche et le fond continu émis par l'ensemble de l'anticathode devient trop faible pour une mesure précise.

On peut tourner cette difficulté en donnant au « traceur » une épaisseur plus forte pour les mesures aux grandes profondeurs. Mais il est délicat de comparer entre eux des résultats obtenus, les uns avec un traceur très mince, les autres avec un traceur relativement épais. Reportons-nous aux raisons qui ont guidé le choix de l'unité d'intensité, choix destiné à donner aux mesures une signification absolue : cette émission unité est obtenue lorsque tous les électrons parcourent dans la couche un trajet bien déterminé et égal à δz . C'est ce qui se produit automatiquement dans le cas d'une couche mince isolée et bombardée normalement; par contre, si nous utilisons comme « traceur » une couche épaisse, une certaine diffusion du faisceau électronique intervient dans la couche et le parcours des électrons est en moyenne un peu supérieur à l'épaisseur de la couche.

Pour que les mesures effectuées avec la couche épaisse représentent exactement les variations de la fonction $\varphi(\rho z)$ (relative à une couche infiniment mince), il convient alors de choisir comme unité pour ces mesures non plus l'émission réelle de la couche épaisse isolée dans le vide, mais l'émission d'une couche idéale, de même épaisseur, que les électrons traverseraient normalement sans subir de diffusion. L'émission réelle de la couche a subi en fait par rapport à cette émission idéale un renforcement qui provient de la diffusion progressive des électrons en son sein. On pourra admettre que ce renforcement est le même que celui qui serait produit par une couche diffusante de même nature et d'épaisseur $\frac{e}{2}$ placée au-dessus de la couche idéale.

Le terme correctif se déduit alors immédiatement de la pente au départ de la courbe $\varphi(\rho z)$ relative à un élément voisin de l'élément choisi comme traceur.

La courbe de répartition de l'émission caractéristique dans le zinc ayant ainsi été obtenue, nous avons cherché à tracer les courbes correspondantes

pour un métal léger et un métal lourd, en utilisant toujours le même potentiel accélérateur de 29 kV, ce dernier point étant évidemment de première importance pour une comparaison ultérieure des courbes de répartition obtenues. Les métaux choisis ont été l'aluminium et l'or, la courbe φ_{Al} étant obtenue au moyen d'un traceur de cuivre, et la courbe φ_{Au} (relative à la répartition de l'émission $Au L\alpha_1$) étant obtenue au moyen d'un traceur de bismuth; on remarquera que le choix des traceurs, imposé par des conditions de commodité, est moins satisfaisant que dans le cas du cuivre. Le taux d'excitation de la raie $Au L\alpha_1$ est nettement inférieur à 3 pour une tension de faisceau de 29 kV; il ne semble pas cependant qu'il doive en résulter une erreur importante sur la forme de la courbe φ_{Au} . En ce qui concerne l'aluminium, son seuil d'excitation (1,55 kV) est beaucoup plus faible que celui du cuivre, et il peut en résulter une erreur systématique sérieuse dans la forme de la courbe de répartition aux grandes profondeurs. Nous avons tenté d'estimer approximativement cette erreur en déterminant la courbe φ_{Al} au moyen de traceurs de cuivre, de chrome, de zinc et de bismuth pour lesquels les seuils d'excitation sont nettement différents l'un de l'autre. Les courbes obtenues (fig. 5) avec le chrome ($\frac{V}{V_{K(Cr)}} = 4,85$), le cuivre

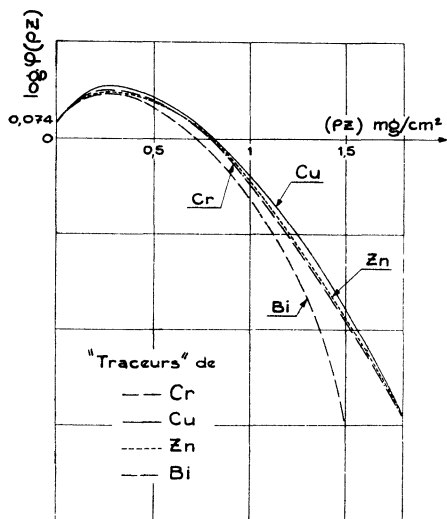


Fig. 5. — φ_{Al} . Influence de la nature des « traceurs ».

($\frac{V}{V_{K(Cu)}} = 3,28$) et le zinc ($\frac{V}{V_{K(Zn)}} = 3,01$) sont très voisines; la courbe obtenue avec le bismuth, par contre, s'en détache assez nettement, le taux d'excitation $\frac{V}{V_{Lm(Bi)}} = 2,17$ étant trop faible. Nous vérifions ainsi que la diffusion et l'absorption des électrons sont les principaux facteurs influençant la

forme des courbes de répartition, et que le choix du traceur est assez secondaire tant que son seuil d'excitation est petit devant l'énergie des électrons du faisceau.

Sur la figure 6 ont été tracées les courbes expérimentales de répartition φ_{Cu} , φ_{Al} , φ_{Au} . La compa-

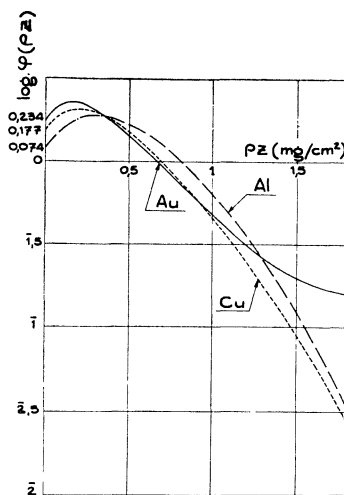


Fig. 6. — φ_{Al} — φ_{Cu} — φ_{Au} .

raison de ces courbes suggère immédiatement les remarques suivantes :

1° La valeur de φ pour une profondeur nulle, toujours supérieure à l'unité, est d'autant plus grande que le nombre atomique de l'élément constituant l'anticathode est plus élevé; on obtient en effet

$$\varphi_{Al}(0) = 1,186,$$

$$\varphi_{Cu}(0) = 1,504,$$

$$\varphi_{Au}(0) = 1,714.$$

On devait s'attendre à ce résultat, la diffusion en retour du faisceau électronique sur les couches profondes de l'anticathode et, par suite, la proportion d'électrons venant retraverser la couche superficielle en sens inverse étant plus importants pour les éléments lourds.

