

APPLICATION DES SONDES ELECTRONIQUES A L'ANALYSE

DE LA MATIERE

par J. PHILIBERT

On appelle sonde électronique un faisceau d'électrons très fin.

Une des applications les plus connues repose sur les propriétés des rayons X émis par un objet au point d'impact d'une telle sonde : il s'agit là d'une méthode d'analyse chimique élémentaire qui présente l'intérêt considérable d'être "ponctuelle". Elle est mise en oeuvre dans le "Microanalyseur à Sonde Electronique" au nom suffisamment explicite, mais que les français préfèrent appeler plus familièrement la "microsonde de Castaing", rappelant ainsi le nom de l'inventeur du premier appareil de ce genre. Mais ce n'est pas là l'unique application des sondes électroniques à l'analyse de la matière. On essaiera de donner dans cet article une vue d'ensemble des emplois très variés des sondes électroniques, en centrant cependant l'exposé sur la microsonde classique, tout en insistant plus particulièrement sur les développements les plus récents de diverses applications.

GENERALITES.

Les spectres de rayons X ont une structure particulièrement simple, comme l'a montré le physicien anglais MOSELEY dans deux célèbres

mémoires (1913 - 1914). En effet l'émission X est due à des transitions entre niveaux internes des atomes; de ce fait les raies sont peu nombreuses, et groupées en séries. Dans chaque série, la longueur d'onde varie avec l'inverse du carré du numéro atomique Z de l'émetteur (loi de Moseley). Cette variation est montrée dans la figure 1. La découverte de MOSELEY ouvrait donc la voie à une nouvelle méthode d'analyse élémentaire non destructive. Cette dernière présente même, a priori, de nombreux avantages sur d'autres méthodes non destructives telles que la spectroscopie dans le visible ou l'ultraviolet, spécialement du fait de la simplicité des spectres et des faibles risques de superposition de raies d'éléments différents qui en résulte (le lecteur s'en persuadera en examinant la figure 1). Et pourtant c'est la spectroscopie classique qui a connu les premiers développements industriels; elle est devenue rapidement après la seconde guerre mondiale une méthode de routine, entièrement automatisée et utilisée pour le contrôle continu en cours de production dans de nombreuses industries.

La spectroscopie X s'est développée beaucoup plus lentement en dépit de ses vastes possibilités. En fait deux voies s'ouvraient, suivant le mode d'excitation choisi. Pour produire des rayons X il faut ioniser les atomes sur les couches électroniques profondes; ceci peut être effectué soit par bombardement électronique comme dans un tube à rayons X (et dans l'appareil de Moseley) - c'est l'émission directe-, soit par irradiation avec des rayons X - c'est l'émission secondaire, encore appelée "de fluorescence"

La première voie offrait certaines difficultés : en particulier l'échantillon remplaçant l'anticathode du tube à rayons X classique devait être placé sous vide. C'est ce qui explique peut être que la méthode de fluorescence se soit développée le plus rapidement : il suffit d'irradier l'échantillon par le faisceau de rayons émis par un tube ordinaire. Mais cette simplicité ne suffisait pas pour assurer le développement d'une méthode d'analyse. Il fallut attendre que d'autres récepteurs que le film photographique soient disponibles. C'est avec l'avènement des compteurs à gaz (Geiger et proportionnel) et des scintillateurs associés à un photomultiplicateur qu'est devenue possible la spectrométrie X. Au prix d'une légère modification des appareils de radiocristallographie à compteur, les constructeurs ont proposé des spectromètres à fluorescence X qui ont connu à partir de 1955 un développement très rapide.

Si l'émission directe semblait souffrir de certains désavantages, ne présentait-elle pas par contre certains attraits ? En particulier les développements de l'optique électronique ne permettaient-ils pas de produire des "sondes électroniques" très fines et très intenses qui pourraient exciter le spectre X d'un microvolume de l'échantillon et de réaliser ainsi une analyse élémentaire ponctuelle ? La réponse à cette question est venue en 1949 au Congrès de Microscopie Electronique de Delft où CASTAING et GUINIER présentèrent le premier mémoire sur les "Applications des sondes électroniques à l'analyse métallographique".

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail comportait déjà les 4 parties maintenant classiques de tout microanalyseur à sonde électronique (fig. 2) :

- une colonne d'optique électronique (1 canon à électrons suivi d'une ou plusieurs lentilles électroniques) qui permet de former une "sonde électronique" en concentrant le faisceau d'électrons en un impact très fin.
- un spectrographe pour analyser le rayonnement X émis par l'échantillon au point d'impact de la sonde et mesurer les intensités des raies caractéristiques produites.
- un porte-échantillon permettant le déplacement de celui-ci sous l'impact de la sonde.
- un microscope optique disposé pour observer l'échantillon, choisir et repérer les points d'impact.

