

SUR L'EXPLORATION ET L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE D'UN ÉCHANTILLON PAR UNE SONDE ÉLECTRONIQUE

R. CASTAING et A. GUINIER,
O. N. E. R. A., Université de Paris.

Nous poursuivons actuellement à l'Office national d'études et de recherches aéronautiques des recherches sur les possibilités d'analyse chimique locale à l'aide de sondes électroniques.

Le principe de la méthode est le suivant : lorsqu'un corps est atteint par un faisceau d'électrons, il émet un rayonnement X contenant les radiations caractéristiques des éléments constitutants. Il est donc en principe possible, par l'analyse du faisceau de rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'une sonde électronique de faibles dimensions, de déterminer la composition chimique du très petit volume de matière irradié par le faisceau d'électrons. L'objet de cette communication est d'exposer les diverses modifications qui ont été apportées à l'appareil expérimental décrit au dernier Congrès de Delft et de discuter les possibilités de la méthode.

Le schéma de l'appareil utilisé est représenté par la figure 1. L'ensemble du canon à électrons et des deux lentilles électrostatiques réductrices permet d'obtenir une sonde dont le diamètre réel peut varier de $0,5 \mu$ à 2μ environ pour un courant de faisceau allant de 10^{-8} à 10^{-7} A. Le dispositif de correction d'astigmatisme permet en outre d'imprimer à la sonde de faibles déplacements, d'amplitude maximum 10μ environ, perpendiculairement à l'axe. La mise au point précise de la sonde sur l'échantillon est obtenue au moyen d'un potentiomètre alimenté par une batterie de piles. L'objet est supporté par un dispositif qui permet de lui faire subir des déplacements perpendiculaires à l'axe d'amplitude maximum, 2 mm environ, et un déplacement le long de l'axe.

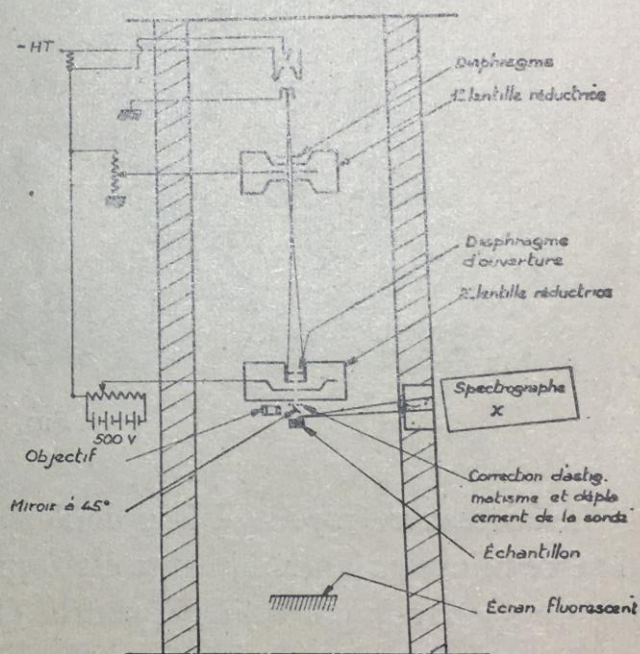


FIG. 1.

Il est nécessaire de connaître exactement le point où la sonde atteint l'échantillon. Nous installons actuellement pour cela un viseur constitué par un objectif de microscope ordinaire associé à un oculaire à réticule placé à l'extérieur de l'appareil. L'objectif est précédé d'un miroir plan incliné à 45° ; ce miroir, placé entre la lentille et l'objet, est percé d'un trou central de 0,3 mm de diamètre permettant le passage du faisceau d'électrons. Un système de vis de réglage permet de fixer l'objectif à une position telle que la croisée du réticule corresponde à la position moyenne de la sonde. Par suite de la faible profondeur de champ de l'objectif, la position de l'échantillon pourra ainsi être réglée dans les trois dimensions, et la mise au point de la sonde sera automatique.