Il en résulte qu'après établissement du régime de diffusion complète, le nombre d'électrons atteignant une couche de ρz donné est d'autant plus important que le nombre atomique de l'anticathode est plus faible et $\varphi_{Al} > \varphi_{Cu} > \varphi_{Au}$ aux profondeurs moyennes.

2° L'établissement du régime de diffusion complète du faisceau d'électrons est d'autant plus rapide que le nombre atomique de l'élément diffusant est plus élevé. Ce régime est atteint : pour l'aluminium, à une profondeur de 0,7 mg/cm²; pour le cuivre à une profondeur de 0,4 mg/cm²; pour l'or à une

profondeur de 0,25 mg/cm² environ (pour la tension de 29 kV utilisée).

3° La décroissance de φ aux grandes profondeurs devient beaucoup plus lente. Nous voyons ainsi apparaître l'importance de l'émission secondaire de fluorescence, excitée par le spectre continu général de l'anticathode, importance d'autant plus grande que le nombre atomique de l'anticathode est plus élevé. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

2. REMARQUE SUR LA PROPORTIONNALITÉ ÉMISSION-CONCENTRATION. — Considérons une anticathode formée d'un alliage AB où les concentrations massiques des éléments A et B sont respectivement c_A et c_B ; ($c_A + c_B = 1$). Soient φ_B et φ_{AB} les fonctions de répartition respectives du rayonnement $BK\alpha_1$ dans l'élément B pur et dans l'alliage AB. Désignons comme précédemment par I_B et $I(B)$ les intensités émises dans la raie $BK\alpha_1$, sous les mêmes conditions de bombardement électronique, par l'alliage AB et par l'élément B pur. Au point de vue émission X, l'anticathode AB se comporte de la même façon que si elle était constituée par un empilement de couches infiniment minces des éléments A et B; on en tire donc immédiatement

$$\frac{I_B}{I(B)} = c_B \frac{\int_0^\infty \varphi_{AB}(\rho z) d(\rho z)}{\int_0^\infty \varphi_B(\rho z) d(\rho z)} = c_B \frac{S_{AB}}{S_B}$$

en désignant par S l'intégrale de 0 à l'infini de la fonction φ . Plaçons-nous dans le cas particulier où c_B est infiniment petit, φ_{AB} se confond alors avec la fonction φ_A représentant la répartition de l'émission caractéristique $AK\alpha_1$ et obtenue avec un traceur constitué par l'élément B, et nous pouvons écrire

$$\frac{I_B}{I(B)} = c_B \frac{S_A}{S_B}$$

Il apparaît donc que la relation approximative de proportionnalité émission-concentration $\frac{I_B}{I(B)} = c_B$ se réduit dans ce cas à l'égalité des intégrales S_A et S_B et se trouve vérifiée avec la même erreur relative. Nous aurons donc une idée de son degré de précision en comparant les intégrales S relatives aux divers éléments. Pratiquement, nous éliminerons la majeure partie de l'émission secondaire de fluorescence (voir plus loin) en arrêtant l'intégration à la profondeur pour laquelle l'intensité électronique est pratiquement réduite à 0. Pour la tension accélératrice de 29 kV utilisée, la limite supérieure de ρz peut être fixée raisonnablement à 1,6 mg/cm². Nous avons obtenu les valeurs expérimentales :

$$\begin{aligned} S_{Al} &= 1,60 \cdot 10^{-3}, \\ S_{Cu} &= 1,52 \cdot 10^{-3}, \\ S_{Au} &= 1,60 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

L'unité est l'intensité qu'émettrait dans les mêmes conditions une couche du même élément de masse superficielle 1 g/cm² traversée normalement par le faisceau électronique si les électrons de ce faisceau conservaient leur énergie tout au long de cette traversée.

La concordance peut être considérée comme bonne si l'on tient compte des diverses imprécisions qui interviennent dans le tracé des courbes φ . A titre d'exemple, on pourrait en déduire que, dans l'analyse d'un alliage Al-Cu, le maximum de l'erreur absolue sur la concentration du cuivre serait obtenu dans le cas d'un alliage 50—50, pour lequel on peut estimer que l'intégrale S_{Al-Cu} diffère de 2,5 pour 100 de l'intégrale S_{Cu} ; cette erreur absolue maximum serait alors 1,25 pour 100.

Signalons cependant que l'analyse d'un alliage Al-Cu à 1 pour 100 de cuivre a fourni antérieurement à l'un de nous [1] une concentration exacte, ce qui semblerait indiquer que les intégrales S_{Al} et S_{Cu} sont égales. En fait, il est illusoire de vouloir chercher une trop grande précision dans l'analyse ponctuelle par spectrographie X, car les phénomènes se trouvent alors, comme nous le verrons plus loin, considérablement compliqués par l'émission secondaire de fluorescence.

3. CORRECTION D'ABSORPTION. — A partir des courbes expérimentales de répartition de l'émission caractéristique, nous pouvons calculer les transformées de Laplace correspondantes

$$F(\chi) = \int_0^\infty \varphi(u) e^{-\chi u} du$$

dont les courbes représentatives, en fonction de l'argument

$$\chi = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \theta,$$

constituent les courbes de correction d'absorption.

