

Le microanalyseur à sonde électronique

par R. CASTAING (*) (**)

Il est souvent important pour le métallographe de pouvoir déterminer la composition chimique d'une petite région déterminée d'un échantillon métallurgique; or, la spectrographie lumineuse était seule jusqu'à présent à permettre une analyse relativement ponctuelle. On utilise en général une étincelle canalisée par un trou de faible diamètre, et n'intéressant par conséquent qu'un volume très réduit de l'échantillon; le spectre lumineux émis provient des atomes contenus primitivement dans ce petit volume, et son analyse au moyen d'une spectrographie permet l'analyse chimique de la région étudiée. Une telle méthode présente deux inconvénients principaux :

Tout d'abord, la relation entre la concentration des divers éléments dans la région analysée et l'intensité des raies correspondantes est loin d'être simple, et l'analyse doit procéder par comparaison à des témoins de composition voisine de celle de l'alliage étudié.

En second lieu, la localisation de l'analyse ne peut guère être poussée au-dessous du vingtième de millimètre, ce qui réduit considérablement son intérêt en métallurgie; il faut chercher la vraie cause de cette limitation dans le caractère destructif de l'analyse spectrographique ordinaire; la vaporisation préalable du métal étant nécessaire pour l'excitation des atomes constituants par l'étincelle, il est clair que l'obtention de raies utilisables est liée à la destruction d'une quantité minima de métal.

Nous étions donc conduits, pour localiser l'analyse de façon plus poussée, à employer une méthode d'un caractère rigoureusement non-destructif, et nous avons cherché à utiliser, non plus le spectre lumineux émis par l'échantillon sous l'excitation d'une étincelle, mais le spectre de rayons X qu'il émet sous l'impact d'un faisceau d'électrons.

Ce spectre X contient les raies caractéristiques des divers éléments constituants, raies qui sont en très petit nombre, ce qui simplifie beaucoup son utilisation en supprimant toute possibilité d'ambiguïté. D'autre part, le faisceau d'électrons peut aisément être focalisé sur la surface de l'échantillon au moyen de lentilles électroniques, de telle sorte que seule une très petite région de cette surface soit irradiée; un tel rassemblement d'électrons sur une petite surface porte le nom de *sonde électronique*, et il est facile d'obtenir une sonde de un micron de diamètre. La pénétration ultérieure des électrons dans la masse de l'échantillon étant très faible et de l'ordre du micron pour les tensions accélératrices usuelles, on voit que le volume intéressé par l'analyse sera de l'ordre du micron cube, ce qui constitue un progrès très important par rapport à la spectrographie lumineuse ponctuelle.

La figure 1 représente le schéma de l'appareil expérimental, qui a été réalisé par transformation d'un microscope électronique C.S.F. La sonde électronique est obtenue en formant une image réduite de la cathode au moyen de deux lentilles électrostatiques. La première lentille réductrice est l'objectif du microscope original; elle est alimentée par un potentiomètre qui permet de faire varier sa distance focale entre 6 et 40 mm environ. La seconde lentille réductrice a été construite au Laboratoire. Sa distance focale est de 14 mm et, par suite de la forme spéciale des électrodes, son foyer image où se

(*) Communication présentée aux Journées Métallurgiques d'Automne de la Société Française de Métallurgie, le 23 octobre 1952.

(**) Une part importante de la substance de cette communication a fait l'objet de publications antérieures (1, 2, 3). Seule la partie concernant la justification expérimentale de la proportionnalité intensité des raies caractéristiques-concentration contient des résultats nouveaux qui sont ici exposés sommairement et feront l'objet d'une prochaine publication.