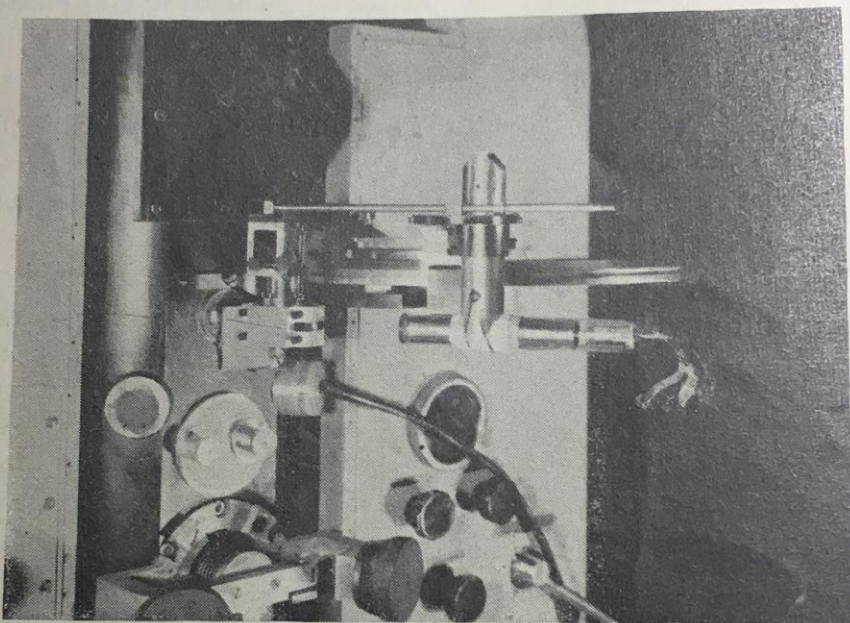


FIG. 2.

Le faisceau de rayons X issu de l'objet quitte l'appareil par traversée d'une fenêtre mince en aluminium et est reçu sur un dispositif d'analyse constitué par un spectrographe à quartz courbé (fig. 2).

Ce spectrographe, construit au laboratoire, permet l'analyse de rayonnements de faible intensité. Il est constitué par une lame de quartz courbée à 500 mm de rayon dans une presse métallique et un compteur de Geiger-Muller permettant de mesurer l'intensité réfléchie. La presse et le compteur sont supportés par deux chariots guidés par une glissière en forme d'arc de cercle et un dispositif simple de crémaillères permet d'assurer au compteur une vitesse de rotation double de celle de la lame de quartz. Un ensemble de deux tiges guide le compteur de telle sorte qu'il soit constamment dirigé vers le centre du quartz. Diverses vis de réglage permettent d'ajuster la position et le rayon du cercle décrit par le quartz, ainsi que l'orientation du quartz tangentielllement à ce cercle.

Des essais effectués sur un échantillon de cuivre pur nous ont conduits à une intensité dans la raie $K\alpha_1$ supérieure à 100 impulsions par seconde pour une sonde de 1 μ de diamètre et une tension accélératrice de 30 kV. Cette sensibilité est rendue possible d'une part par la correction d'astigmatisme qui nous a permis d'améliorer considérablement la brillance de la sonde, d'autre part par le fait que le très faible diamètre de la source de rayons X permet au quartz de fonctionner dans des conditions de rendement optima.

Les premiers essais de l'appareil, qui avaient été exposés au dernier Congrès de Delft, concernaient uniquement son emploi pour l'analyse qualitative ; l'importance de l'intensité obtenue nous permet maintenant d'étudier les possibilités de la méthode pour le dosage quantitatif des éléments constituant un alliage. Il s'agit donc de voir s'il est possible, connaissant l'intensité de l'émission $K\alpha$ d'un élément dans un alliage, d'en déduire la concentration de cet élément dans l'alliage.

Nous pouvons tout d'abord admettre que si l'échantillon pris comme anticathode est constitué par une feuille infiniment mince d'épaisseur $d\chi$ perpendiculaire au faisceau, l'émission $K\alpha$ (A) d'un des éléments constitutifs A pour une tension accélératrice donnée et une intensité électronique I_0 est proportionnelle à la concentration atomique de l'élément A dans l'échantillon, soit :

$$J(A) d\chi = K I_0 n_A d\chi$$

n_A étant le nombre d'atomes A par cm^3 dans l'échantillon.