Là encore nous avons éliminé au maximum l'émission secondaire de fluorescence en arrêtant

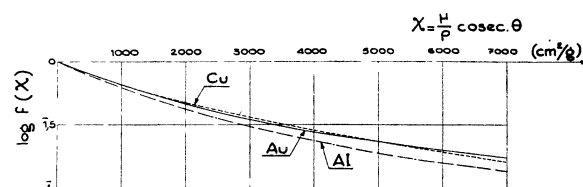


Fig. 7. — Courbes de correction d'absorption dans Al, Cu, Au.

l'intégration à la limite supérieure 1,6 mg/cm². Les courbes de correction d'absorption relatives aux éléments Al, Cu, Au ainsi obtenues sont représentées figure 7. Elles sont assez voisines; on remarquera cependant que pour une détermination précise de la correction d'absorption, il est nécessaire

de tenir compte du nombre atomique « moyen » de la région analysée.

II. Importance de l'émission secondaire de fluorescence. — L'émission secondaire de fluorescence constitue un phénomène particulièrement gênant pour l'interprétation des résultats fournis par le microanalyseur à sonde électronique.

En premier lieu, la proportionnalité concentration-émission qui constitue le fondement de cette méthode d'analyse n'est certainement plus vérifiée en général pour l'émission secondaire; il est clair qu'un élément absorbant fortement le rayonnement excitateur présentera une émission secondaire plus importante, toutes choses égales d'ailleurs, qu'un élément qui l'absorbe faiblement. La proportionnalité émission-concentration dans le rayonnement primaire pouvait se déduire du fait que tous les éléments présentent en gros le même coefficient d'absorption massique pour l'agent excitateur [1] (en l'occurrence les électrons); il est clair qu'elle ne sera plus valable en toute rigueur dans le cas d'une excitation par rayonnement X dont le coefficient d'absorption massique varie beaucoup d'un élément à l'autre; comme il ne s'agit cependant que d'un terme correctif, on pourra admettre en première approximation que la proportionnalité concentration-émission est encore valable pour l'émission de fluorescence excitée par le spectre continu.

Mais il faut remarquer que, si le rayonnement primaire excité par une sonde électronique est strictement limité au très petit volume baigné par les électrons, il n'en est plus de même du rayonnement secondaire excité par fluorescence, qui peut provenir de toute la région irradiée par le rayonnement X primaire issu du point d'impact de la sonde.

En quelque sorte, l'analyse ponctuelle par spectrographie X d'un très petit précipité dans un alliage consiste obligatoirement en la superposition de deux analyses :

- Analyse par émission X du précipité lui-même;
- Analyse par fluorescence de l'ensemble du précipité et de la région avoisinante.

On peut remarquer à ce sujet que l'utilisation d'un spectrographe à grande résolution permettrait d'éliminer du rayonnement analysé, la fraction émise à grande distance du point d'impact de la sonde. Pour un spectrographe à cristal courbé par réflexion, on peut admettre que seul est analysé le rayonnement provenant d'une région (région utile) située entre deux plans parallèles aux génératrices du cristal et au rayon moyen du faisceau. Si cette région utile est très étroite (spectrographe à grande résolution), il est certain que l'importance relative du rayonnement secondaire de fluorescence est réduite dans de grandes proportions. Dans le cas de nos mesures, effectuées avec un spectrographe à pouvoir de résolution modéré, la distance des plans,

de l'ordre de 40μ , est suffisante pour qu'on puisse considérer que tout le rayonnement secondaire est émis à l'intérieur de la région utile (l'examen de la courbe d'absorption du spectre continu, représentée sur la figure 8, permet de s'en assurer).

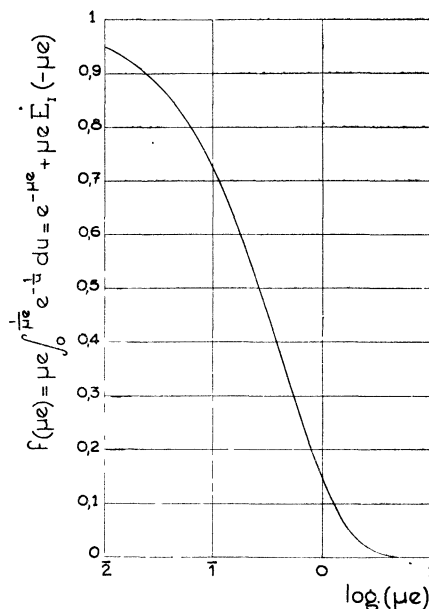


Fig. 8. — Courbe d'absorption du spectre continu.

Il est donc indispensable de déterminer l'importance de cette émission secondaire de fluorescence, afin d'estimer le terme correctif à introduire dans le résultat de la mesure, ou tout au moins un ordre de grandeur de l'incertitude qui en résulte pour les diverses concentrations.

L'émission secondaire peut être excitée tout d'abord par les divers rayonnements caractéristiques émis par l'anticathode; le moyen d'évaluer son importance dans ce cas a été décrit par l'un de nous dans un Mémoire antérieur [1]. Mais elle peut également être excitée par le spectre continu général émis par l'anticathode; son évaluation ne peut plus alors être conduite commodément par la même méthode et nous avons été amenés à faire quelques expériences pour déterminer l'importance relative dans le rayonnement caractéristique émis par l'anticathode, de la fraction excitée par le spectre continu. Des mesures analogues avaient été faites par Webster; la méthode utilisée par cet auteur comportait des calculs importants [5]. Nous avons cherché à conduire les opérations de façon à laisser la part la plus faible possible aux termes correctifs et à obtenir une évaluation plus directe de l'importance du rayonnement secondaire.