Peu de temps après, CASTAING publiait dans sa thèse une théorie très complète des conditions de l'analyse quantitative, théorie que l'on n'a fait que raffiner depuis lors sans toucher à ses bases ni à ses développements essentiels. En 1955 enfin, il présentait le prototype d'un appareil plus élaboré, équipé de deux spectrographes et d'un microscope à objectif à miroirs permettant l'observation métallographique continue de l'échantillon simultanément à son analyse. Il y a lieu de signaler ici les réalisations effectuées indépendamment en URSS par BOROVSKI suivant des conceptions semblables.

Vers la même époque, en Grande Bretagne, une conception différente s'était fait jour. Au lieu de s'attacher à l'analyse quantitative ponctuelle, COSSLETT et DUNCUMB avaient porté leurs efforts sur l'obtention de micrographies. Cette conception faisait suite aux recherches effectuées depuis plusieurs années à Cambridge par OATLEY et NIXON sur la microscopie électronique à balayage : une sonde électronique balaie ligne par ligne la surface de l'échantillon et l'émission électronique secondaire est utilisée pour moduler le spot d'un oscillographe qui se déplace en synchronisme avec la sonde. COSSLETT et DUNCUMB montrèrent qu'il était aussi possible d'obtenir des micrographies en utilisant comme signal non plus les électrons secondaires, mais les rayons X caractéristiques émis : ces micrographies révèlent la répartition de tel ou tel élément dans une aire choisie de la surface de l'échantillon (fig. 3).

Les deux orientations initiales : analyse locale et micrographie (balayage) ont par la suite peu à peu convergé ; les constructeurs ont présenté des appareils de plus en plus universels pour répondre aux besoins d'utilisateurs de plus en plus nombreux. Cette éclosion d'appareils de divers types n'est pas allée sans de nombreuses discussions plus ou moins byzantines sur les caractéristiques que doit - ou devrait - posséder l'appareil idéal. C'est là un signe de la vitalité des recherches et du grand développement de cette nouvelle méthode d'analyse.

CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES.

1° - Eléments analysables.

Les spectrographes à rayons X utilisent comme système dispersif, pour séparer les raies du spectre suivant leur longueur d'onde, des cristaux de paramètre réticulaire convenable. La réflexion sélective des radiations par le cristal est donnée par la loi de BRAGG. Des cristaux comme le fluorure de lithium (paramètre $2,01 \text{ \AA}$) ou le quartz ($3,34 \text{ \AA}$) permettent la spectrométrie des radiations dans un domaine de longueur d'onde classique : environ d'1 à 4 Angströms.

De ce fait nombre d'éléments sont analysables (cf. fig. 1). On voit facilement qu'il n'y a aucune limite du côté des éléments de numéro atomique élevé, car si les longueurs d'onde des radiations de la série K sortent du domaine de longueur d'onde utile, les radiations des autres séries (L, ou même M) peuvent être employées, au prix, il est vrai, de spectres plus complexes.

Il n'en va pas de même du côté des éléments très légers, la longueur d'onde des radiations K étant plus grande que 4 \AA . C'est pourquoi les premiers appareils étaient limités aux éléments de numéro atomique supérieur à 18. Ce problème d'extension du côté des éléments légers n'est pas particulier à la microanalyse par sonde électronique, mais il concerne toute la spectrométrie de rayons X par fluorescence ou l'émission directe.

L'utilisation de cristaux monochromateurs de paramètre réticulaire de plus en plus grand, la construction de spectrographes capables d'être placés dans un bon vide (les rayonnements de grande longueur d'onde sont très absorbables), la fabrication de compteurs proportionnels à fenêtre très mince ont tout d'abord permis de reculer la limite inférieure jusqu'au numéro atomique 11 (Na, longueur d'onde de la raie $K\alpha_1 = 11,88 \text{ \AA}$). On utilise comme monochromateur le cristal le plus convenable suivant le domaine de longueur d'onde; on dispose à cet effet de cristaux naturels : le gypse ($7,6 \text{ \AA}$), le mica ($9,9 \text{ \AA}$) ou de cristaux synthétiques comme l'EDDT ($4,39 \text{ \AA}$), l'ADP ($5,31 \text{ \AA}$) ou le KAP ($13,3 \text{ \AA}$)^(°).