On peut s'apercevoir immédiatement que cette proportionnalité de l'émission X à la concentration, qui est vraie dans le cas d'une couche infiniment mince, ne l'est certainement plus en général dans le cas d'un échantillon épais. Cela tient à la différence de pouvoir diffusant des divers éléments pour les électrons.

Considérons par exemple un alliage binaire AB et supposons dans un cas extrême que l'élément B ne soit pas du tout diffusant pour les électrons. Nous pouvons alors retirer de l'échantillon tous les atomes de B sans rien changer de son interaction avec le faisceau d'électrons. Nous sommes alors en présence d'un objet qui ne diffère de l'élément A pur que par une distance moyenne des atomes supérieure, c'est-à-dire d'un élément A « dilaté » dont l'émission $K\alpha$ (A) sous l'impact d'un faisceau d'électrons sera la même que celle de l'élément A pur. On voit que, dans ce cas extrême, l'émission $K\alpha$ (A) fournie par l'alliage AB est indépendante de la concentration de l'élément A dans l'alliage. Ceci peut être interprété par le calcul d'une façon très simple.

Considérons donc un échantillon massif constitué par un alliage AB dans lequel les nombres d'atomes A et B par cm^3 sont respectivement n_A et n_B . Le faisceau d'électrons, en pénétrant dans l'objet, subit une diffusion entraînant une perte d'énergie qui croît avec la profondeur de pénétration. Il en résulte

que, sous l'impact du faisceau, l'émission $K\alpha$ (A) de l'élément A dans une tranche de métal d'épaisseur $d\tau$ située à la profondeur τ est de la forme

$$J_{\tau}(n_A) d\tau = K I_0 n_A f(\tau) d\tau,$$

$f(\tau)$ étant une fonction qui décroît rapidement quand τ augmente et s'annule pour la profondeur de l'ordre du micron où l'énergie des électrons devient inférieure à eV_0 , V_0 étant le seuil d'excitation de la raie $K\alpha$ (A).

La fonction $f(\tau)$ dépend évidemment de la composition chimique de l'alliage, la diminution de l'énergie électronique avec la profondeur étant plus rapide pour les éléments lourds que pour les éléments légers. On peut tenir compte de ce fait en remplaçant la fonction $f(\tau)$ par la fonction

$$\varphi[(\lambda_1 n_A + \lambda_2 n_B) \tau],$$

où φ est une fonction indépendante des concentrations relatives n_A et n_B et, où λ_1 et λ_2 représentent ce que l'on peut appeler les « coefficients de ralentissement » respectifs des éléments A et B pour des électrons de tension accélératrice initiale donnée.

L'émission $K\alpha$ (A) de l'élément A dans la tranche $d\tau$ devient alors

$$J_{\tau}(n_A) d\tau = K I_0 n_A \varphi[(\lambda_1 n_A + \lambda_2 n_B) \tau] d\tau.$$

Si nous négligeons l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon, l'émission totale $K\alpha$ (A) devient

$$J(n_A) = K I_0 n_A \int_0^{\infty} \varphi[(\lambda_1 n_A + \lambda_2 n_B) \tau] d\tau,$$

soit, par un changement de variable d'intégration :

$$J(n_A) = K I_0 \frac{n_A}{\lambda_1 n_A + \lambda_2 n_B} \int_0^{\infty} \varphi(\tau) d\tau.$$

Pour un échantillon constitué par l'élément A pur, l'émission serait

$$J(A) = K I_0 \frac{1}{\lambda_1} \int_0^{\infty} \varphi(\tau) d\tau.$$

On a donc la relation

$$J(n_A) = \frac{\lambda_1 n_A}{\lambda_1 n_A + \lambda_2 n_B} J(A).$$

Le rapport $J(n_A)/J(A) = k$ est égal au rapport des intensités données par le spectrographe dans le cas de l'alliage et dans le cas de l'élément A pur. On en déduit la concentration atomique de A dans l'alliage par la relation

$$c_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{k}{(1 - \lambda_1/\lambda_2)k + \lambda_1/\lambda_2}.$$

Le rapport λ_1/λ_2 doit être préalablement déterminé une fois pour toutes par analyse d'un alliage AB de composition connue.