Dans un but de simplification, nous nous contenterons de déterminer l'importance du rayonnement secondaire de fluorescence excité par la fraction du rayonnement continu dirigé vers l'intérieur de

l'anticathode. Il est clair que, du fait de la pénétration non nulle des électrons, une fraction non négligeable du rayonnement de fluorescence provient de l'excitation des couches superficielles par la fraction du rayonnement continu dirigée vers l'extérieur de l'anticathode. Mais on peut remarquer que les régions ainsi excitées se trouvent principalement au voisinage immédiat du point d'impact de la sonde; dans l'analyse d'un précipité, par exemple, on peut admettre que seul le rayonnement dirigé vers l'intérieur de l'anticathode vient exciter la matrice avoisinante, de composition différente; c'est donc de lui seul que nous aurons à tenir compte pour estimer l'erreur qu'introduit dans l'analyse l'émission secondaire des régions avoisinantes.

Le principe initial de nos expériences est le même que celui qu'avait utilisé Webster : soit à déterminer la fraction excitée par fluorescence du rayonnement $AK\alpha_1$ d'une anticathode constituée par l'élément A, soumise au bombardement normal d'un faisceau électronique de tension accélératrice V . La surface de l'anticathode est recouverte d'une mince couche d'un élément voisin B; cette couche superficielle est d'épaisseur juste suffisante pour arrêter complètement les électrons du faisceau, qui ne peuvent donc atteindre l'anticathode A; l'émission $AK\alpha_1$ de cette dernière est donc entièrement excitée par fluorescence. L'élément B est choisi de telle sorte que ses raies caractéristiques ne puissent exciter le niveau K de A, l'excitation par fluorescence est alors due uniquement au spectre continu émis par la couche superficielle. Il faut tenir compte évidemment, et c'est là qu'intervient la principale difficulté, de la fraction de ce rayonnement continu qui est absorbé dans la couche B elle-même.

Nous décrivons successivement les deux dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés; le premier permet une estimation rapide de l'importance relative du rayonnement de fluorescence à la sortie de l'échantillon sous l'angle d'émergence utilisé dans le microanalyseur, les résultats étant ainsi directement applicables aux cas concrets qui peuvent se présenter au cours d'une analyse; le second, un peu plus compliqué, permet une détermination absolue de l'émission de fluorescence totale de l'échantillon, corrigée de son absorption dans l'anticathode. (Cette absorption est très importante du fait qu'une grande partie de l'émission secondaire est produite à des profondeurs importantes et il serait difficile de la calculer avec précision.)

Étudions tout d'abord brièvement l'absorption du rayonnement continu dans les couches successives de l'anticathode. Considérons dans ce but une anticathode formée d'une feuille mince d'épaisseur e_0 , soumise à un bombardement électronique normal. Nous nous proposons d'évaluer la proportion de ce rayonnement qui est absorbée dans l'anticathode; nous considérerons uniquement la fraction de l'émission totale qui est dirigée vers le bas

et supposons que sa répartition est isotrope, ce qui est approximativement le cas pour les faibles tensions accélératrices que nous utilisons. Nous admettrons également que l'ensemble du rayonnement peut être considéré comme émis à une profondeur moyenne ε au-dessous de la surface, et nous poserons $e_0 - \varepsilon = e$. Isolons dans le spectre la bande $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ pour laquelle le coefficient d'absorption linéaire de l'anticathode est μ . Soit $I_\lambda d\lambda$ son intensité totale. La nappe de rayons comprise entre les cones axés sur la normale à la couche, de demi-ouvertures α et $\alpha + d\alpha$ aura à la sortie de la couche une intensité

$$dI'_\lambda d\lambda = I_\lambda d\lambda e^{-\frac{\mu e}{\cos \alpha}} \sin \alpha d\alpha.$$

Soit une intensité émergente totale, dans l'angle solide 2π :

$$I'_\lambda d\lambda = I_\lambda d\lambda \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{\mu e}{\cos \alpha}} \sin \alpha d\alpha.$$

Un changement de variables conduit immédiatement à la relation

$$\frac{I'_\lambda}{I_\lambda} = \mu e \int_0^1 e^{-\frac{1}{u}} du = e^{-\mu e} + \mu e E_1(-\mu e).$$

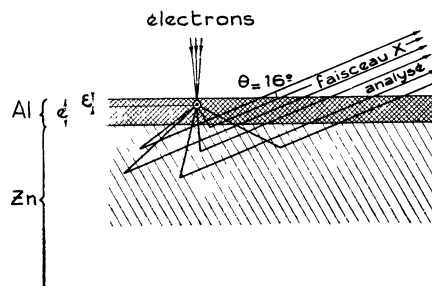


Fig. 9. — Schéma des échantillons (méthode à l'aluminium).

On trouvera figure 9 la courbe représentative de la fonction

$$f(x) = x \int_0^1 e^{-\frac{1}{u}} du$$

qui permet de déterminer l'intensité émergente dans la bande $\lambda, \lambda + d\lambda$ par la relation

$$I'_\lambda = I_\lambda f(\mu e).$$

Passons maintenant aux méthodes expérimentales permettant la détermination de l'importance relative de l'émission secondaire.