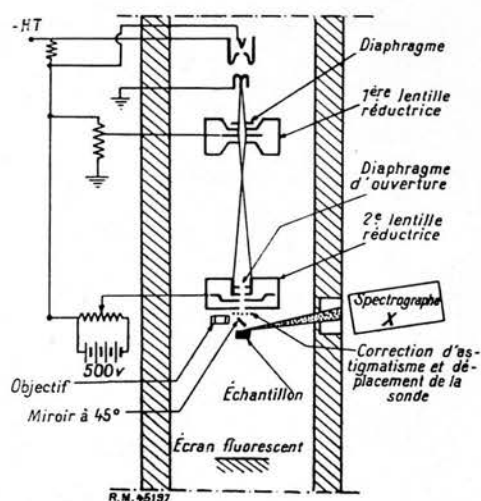


Fig. 1.

forme la sonde se trouve à 6 mm environ au-dessous de l'électrode inférieure, ce qui permet au rayonnement X émis par l'échantillon de sortir librement. L'électrode centrale est alimentée par un potentiomètre qui permet de modifier très légèrement sa distance focale pour régler la mise au point de la sonde sur l'échantillon; d'un autre côté, la manœuvre du potentiomètre d'alimentation de la première lentille réductrice permet de faire varier le courant électronique transporté par la sonde.

Le point d'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon est repéré par un viseur qui comprend un miroir à 45° placé au-dessus de l'objet et percé d'un trou pour le passage du faisceau, et un objectif de microscope ordinaire associé à un oculaire à réticule placé à l'extérieur de l'appareil. L'échantillon est supporté par un dispositif qui permet de le déplacer dans trois directions perpendiculaires pendant le passage du faisceau; on peut ainsi amener un point quelconque de sa surface sous l'impact de la sonde électronique, matérialisée par la croisée de réticule; de plus, la faible profondeur de champ du viseur permet de retrouver automatiquement la mise au point de la sonde sur l'échantillon, après un réglage préalable.

Le rayonnement X émis par la région bombardée sort de l'appareil par traversée d'une fenêtre mince en polyéthylène, et est analysé au moyen d'un spectrographe à quartz courbé. Ce spectrographe est spécialement adapté à l'analyse de rayonnements peu intenses issus de sources ponctuelles. Il comprend une lame de quartz système Johansson entraînée par une glissière le long de son cercle de focalisation, et un compteur de Geiger-Muller qui permet de mesurer l'intensité réfléchie. Il suffit de déplacer le chariot porte-quartz le long de la glissière pour obtenir successivement la réflexion sélective des raies des divers éléments, de sorte que la glissière peut être directement graduée en tableau de Mendeleïeff. Le faible diamètre de la source de rayons X constituée par le volume analysé permet au spectrographe de travailler dans des conditions de rendement optima; il en résulte

d'une part que le pouvoir de résolution est excellent: le doublet $K\alpha_1-K\alpha_2$ est dans tous les cas très largement séparé; d'autre part les réflexions sont très intenses; si par exemple la sonde qui transporte un courant de l'ordre du centième de microampère sous une tension accélératrice de 30 kV bombarde un échantillon de cuivre pur, le compteur enregistre une intensité d'environ 1000 impulsions par seconde dans la raie $Cu K\alpha_1$. Par contre, le fond continu, qui est dû au rayonnement cosmique et au spectre continu du rayonnement X, est de l'ordre de deux impulsions par seconde dans les mêmes conditions. La sensibilité et le contraste sont donc bien suffisants pour une mesure précise de l'intensité des raies, et c'est ce qui va nous permettre d'effectuer l'analyse quantitative de l'échantillon.

Voyons comment une telle analyse pourra être conduite. La région de l'échantillon à étudier est amenée sur la croisée de réticule, et reçoit par conséquent le faisceau d'électrons. L'opération débute alors par une analyse qualitative qui s'obtient de façon très simple en faisant balayer par le spectrographe tout son domaine de fréquences; les éléments présents dans le volume analysé se signalent immédiatement par une intensité réfléchie importante pour la longueur d'onde de leur raie caractéristique. Dans l'appareil expérimental actuel, la bande de longueurs d'ondes analysée par le spectrographe s'étend de 1,4 à 2,8 Å; elle comprend les raies $K\alpha$ des éléments compris entre le titane et le zinc, soit la série du fer, le cuivre et le zinc; elle comprend également les raies L des éléments compris entre le caesium et le rhénium; seuls ces éléments sont donc détectables actuellement. Il sera cependant très aisé d'étendre, par l'emploi de deux spectrographes, les possibilités d'analyse à tous les éléments au-dessus d'un certain nombre atomique; on peut espérer descendre jusqu'au nombre atomique 12, c'est-à-dire au magnésium; les éléments très légers par contre, comme par exemple le carbone, ont des raies caractéristiques trop absorbables pour se prêter de façon pratique à cette méthode d'analyse.