L'analyse des raies d'éléments plus légers comme l'oxygène ($\lambda = 23 \text{ \AA}$), le carbone ($\lambda = 44 \text{ \AA}$) ou même le béryllium ($\lambda = 113 \text{ \AA}$) nécessiterait donc des cristaux de très grand paramètre. En l'absence de ceux-ci les premiers essais se sont fondés sur les méthodes d'analyse spectrométrique non dispersive. On utilise alors le caractère de base du compteur proportionnel : l'amplitude des impulsions qu'il fournit est proportionnelle à l'énergie du rayonnement reçu. En faisant une discrimination des impulsions suivant leur amplitude (par des procédés d'électronique bien connus) on peut séparer les impulsions provenant de rayonnements de diverses longueurs d'onde. Malheureusement les amplitudes des impulsions présentent une dispersion assez

(°) - EDDT = éthylène diamine ditartrate
 ADP = phosphate acide d'ammonium
 KAP = phtalate acide de potassium.

large autour de leur valeur moyenne de sorte que les distributions d'impulsions correspondant à des énergies peu différentes se chevauchent. La figure 4 montre les distributions obtenues pour quelques éléments légers. On voit que le pouvoir séparateur du compteur proportionnel n'est pas très bon. On a pu, jusqu'à un certain point, surmonter cette difficulté, mais le développement récent de cristaux synthétiques a un peu diminué l'intérêt de la spectrométrie non dispersive. Elle restera probablement réservée au cas où les intensités X émises sont faibles, lorsqu'il faut compter le maximum de photons pour obtenir une précision suffisante (lames minces, échantillons biologiques, ...).

Du côté de la spectrométrie dispersive, deux voies s'ouvraient : réseau ou cristal ? Les réseaux optiques peuvent en effet être utilisés dans ce domaine, puisque pour les longueurs d'onde supérieures à 10 \AA , les rayons X subissent la réflexion totale pour un angle ^{d'incidence} de plusieurs degrés. Les premiers essais ont été infructueux, par suite du mauvais état de surface (à l'échelle des longueurs d'onde X) des réseaux ou de leurs répliques. Des études récentes ont cependant montré que les réseaux utilisés pour l'ultraviolet lointain semblent convenir (réseaux "blaisés") mais de nombreuses difficultés sont venues ralentir les progrès dans ce domaine.

Aussi les développements les plus importants ont été réalisés grâce aux cristaux - ou plutôt aux pseudo-cristaux - formés de couches de molécules de sels d'acides gras du type $\left[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{COO} \right]_2 \text{M}$ où le métal

M est un atome lourd tel que Pb ou Ba. Ces molécules se groupent pour former une couche de "cristal smectique" et l'on peut en empilant des couches successives (50 à 100 couches) obtenir un pseudo-cristal : les atomes lourds (Pb ou Ba) forment des plans parallèles distants de d servant de centre diffusant, l'intervalle étant rempli par la forêt des chaînes $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{COO}^-$ (fig. 5). Avec le stéarate ($n = 16$) on obtient ainsi un "paramètre" $d = 50 \text{ \AA}$. Dans ces conditions les spectrographes demeurent du type classique (cristal courbé + compteur proportionnel). L'emploi de ces nouveaux cristaux est maintenant en plein développement et a déjà permis de nombreuses applications métallurgiques : à titre d'exemple disons que la sensibilité est suffisante pour l'analyse de 0,1 % de carbone en solution dans le fer.

2° - Pouvoir de résolution.

La limite du pouvoir de résolution aux environs de 1μ est liée, non au diamètre de la sonde électronique - que l'on peut réduire en agissant sur la focalisation des lentilles électroniques - mais à la pénétration diffuse des électrons dans la cible. En effet les électrons accélérés sous les tensions nécessaires à l'excitation correcte des raies X ont une pénétration de 1 ou plusieurs microns. De plus ces électrons ne pénètrent pas en ligne droite, mais subissent des diffusions multiples; le volume excité a alors grosso modo une forme de poire (fig. 6) dont le diamètre est de l'ordre de grandeur de la pénétration. Une amélioration du pouvoir de résolution pourrait être obtenue en travaillant sur des lames minces, de façon à minimiser la diffusion des électrons : le pouvoir de résolution devient alors égal au diamètre de la sonde. Mais le courant maximum transporté dans la sonde varie

comme la puissance $8/3$ de ce diamètre. Réduire celui-ci revient donc à réduire le courant, et partant, l'intensité de l'émission X caractéristique. Il semble donc difficile de ce fait d'utiliser des sondes de diamètre inférieur à disons 0,2 micron.

On peut cependant tourner parfois la difficulté, par exemple en utilisant comme objet les "répliques avec extraction". Le métallurgiste s'intéresse en effet à de très fines particules ou précipités qui sont chargés de durcir le métal de base et dont l'analyse "in situ" est difficile - ou impossible - par suite de leur finesse. Cette difficulté est souvent accrue par le fait que le même élément peut se trouver présent dans la matrice et les précipités.

On peut donc procéder à l'extraction de ces précipités sur réplique de carbone par les méthodes maintenant classiques en micrographie électronique. Sur de tels objets on effectue des balayages qui montrent la distribution des précipités ou la répartition des éléments entre plusieurs types de précipités (fig. 7). Ces images peuvent dans certains cas, en dépit de la différence de grandissement, être comparées à la micrographie électronique. On peut encore effectuer des analyses quantitatives en comparant les intensités des raies des éléments 2 par 2.