1. MÉTHODE DIRECTE A L'ALUMINIUM. — L'anticathode, soigneusement polie, est recouverte par vaporisation sous vide (fig. 9) d'un mince film d'aluminium, d'épaisseur suffisante pour arrêter complè-

tement le faisceau électronique (cette épaisseur étant déduite de la courbe $\varphi_{Al}(\rho z)$ représentée figure 6). La partie du spectre continu capable d'exciter par fluorescence le rayonnement caractéristique $AK\alpha_1$ de l'anticathode sous-jacente est en général faiblement absorbée par la couche d'aluminium. On remarque, d'autre part, que pour toute cette bande de spectre continu et en supposant que l'élément A sous-jacent est de nombre atomique Z supérieur à celui de l'aluminium, les coefficients d'absorption de l'aluminium et de l'élément A varient proportionnellement (aucune bande d'absorption n'intervenant pour l'un ou l'autre élément) :

nous désignerons par k le rapport $\frac{\mu_{Al}}{\mu_A}$, sensiblement

constant tout au long de la bande. Nous supposons l'ensemble du spectre continu émis à la profondeur ε au-dessous de la surface et admettons pour simplifier que cette profondeur moyenne d'émission, exprimée en masse superficielle, correspond pour tous les éléments, et pour une tension accélératrice de 29 kV, à la valeur constante 0,5 mg/cm². Le spectre continu est absorbé avant d'atteindre l'anticathode A sous-jacente par une couche d'aluminium d'épaisseur $e_0 - \varepsilon$; il serait absorbé de la même façon par une couche de l'élément A d'épaisseur $k(e_0 - \varepsilon)$. Désignons, d'autre part, par x l'épaisseur d'une couche de l'élément A de masse superficielle 0,5 mg/cm². On peut admettre enfin que le spectre continu créé par le bombardement de l'aluminium, de nombre atomique 13, présente la même composition spectrale que celui qui serait créé par le même bombardement électronique sur une anticathode formée de l'élément A, l'intensité de chaque radiation étant modifiée dans le rapport $\frac{13}{Z}$.

Nous pouvons en conclure que, lorsque l'anticathode A est recouverte de la couche d'aluminium, son émission $AK\alpha_1$ subit les modifications suivantes :

- L'émission primaire est supprimée;
- L'émission secondaire d'une couche superficielle d'épaisseur $x + k(e_0 - \varepsilon)$ est supprimée;
- L'émission secondaire du reste de l'anticathode est absorbée de la même façon dans l'élément A, mais traverse à la sortie de l'échantillon, sous l'angle d'émergence θ une couche d'aluminium d'épaisseur e_0 , et non plus une couche de l'élément A d'épaisseur $x + k(e_0 - \varepsilon)$. Son intensité est, d'autre part, modifiée à l'émission dans le rapport $\frac{13}{Z}$.

La modification *a* est celle que nous recherchions (isolement du rayonnement secondaire). Il est, d'autre part, immédiat de tenir compte avec précision de la modification *c*.

La modification *b*, par contre, est plus gênante

et nécessite l'introduction d'un terme correctif qu'il serait difficile de calculer avec une grande précision. Mais une évaluation grossière nous suffira du fait que ce terme correctif est petit. Nous pourrions la conduire de la façon suivante :

L'émission secondaire de la couche superficielle se décompose en :

1° Émission secondaire d'une couche d'épaisseur x sous l'action du rayonnement continu dirigé vers l'extérieur de l'anticathode. Nous avons convenu de ne pas en tenir compte.

2° Émission secondaire d'une couche d'épaisseur $k(e_0 - \varepsilon)$ sous l'action du rayonnement continu dirigé vers l'intérieur de l'anticathode.

L'importance de ces deux émissions sera estimée grossièrement à partir de la fraction du spectre continu absorbée dans la couche correspondante (cette fraction étant déduite de la courbe représentée figure 8) et de l'intensité totale du rayonnement de fluorescence, fournie par la méthode absolue que nous étudierons au paragraphe suivant.

Nous avons appliqué la méthode à l'étude de l'importance relative du rayonnement secondaire $Zn K\alpha_1$ émis par une anticathode de zinc pur, et avons obtenu les résultats suivants, dans l'énoncé

desquels il faut bien noter que le rapport $\frac{I_s}{I}$ représente la proportion d'émission secondaire due au rayonnement continu dirigé vers l'intérieur de l'anticathode dans le rayonnement caractéristique total à la sortie de l'anticathode sous l'angle d'émergence $\theta = 16^\circ$ utilisé dans le microanalyseur.

$\frac{I_s}{I} = 0,031$ pour une tension accélératrice du faisceau de 29 kV.

$\frac{I_s}{I} = 0,036$ pour une tension accélératrice du faisceau de 20 kV.

Nous avons étudié de façon analogue les rayonnements $L\alpha_1$ émis par des anticathodes de tungstène et de bismuth (le terme correctif est alors un peu plus incertain du fait de la présence de discontinuités d'absorption). Les divers résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Rayonnements.	Tensions accélératrices (kV).	$\frac{I_s}{I}$.
$Zn K\alpha_1$	20	0,036
	29	0,031
$W L\alpha_1$	20	0,025
	29	0,022
$Bi L\alpha_1$	20	0,060
	29	0,059

On peut estimer la précision de ces résultats à 10 pour 100 environ.

2. MÉTHODE ABSOLUE. — Il nous a semblé utile de compléter les mesures obtenues par cette première méthode par une détermination directe de l'importance relative de la fraction excitée par fluorescence au moment même de l'émission et avant toute absorption au sein de l'anticathode. Nous avons utilisé dans ce but une méthode dans laquelle une fraction connue du spectre continu général de l'anticathode excite le rayonnement secondaire.

Soit, par exemple, à déterminer l'importance du rayonnement secondaire dans une anticathode de cuivre. Nous allons utiliser la méthode des traceurs : sur un bloc de cuivre soigneusement poli, nous déposons par vaporisation sous vide (*fig. 10*) une

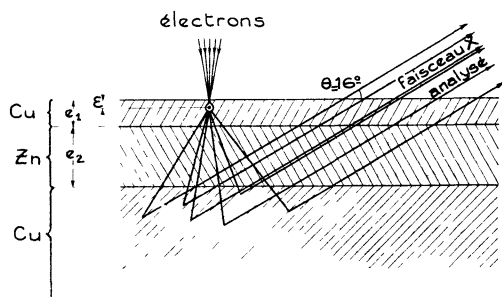


Fig. 10. — Schéma des échantillons (méthode absolue).

couche de zinc d'épaisseur e_1 , puis nous recouvrons le tout d'une couche de cuivre d'épaisseur e_2 . Nous comparons alors l'émission $\text{Zn } K\alpha_1$ de cette anticathode stratifiée à l'émission $\text{Zn } K\alpha_1$ d'un bloc de zinc pur soumis aux mêmes conditions de bombardement électronique normal.