Une fois terminée l'analyse qualitative, qui est immédiate, supposons que nous voulions déterminer la concentration massique C_A d'un élément A présent dans la région analysée. Le spectrographe est ajusté sur la raie caractéristique ($K\alpha_1$ par exemple) de l'élément A et on note l'intensité émise par l'alliage dans cette raie, en nombre d'impulsions par seconde dans le compteur de Geiger. Puis, sans toucher au réglage du faisceau électronique et au spectrographe, on remplace l'échantillon sous l'impact de la sonde par un témoin constitué par l'élément A pur, et on note l'intensité reçue par le compteur. Soit I_A l'intensité émise par l'alliage, $I(A)$ l'intensité émise par l'élément A pur dans les mêmes conditions. Il se trouve, et c'est là l'un des avantages principaux de cette méthode d'analyse, que le rapport $I_A/I(A)$ est égal en première approximation à la concentration massique c_A de l'élément A dans le volume analysé.

Nous avons pu vérifier que, si les éléments contenus dans le volume analysé ne sont pas trop éloignés dans la classification périodique, l'emploi de cette première

approximation n'entraîne pas d'erreur supérieure à 1 % dans la détermination des concentrations; or, cette approximation n'exige aucun étalonnage préalable et ne nécessite que la lecture de deux intensités; la mesure d'une concentration peut se faire en moins d'une minute.

Nous arrivons ainsi à l'aspect fondamental de la méthode d'analyse utilisant les sondes électroniques; c'est son caractère absolu qui rend inutile le recours, indispensable en spectrographie lumineuse, à des alliages témoins de constitution voisine de celle de l'alliage à étudier. Ce caractère absolu est d'ailleurs nécessaire pour le développement pratique d'une méthode d'analyse ponctuelle, car il serait impossible d'obtenir toute une gamme de témoins à diverses concentrations, et qui soient homogènes à petite échelle.

La proportionnalité de l'émission des raies caractéristiques X à la concentration constitue donc le fondement sur lequel repose toute la méthode, tout au moins en tant que méthode pratique d'analyse sortant du cadre du Laboratoire, et il était nécessaire de l'appuyer sur d'autres vérifications que des analyses d'alliages de composition connue, en nombre forcément limité, ou des considérations théoriques obligatoirement approximatives en un domaine aussi complexe que celui de la pénétration diffuse des électrons dans la matière.

Une théorie élémentaire (2) de l'émission des raies caractéristiques par une anticathode épaisse suggère le résultat suivant: l'un des facteurs considérés jusqu'à présent comme fondamentaux, en l'occurrence le ralentissement progressif des électrons dans la matière, qui les rend au bout d'un certain parcours inaptés à exciter le niveau X nécessaire, doit en fait être considérée comme secondaire devant le phénomène prépondérant d'« absorption » des électrons dans l'anticathode. Or, cette absorption dépend principalement de la masse spécifique de l'anticathode, et varie assez peu avec sa nature chimique.

Considérons un faisceau d'électrons de caractéristiques données (tension accélératrice et intensité). Il frappe norma-

lement une anticathode plane constituée par un certain élément A. Chaque tranche dz située à la profondeur z dans l'anticathode émet une raie caractéristique (la raie $A K\alpha_1$ par exemple) avec une certaine intensité que nous désignerons par $dI = \varphi(\rho z) d(\rho z)$, ρ étant la masse spécifique de l'anticathode. On peut prévoir théoriquement que la fonction $\varphi(\rho z)$ varie peu avec l'élément A constituant l'anticathode, et cela suffit pour que la proportionnalité émission des raies caractéristiques - concentration soit assurée dans le cas d'une anticathode complexe. Mais cette pré-