On remarquera que pour un alliage dilué en constituant A, la relation intensité-concentration se ramène à

$$c_A = k \lambda_0 / \lambda_A.$$

Si, par exemple, on mesure l'émission $K\alpha$ du cuivre dans un alliage aluminium-cuivre de concentration atomique en cuivre 1,7 %, on trouve une intensité qui est environ 3,8 % de l'intensité fournie dans les mêmes conditions par un bloc de cuivre pur. On peut en déduire le rapport $\lambda_{Cu}/\lambda_{Al}$ des coefficients de ralentissement respectifs des atomes de cuivre et d'aluminium pour des électrons de 30 kV. On trouve ainsi :

$$\lambda_{Cu}/\lambda_{Al} = 2,4.$$

Ce nombre correspond sensiblement au rapport des nombres atomiques $29/13 = 2,23$.

Si l'un des constituants présente pour le rayonnement $K\alpha$ étudié un coefficient d'absorption élevé, il convient d'effectuer sur l'intensité du rayonnement une correction d'absorption.

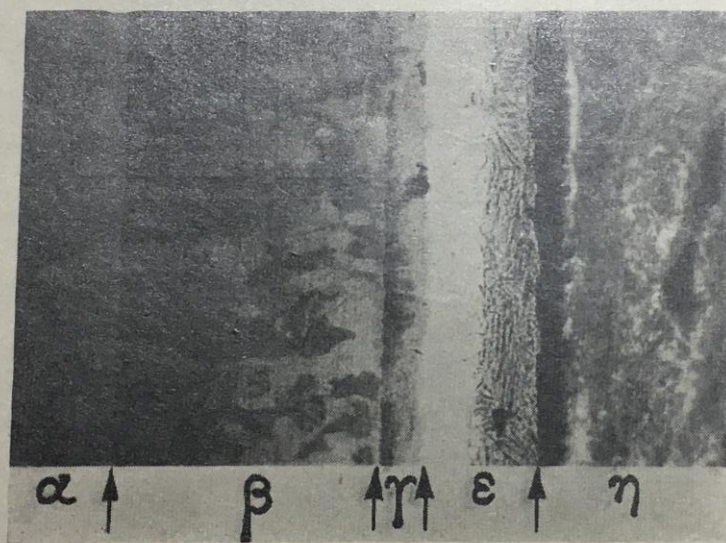


FIG. 3.

Cette correction exige la connaissance, non plus seulement des coefficients λ_1 et λ_2 , mais aussi de la forme de la fonction $\varphi(\gamma)$. Elle peut être déterminée par un étalonnage préalable où l'on mesure la variation de l'intensité X émise avec l'angle d'émergence par un échantillon formé de l'un des éléments constituants à l'état pur. Le terme correctif est d'autant plus important que l'angle d'émergence du faisceau de rayons X est plus faible. Il reste cependant en général très inférieur à 10 % pour des angles d'émergence de 10° environ.

Nous avons appliqué cette méthode d'analyse à un échantillon de diffusion argent-zinc obtenu par chauffage de quelques heures à 400° d'un placage des deux métaux.

La micrographie de l'échantillon dans la zone de diffusion est représentée par la figure 3. On peut voir la succession des diverses phases α (Ag), β , γ , ϵ et η (Zn). Les limites de ces phases correspondent à des variations brusques de la concentration ; de plus, la concentration varie de façon uniforme à l'intérieur d'une même phase.

La figure 4 représente la courbe obtenue par analyse quantitative du zinc dans la zone de diffusion. On remarquera les sauts brusques de concentra-

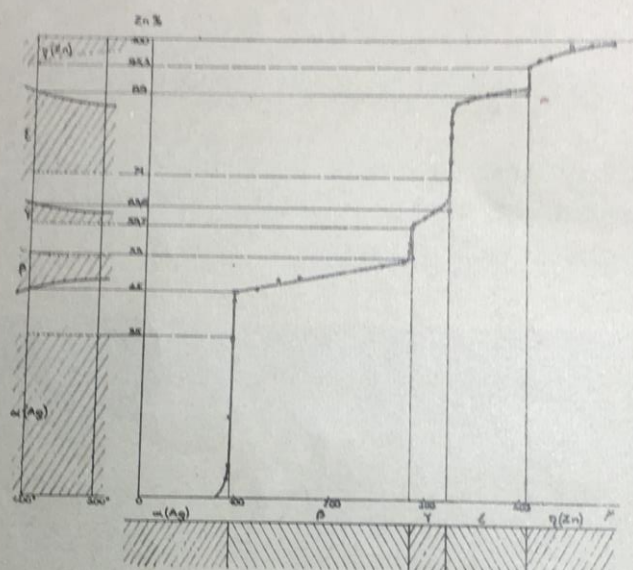


FIG. 4.