Si l'épaisseur de cuivre e_2 est suffisante, l'émission $\text{Zn } K\alpha_1$ de l'anticathode stratifiée provient uniquement de l'excitation de la couche de zinc par le rayonnement continu issu de la couche de cuivre. Ce rayonnement contient toute une bande de longueurs d'onde susceptible d'exciter le rayonnement $\text{Zn } K\alpha_1$, c'est-à-dire comprises entre λ_K , limite d'absorption K du zinc, et λ_0 , limite haute fréquence du spectre continu; à chacune d'elles correspondent des coefficients d'absorption déterminés dans le cuivre et dans le zinc. Isolons dans l'ensemble du rayonnement continu dirigé vers l'intérieur de l'anticathode une bande étroite, de longueur d'onde λ , et d'intensité I_λ . A l'arrivée sur la couche de zinc, cette intensité a été réduite par absorption dans la couche de cuivre superficielle à la valeur $I_\lambda A_\lambda$; à la sortie de la couche de zinc subsiste une intensité résiduelle $I_\lambda A'_\lambda$. Une fraction $(A_\lambda - A'_\lambda)$ de l'intensité initiale de cette composante monochromatique a donc été utilisée pour exciter le rayonnement secondaire $\text{Zn } K\alpha_1$. En général, $A_\lambda - A'_\lambda$ varie beaucoup avec la longueur d'onde considérée; nous allons voir cependant qu'un choix judicieux des épaisseurs e_1 et e_2 peut

amener la quantité $A_\lambda - A'_\lambda$ à rester voisine d'une constante C pour toutes les longueurs d'onde de la bande (λ_0, λ_K) . Le rayonnement secondaire de la couche de zinc est alors excité par un rayonnement de même composition spectrale que le rayonnement continu général de l'anticathode; son intensité sera égale au produit par C de l'intensité totale du rayonnement secondaire qui prend naissance, sous l'action du même spectre continu, dans un bloc de zinc massif. L'avantage de la méthode consiste dans le fait que le rayonnement secondaire $\text{Zn } K\alpha_1$ est entièrement émis à une profondeur connue, ce qui permet d'appliquer à sa mesure une correction d'absorption bien déterminée.

Cherchons les conditions nécessaires à une constante approximative de la quantité $A_\lambda - A'_\lambda$. Soient μ_1 et μ_2 les coefficients d'absorption linéaires de la radiation λ , respectivement dans le cuivre et dans le zinc. Si nous nous reportons à la courbe représentée figure 8, nous observons immédiatement que la quantité A_λ est fournie par l'ordonnée du point d'abscisse $\log \mu_1 e'_1$, en désignant par e'_1 la quantité $e_1 - \varepsilon$, la quantité A'_λ par celle du point d'abscisse $\log (\mu_1 e'_1 + \mu_2 e_2)$. Remarquons que le rapport $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ ne dépend pas sensiblement de la lon-

gueur d'onde choisie, puisque aucune discontinuité d'absorption, soit du cuivre, soit du zinc, ne se trouve dans la bande (λ_K, λ_0) . Il en est donc de même de la quantité $\log \left(\frac{\mu_1 e'_1 + \mu_2 e_2}{\mu_1 e'_1} \right)$ qui représente la différence des abscisses des deux points d'ordonnées respectives A'_λ et A_λ . La quantité $(A_\lambda - A'_\lambda)$ obtenue sera donc indépendante de la longueur d'onde choisie si la courbe se réduit à une droite. On observera que cette condition est approximativement réalisée dans un espace étendu de part et d'autre du point d'inflexion de la courbe; il suffira dès lors de choisir les épaisseurs e_1 et e_2 de telle sorte que l'ensemble des points représentatifs vienne se répartir sur cette portion de courbe sensiblement rectiligne.

On se trouve alors dans les conditions expérimentales suivantes :

Une composante pénétrante du spectre continu est faiblement absorbée dans la couche superficielle de cuivre et atteint le zinc avec une intensité élevée; mais seule une faible fraction de cette intensité est absorbée par la couche de zinc. Une composante molle, par contre, est fortement absorbée dans la couche de cuivre : elle a une faible intensité à son arrivée sur la couche de zinc, mais une fraction importante de cette intensité sera absorbée par cette dernière.

Nous traiterons à titre d'exemple le cas d'une des anticathodes stratifiées que nous avons utilisées pour nos mesures, et qui fut obtenue par dépôt successif sur un bloc de cuivre d'une couche de zinc

de 4,15 mg/cm², puis d'une couche de cuivre de 2,03 mg/cm². Nous choisissons une tension accélératrice du faisceau électronique $V = 20$ kV.

La bande de longueurs d'onde excitant la couche K du zinc est alors comprise entre les valeurs limites

$$\lambda_0 = 0,617 \text{ Å} \quad (\text{limite quantique})$$

et

$$\lambda_K = 1,2805 \text{ Å} (\text{limite Zn K}).$$

Les calculs peuvent se résumer dans le tableau suivant, où sont portées les valeurs prises par la quantité $A_\lambda - A'_\lambda$ pour λ_0 , λ_K et deux longueurs d'onde intermédiaires.