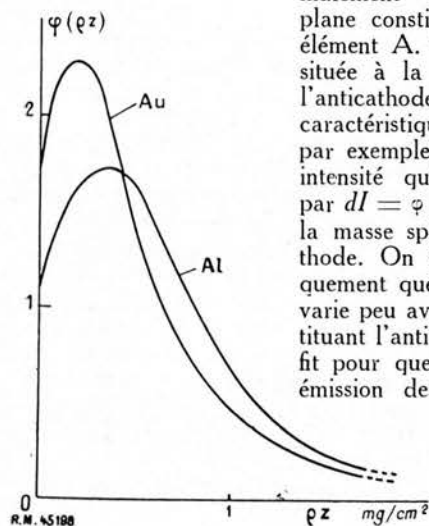
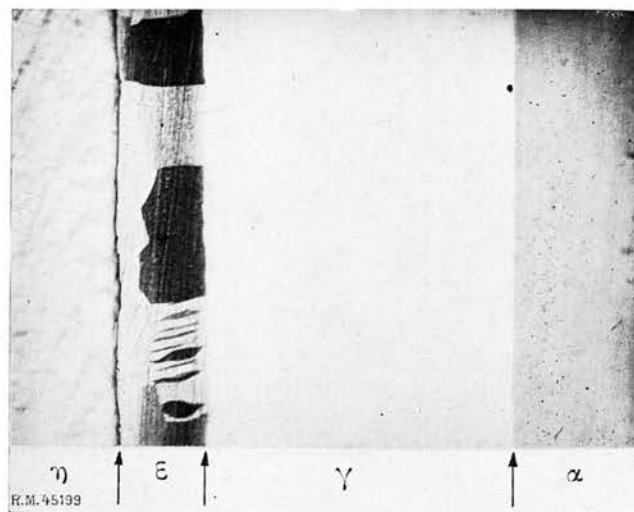


Fig. 2.

Fig. 3. — $G = 500$.

vision théorique ne peut être obtenue qu'au prix de larges approximations, et il nous a semblé nécessaire de l'étayer par une détermination expérimentale directe de la fonction $\varphi(\rho z)$.

Nous ne décrivons pas le processus expérimental de ces mesures qui feront l'objet d'une prochaine publication; on trouvera (fig. 2) les courbes représentatives des fonctions $\varphi(\rho z)$ obtenues expérimentalement pour des anticathodes d'aluminium et d'or. En fait, elles diffèrent un peu l'une de l'autre, mais il suffit pour que la proportionnalité émission-concentration soit assurée dans le cas d'une anticathode complexe que la valeur de

l'intégrale $\int_0^\infty \varphi(\rho z) d(\rho z)$ soit la même pour tous les éléments. Ce résultat se trouve vérifié pour les éléments Al et Au avec une bonne précision; ces éléments sont assez éloignés dans la classification périodique pour que l'on puisse en déduire que la proportionnalité de l'intensité des raies caractéristiques à la concentration constitue en première approximation un résultat général, valable pour toutes les combinaisons d'éléments qu'il sera possible de réaliser. Le caractère absolu qui en résulte pour la méthode d'analyse proposée constitue dès lors, toute question de pouvoir de résolution mise à part, un avantage important sur la spectrographie lumineuse, par exemple.

Le problème ne se présente cependant pas toujours de façon aussi simple, et il est parfois nécessaire d'effectuer quelques corrections sur le résultat de la mesure, pour tenir compte de l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon lui-même, et aussi de la présence éventuelle d'un rayonnement secondaire de fluorescence; mais ces corrections peuvent se faire de façon sûre et rapide et n'exigent pas de mesures supplémentaires.