tion correspondant au passage d'une phase à l'autre, ainsi que la variation lente de concentration à l'intérieur des phases. La courbe de solubilité des deux métaux a été tracée à côté. L'intersection des diverses branches de la courbe par la droite d'abscisse 400° donne les concentrations correspondant au passage d'une phase à l'autre.

Cette courbe de diffusion a été obtenue en faisant subir à la courbe expérimentale des intensités Kx du zinc tout d'abord la correction d'absorption du rayonnement X qui ne dépasse pas 3%, puis la correction λ_2/λ_1 vue plus haut. La valeur de λ_2/λ_1 a été déterminée à partir d'un point de la courbe elle-même pour lequel la concentration est bien connue par la courbe de solubilité, en l'occurrence le point de transition des phases α et β où la concentration en zinc du côté de β est 45%. L'intensité Kx (Zn) était pour ce point 40,5 % de l'intensité fournie par le zinc pur. On peut en déduire pour le rapport $\lambda_{Zn}/\lambda_{Ag}$ la valeur 0,83. On voit que, la correction une fois effectuée, les autres points de la courbe concordent bien avec les valeurs que l'on peut déduire de la courbe de solubilité, à 1 ou 2% près. Seule la tran-

sition γ - ϵ présente une concentration nettement différente de celle que l'on pouvait prévoir ; cela pourrait s'expliquer par une forme très dissymétrique de la courbe de diffusion dans la phase ϵ , entraînant une chute très brusque de la concentration en zinc au voisinage de sa limite ; cette interprétation impliquerait une variation très rapide du coefficient de diffusion avec la concentration et semble difficilement admissible du point de vue théorique. Il apparaît plus logique de considérer que la valeur 71 % déduite de la courbe de solubilité est nettement erronée. De nouvelles mesures sont nécessaires pour préciser ce point.

On peut enfin déduire de la rapidité du passage d'une phase à l'autre la valeur approchée de 3 à 4 μ pour le pouvoir de résolution. L'appareil de mesure de l'intensité X que nous avons employé pour établir cette courbe était un simple intégrateur et non un appareil à numération individuelle des impulsions, ce qui nous a contraints, pour obtenir une précision suffisante, à employer une sonde relativement intense, de diamètre réel 2 μ . On peut en déduire que le pouvoir limite de résolution de la méthode est d'environ 1 à 2 μ pour une tension accélératrice de 30 kV.

Cette limite de résolution est imposée par la diffusion des électrons dans la matière et pourrait être abaissée de deux façons.

On peut tout d'abord réduire le volume de diffusion des électrons par abaissement de leur tension accélératrice, mais on est rapidement limité dans cette voie par la décroissance de l'intensité X émise.

Un second moyen consisterait à analyser le faisceau de rayons X sous émergence rasante, de façon à éliminer, par absorption du rayonnement X dans la matière, l'émission des couches profondes. On est conduit dans ce cas à utiliser de grandes tensions accélératrices pour diminuer la diffusion des électrons dans la couche superficielle. La correction d'absorption du rayonnement X devient alors fondamentale et conduit à des équations intégrales assez compliquées. Ces difficultés n'apparaissent d'ailleurs que pour les échantillons métallographiques massifs et disparaîtraient dans le cas de couches minces, d'épaisseur 1 μ par exemple.

De toute manière, et même dans le cas des échantillons épais, le pouvoir de résolution pourrait théoriquement être amélioré dans de grandes proportions, mais nous n'avons pas encore entrepris d'expériences à ce sujet.

INTERVENTION de Mr BROWN.

The application which Mr CASTAING has made of his "microscope" is a problem which might also have been tackled by radio-isotopic methods, probably with vastly inferior resolution. It would however be interesting to compare the resolutions and ease of operation of the two methods.