	λ (Å).			
	0,617.	0,880.	1,00.	1,280.
$\mu_1 e'_1$	0,0588	0,1565	0,221	0,449
$\mu_2 e_2$	0,161	0,436	0,610	1,208
$\mu_1 e'_1 + \mu_2 e_2$	0,2198	0,5925	0,831	1,657
$\log \mu_1 e'_1$	2,769	1,195	1,344	1,652
A_λ	0,808	0,629	0,547	0,357
$\log (\mu_1 e'_1 + \mu_2 e_2)$	1,342	1,772	1,920	0,219
A'_λ	0,549	0,279	0,193	0,058
$A_\lambda - A'_\lambda$	0,259	0,350	0,354	0,299

On voit que la quantité $A_\lambda - A'_\lambda$ varie assez nettement au long de la bande (λ_0 , λ_K), en oscillant autour d'une valeur moyenne voisine de 0,32; on devait s'y attendre, car la linéarité de la courbe dans ce domaine relativement étendu est évidemment très approximative; nous admettons que tout se passe comme si $A_\lambda - A'_\lambda$ était constamment égal à sa valeur moyenne 0,32, le rayonnement absorbé dans la couche présentant alors la même répartition spectrale que l'ensemble du spectre continu; on peut admettre que l'erreur introduite de ce fait est inférieure à 10 pour 100.

Passons maintenant à l'interprétation des résultats expérimentaux et désignons par I l'émission $\text{Zn K}\alpha_1$ de l'anticathode stratifiée, et par I_{Zn} l'émission $\text{Zn K}\alpha_1$, dans les mêmes conditions de bombardement électronique, d'un bloc de zinc pur.

Nous avons obtenu un rapport expérimental $\frac{I}{I_{\text{Zn}}} = 0,021$. Il s'agit là d'intensités corrigées de leur absorption dans l'anticathode; le terme correctif n'est que de 5 pour 100 pour I_{Zn} ; pour déterminer la valeur corrigée I , par contre, il a fallu tenir compte :

a. de l'absorption du rayonnement $\text{Zn K}\alpha_1$ dans une couche de cuivre d'épaisseur e_1 traversée sous l'angle d'émergence $\theta = 16^\circ$;

b. de son absorption dans le zinc lui-même; une difficulté se présente alors du fait que l'émission est répartie dans toute l'épaisseur de la couche de zinc, la majeure partie étant fournie par les couches supérieures; nous avons admis que tout se passe

comme si l'ensemble de l'émission traversait sous l'angle de 16° une couche de zinc de masse superficielle 1,5 mg/cm²; on peut admettre que l'erreur introduite de ce fait reste inférieure à 10 pour 100.

Si l'ensemble du rayonnement continu issu de la couche de cuivre avait été absorbé par le zinc, nous aurions obtenu une émission de fluorescence

$$I_f = \frac{0,021}{0,32} I_{\text{Zn}} = 0,065 I_{\text{Zn}}.$$

En remarquant enfin que l'intensité de chaque radiation du spectre continu est proportionnelle au nombre atomique de l'anticathode (cette hypothèse étant complètement justifiée pour l'introduction d'un terme correctif), nous obtenons pour une anticathode de zinc massif une valeur de l'intensité du rayonnement secondaire

$$I_s^0 = \frac{30}{29} \frac{0,021}{0,32} I_{\text{Zn}} = 0,068.$$

3. COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS PAR LES DEUX MÉTHODES. — Rappelons les résultats fournis par les deux méthodes dans le cas d'une anticathode de zinc soumise à un bombardement de tension accélératrice 20 kV.

a. Intensité du rayonnement secondaire émergeant de l'anticathode sous l'angle de 16° :

$$I_s = 0,036 I_{\text{Zn}} \quad (\text{méthode à l'aluminium});$$

b. Intensité du rayonnement secondaire au moment de l'émission et avant toute absorption dans l'anticathode :

$$I_s^0 = 0,068 I_{\text{Zn}} \quad (\text{méthode absolue}).$$

On voit que le rayonnement secondaire subit une absorption importante dans l'anticathode elle-même du fait de sa grande profondeur moyenne d'émission.

Il serait aisé de prévoir théoriquement le rapport $\frac{I_s}{I_s^0}$ si l'émission secondaire était excitée par un rayonnement monochromatique; si l'on désigne par μ et μ' , les coefficients d'absorption respectifs dans l'anticathode de ce rayonnement exciteur et du rayonnement de fluorescence $\text{Zn K}\alpha_1$, on obtiendrait en admettant pour simplifier que le rayonnement exciteur est produit à la surface de l'anticathode

$$\frac{I_s}{I_s^0} = \frac{L(1+x)}{x}, \quad \text{avec} \quad x = \frac{\mu' \cos \theta}{\mu}.$$

Mais les radiations excitatrices occupent une bande de longueurs d'onde au long de laquelle le coefficient d'absorption massique varie de 38,7 à 291 et la quantité $\frac{L(1+x)}{x}$ de 0,373 à 0,82.

Sans entrer dans un calcul précis faisant intervenir la répartition spectrale du rayonnement continu,

nous remarquerons simplement que nous devons nous attendre à une valeur de l'intensité émergente I_s réduite de moitié environ par absorption dans l'anticathode. Nous obtenons en fait

$$\frac{I_s}{I_s^0} = \frac{0,036}{0,068} = 0,53;$$

l'accord entre les résultats fournis par les deux méthodes peut donc être considéré comme tout à fait convenable.

III. L'émission secondaire et la précision de l'analyse ponctuelle par spectrographie X. —

Nous avons vu que l'émission secondaire excitée par le spectre continu, du fait qu'elle provient d'une région étendue autour du point d'impact de la sonde, pouvait constituer une cause sérieuse de limitation dans la précision de l'analyse : ce sera principalement le cas lorsqu'une très petite région de l'échantillon doit être soumise à une analyse précise, c'est-à-dire lorsque l'analyse doit présenter à la fois des qualités de précision et de pouvoir de résolution.