Passons maintenant à quelques exemples d'application de cette méthode d'analyse ponctuelle. Un premier champ d'applications est évidemment fourni par les pro-

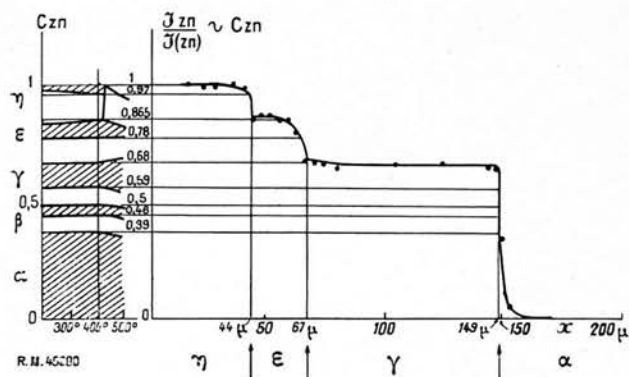


Fig. 4.

blèmes de diffusion. La figure 3 représente la micrographie d'un échantillon de diffusion cuivre-zinc obtenu par chauffage d'une heure à 400° d'un placage des deux métaux. On voit apparaître deux phases intermédiaires; il y en a en fait trois, mais la phase β est représentée par une couche d'épaisseur voisine du micron et n'est pas visible sur le cliché. L'ensemble de la zone de diffusion a environ 1/10 de mm de largeur. On peut alors en déplaçant la sonde au travers de la zone de diffusion, effectuer en tout point l'analyse quantitative ponctuelle de l'échantillon, c'est-à-dire déterminer la courbe de diffusion cuivre-zinc.

La figure 4 représente la courbe obtenue par l'analyse du zinc, c'est-à-dire en réglant le spectrographe sur la raie $ZnK\alpha_1$. On remarquera les variations brusques de concentration qui correspondent au passage d'une phase intermédiaire à la suivante, ainsi que la variation progressive de concentration au sein d'une même phase. Le diagramme d'équilibre des deux métaux a été tracé à côté. Les intersections de ce diagramme par la droite d'abscisse 400° doivent fournir les concentrations limites correspondant au passage d'une phase à la suivante. On voit que l'accord est satisfaisant, sauf pour la limite de la phase γ du côté des fortes teneurs en cuivre. Cette discordance pourrait s'interpréter en admettant une décroissance très rapide de la concentration en zinc dans la phase γ au voisinage immédiat de cette limite.

On peut également tracer la courbe de diffusion en analysant quantitativement le cuivre dans l'échantillon de diffusion, c'est-à-dire en réglant le spectrographe sur la raie $CuK\alpha_1$. La figure 5 représente la courbe de diffusion obtenue; il est possible de vérifier que la somme des ordonnées de ces deux courbes est en tout point égale à l'unité à 1 % près, ce qui constitue un accord excellent.

Un second champ d'application de la méthode, et c'est sans doute le principal, est fourni par l'analyse des précipités ou inclusions. La figure 6 représente la micrographie d'un alliage cuivre-étain-antimoine; on remarque, outre de gros blocs d'antimoine de 1/10 mm de côté, certaines aiguilles qui présentent une partie centrale sombre entourée par une bordure plus claire. Il s'agissait de déterminer la composition de ces aiguilles; l'analyse qualita-

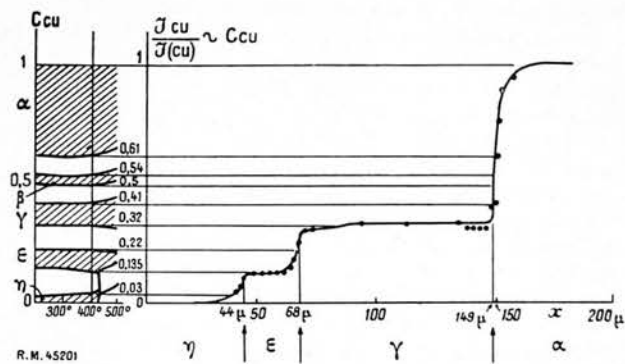


Fig. 5.

tive montre immédiatement qu'elles contiennent du cuivre, et le dosage précis de la concentration en cuivre, effectué en tenant compte de l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon, montre que la partie centrale sombre est constituée par la phase Cu_3Sn et que la bordure plus claire correspond à la formule Cu_5Sn_4 . Il est possible cependant que la bordure contienne un peu d'antimoine; on pourra le vérifier dès que la bande de fréquences analysée par le spectrographe aura été un peu élargie, de façon à capter les raies de l'étain et de l'antimoine.

On peut maintenant se demander quel est le pouvoir de résolution de la méthode, c'est-à-dire quel est le plus petit diamètre des précipités susceptibles d'une analyse quantitative précise. Ce pouvoir séparateur peut être déterminé au moyen d'un échantillon du type présenté dans la figure 7. Il s'agit d'un alliage Al-Cu à 5 % de cuivre où de gros précipités Al_2Cu ont été développés par recuit prolongé à haute température. Certains de ces précipités atteignent 15 microns de diamètre, d'autres sont de dia-



Fig. 6. — G = 300.

mètre inférieur à 1 micron. On amène la sonde sur des précipités de plus en plus petits et l'on s'aperçoit que l'intensité émise dans la raie $\text{CuK}\alpha_1$ reste constante tant que le diamètre du précipité est supérieur à 2 ou 3 microns. Au-dessous commence à apparaître une perte d'intensité, qui est due à la diffusion de certains électrons hors du précipité. On peut en déduire qu'à la limite, pour une sonde extrêmement petite, le diamètre minimum des précipités susceptibles d'analyse quantitative serait de l'ordre du micron. On voit que le gain en pouvoir de résolution est d'un facteur 50 environ sur la spectrographie lumineuse ponctuelle; la méthode présente en outre l'avantage de donner des résultats susceptibles d'interprétation directe, sans qu'il soit nécessaire de recourir à des témoins autres que les éléments purs; la précision de l'analyse quantitative est de l'ordre de 1 % et les fortes concentrations n'introduisent aucune difficulté, comme c'est le cas en spectrographie ordinaire. Le seul défaut de la méthode est de ne pas s'appliquer à l'analyse des éléments très légers, comme le bore, le carbone ou l'oxygène, par exemple.

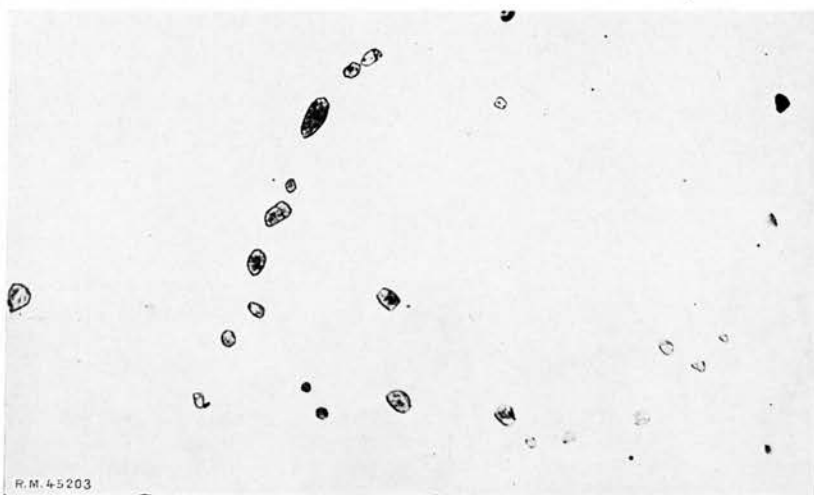


Fig. 7. — $G = 300$.

Terminons en signalant que le même appareil fournit des possibilités d'analyse cristallographique ponctuelle, et en particulier de déterminations locales de paramètres cristallins; on utilise dans ce but les diagrammes de diffraction du rayonnement X produit dans l'échantillon au sein de l'échantillon lui-même, connus sous le nom de diagramme de Kossel. Les premiers essais effectués dans ce sens ont donné des résultats

très satisfaisants; malgré l'extrême faiblesse de l'intensité de faisceau utilisée, un centième de micro-ampère environ, le temps de pose nécessaire est seulement de 3 minutes, ce qui n'est nullement prohibitif.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. CASTAING. — Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. *Recherche Aéronautique*, n° 23 (septembre-octobre 1951).
- (2) R. CASTAING : Thèse de doctorat. Publication O.N.E.R.A.
- (3) R. CASTAING et A. GUINIER. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 232 (1951), 1.948-1950.