Nous discuterons tout d'abord l'importance des perturbations apportées aux mesures par l'émission secondaire dans le cas extrême de l'analyse d'un précipité de très petites dimensions, juste suffisantes pour une absorption complète du faisceau électronique (on se trouve alors exactement à la limite du pouvoir de résolution), ce précipité étant inclus au sein d'une matrice de constitution chimique nettement différente. Nous supposons alors, ce qui est sensiblement justifié en général, que la totalité de l'émission secondaire prend naissance dans la matrice, à l'extérieur du précipité, et nous considérerons encore deux cas extrêmes.

a. La concentration dans la matrice de l'élément analysé est nulle. — Soit A l'élément analysé, c_A sa concentration dans le précipité, I_A l'émission $AK\alpha_1$ du précipité, $\mathcal{J}(A)$ l'émission $AK\alpha_1$ du témoin A pur. L'émission I_A se compose uniquement de l'émission primaire; l'émission $\mathcal{J}(A)$, par contre, comprend une émission primaire $I(A)$ et une émission secondaire $I_s(A)$.

Nous avons vu au début que l'on pouvait admettre pour les émissions primaires la relation

$$I_A = c_A I(A).$$

En appliquant lors de l'analyse cette relation aux émissions totales, nous serons conduits à écrire

$$I_A = c'_A \mathcal{J}(A) = c'_A [I(A) + I_s(A)].$$

On en tire

$$\frac{c_A}{c'_A} = 1 + \frac{I_s(A)}{I(A)}.$$

La mesure de concentration est donc entachée d'une *erreur relative*, par défaut, égale à la proportion P_A

de rayonnement secondaire dans l'émission caractéristique (telle qu'elle sort de l'anticathode sous l'angle d'émergence θ) de l'élément A. Dans le cas du zinc, par exemple, une mesure exacte sera obtenue en multipliant par 1,03 la concentration expérimentalement obtenue, les autres corrections [1] ayant été préalablement effectuées.

b. La concentration dans la matrice de l'élément analysé est 100 pour 100. En désignant par \mathcal{J}_A l'émission mesurée lorsque la sonde frappe le précipité, on a la relation

$$\mathcal{J}_A = c_A I(A) + I_s(A) \frac{Z}{Z_A},$$

en désignant par Z le nombre atomique « moyen » du précipité, par Z_A le nombre atomique de l'élément A et en posant $\frac{Z}{Z_A} = k$.

L'application brutale de la loi de proportionnalité conduit à une concentration mesurée c'_A fournie par la relation

$$\mathcal{J}_A = c'_A [I(A) + k I_s(A)].$$

On en tire

$$c'_A - c_A = (1 - c_A) \frac{k I_s(A)}{I(A) + k I_s(A)} \approx (1 - c_A) k \frac{I_s(A)}{I(A)}.$$

La mesure de concentration est donc entachée d'une *erreur absolue* par excès, de grandeur $(1 - c_A) k P_A$. Si la concentration c_A est suffisamment importante, cette erreur pourra être corrigée de façon satisfaisante. Par contre, pour $c_A \ll 1$, le terme correctif peut devenir plus important que la quantité à corriger et le résultat de l'analyse devient incertain. A titre d'exemple, nous observerons que dans l'analyse d'un précipité de nombre atomique moyen 25, inclus dans une matrice de zinc pur la concentration apparente du zinc dans le précipité sera au moins égale à 2,5 pour 100, même si le précipité ne contient pas de zinc; la concentration du zinc dans le précipité devra être au moins égale à 4 ou 5 pour 100 pour une mesure de précision acceptable.

Nous devons donc considérer comme douteux de tels dosages d'éléments à faible concentration dans des régions de petit volume entourées par un milieu où l'élément dosé est présent à forte teneur; ce cas est d'ailleurs le plus défavorable qui puisse se présenter, car d'autres facteurs, comme par exemple la présence au voisinage de la sonde d'électrons diffusés par le bord du diaphragme (présence qu'il est difficile d'éviter complètement) peuvent alors venir influencer les résultats de l'analyse de façon appréciable; en pratique, on s'arrangera pour déterminer par différence la concentration cherchée.

En dehors de ces deux cas extrêmes, le terme correctif sera plus difficile à déterminer de façon précise, mais son importance sera moins grande d'une façon générale et l'on pourra se contenter d'en faire une estimation approchée, dans laquelle

on fera intervenir l'absorption du spectre continu dans les divers éléments composant la région avoisinante (la composition de cette région ayant été préalablement déterminée approximativement au moyen du microanalyseur).

Il nous reste enfin à considérer le cas d'un précipité de dimensions un peu plus importantes, absorbant une partie non négligeable du spectre continu; la correction devient alors beaucoup plus incertaine du fait que la forme du précipité à l'intérieur de l'échantillon est inconnue; on peut cependant remarquer que dans ce cas :

a. le terme correctif est faible et l'on pourra se contenter de l'estimer de façon tout à fait grossière;

b. Il est loisible à l'expérimentateur de procéder

à l'analyse d'un précipité de même nature et de dimensions suffisamment faibles (les précipités de même nature étant en général facilement reconnus sur la micrographie).

Conclusion. — Il semble donc bien que l'on puisse conclure que l'émission secondaire de fluorescence, qui constitue le phénomène le plus gênant dans l'interprétation d'une analyse ponctuelle par spectrographie X, peut être estimée dans la plupart des cas avec une précision suffisante pour que l'erreur résiduelle qu'elle entraîne sur les diverses concentrations soit amenée au même niveau que les erreurs expérimentales.

Manuscrit reçu le 6 octobre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] CASTAING R. — *Thèse de doctorat*, publication O. N. E. R. A. n° 55.
[2] COMPTON A. H. et ALLISON S. K. — X-Rays in Theory and Experiment, p. 76.

- [3] COMPTON A. H. et ALLISON S. K. — *Loc. cit.*, p. 79.
[4] TERRIL. — *Phys. Rev.*, 1924, **24**, 616.
[5] WEBSTER D. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1928, **14**, 330-339.
-