Mais cette méthode reste limitée, car elle ne permet pas d'analyser telle ou telle particule, choisie par son faciès ou mieux par sa "fiche d'identité" que constitue son diagramme de diffraction électronique. Il faut pour cela combiner microscope électronique et microanalyseur : un tel appareil a été construit pour la première fois par DUNCUMB. Le faisceau d'électrons peut soit éclairer la préparation normalement, soit être focalisé sur

celle-ci en une sonde de $0,2 \mu$ de diamètre. Un spectrographe à cristal courbé, ou des compteurs proportionnels permettent l'analyse du rayonnement émis. La difficulté provient de la faible intensité de l'émission, due à la petite dimension des particules et au faible courant électronique de la sonde. La résolution de cet appareil utilisé comme un microscope électronique sous 50 kV n'est que de 100 \AA , par suite du fort astigmatisme dû à la grande distance frontale de l'objectif (contre quelques Angströms dans un microscope électronique moderne). Un tel appareil permet la microscopie électronique en transmission, la diffraction électronique localisée, la microscopie électronique par balayage, la microanalyse X locale, point par point ou par balayage. C'est là un genre d'appareil très puissant, en dépit des performances limitées de sa partie microscopie électronique. Mais il apporte d'ores et déjà de nombreuses informations tant au métallurgiste (répliques avec extraction) qu'au biologiste (microinclusions ou microségrégations dans les tissus).

UTILISATION DES SIGNAUX EMIS.

Considérons un échantillon massif bombardé par un faisceau d'électrons (fig. 8). Il y a lieu de distinguer dans l'émission de cette cible les signaux physiques suivants :

Rayonnement X	$\left\{ \begin{array}{l} \text{spectre continu} \\ \text{spectre de raies} \\ \text{rayonnement diffracté dans la cible} \end{array} \right.$

Rayonnement ultraviolet

Rayonnement visible

Rayonnement infra-rouge

Electrons réémis $\left\{ \begin{array}{l} \text{électrons secondaires} \\ \text{électrons rétrodiffusés} \end{array} \right.$

Dans le cas d'une lame mince il faut encore ajouter les électrons diffusés (élastiquement ou inélastiquement) et les électrons transmis. Remarquons que le rayonnement X caractéristique ne représente qu'un très faible signal : quelques photons $K\alpha$ par stéradian pour 10.000 électrons de 30 keV dans le cas du cuivre par exemple. Et de ce rayonnement, le spectrographe ne capte qu'une faible partie - si bien que dans des conditions optimales, l'appareil ne compte qu'un photon (i. e. une impulsion de compteur récepteur) par 10 millions d'électrons dans la sonde.

Examinons ces signaux avec un peu plus de détails.

1° - Rayonnement X.

C'est le domaine d'utilisation traditionnelle du microanalyseur.

Le spectre continu constitue un bruit de fond gênant lorsque les raies sont de faible intensité, d'où une limitation importante pour l'analyse des traces. Cependant dans les cas les plus favorables, il a été possible de descendre le seuil de détectabilité jusqu'à environ 50 parties par million. Mais la précision est mauvaise. L'appareil convient essentiellement à l'analyse ponctuelle, plutôt qu'à l'analyse de traces. Pour des concentrations supérieures à 5 %, la précision optimale est de 1 % en valeur relative.

Une information intéressante est liée au changement de longueur d'onde des raies caractéristiques avec la nature de la liaison chimique où entrent les atomes. Ainsi entre aluminium métallique et alumine Al_2O_3 observe-t-on un déplacement de la raie $\text{K}\alpha$ de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, soit un décalage angulaire de $3/10$ de minute avec un cristal de mica. Il y a là une possibilité d'analyse chimique qui jusqu'ici a surtout été exploitée en émission de fluorescence (où l'on travaille avec des intensités plus considérables), mais qui peut ouvrir des perspectives d'analyse chimique structurale localisée.

Le microanalyseur peut aussi être utilisé comme source ponctuelle de rayons X. Il n'est à cet égard rien d'autre qu'un tube à rayons X à foyer ultra-fin. Il est donc possible d'effectuer de la microradiographie à haute résolution (fig. 9) en utilisant une cible mince qui arrête les électrons. Le faisceau de rayons X émis ponctuellement ^{par celle-ci} permet une radiographie avec un fort grossissement : on parle alors de "microscopie par rayons X". Si en outre on mesure les intensités de rayonnement X transmises pour deux longueurs d'onde différentes (en disposant un spectrographe derrière l'échantillon) on peut faire de l'analyse quantitative par absorption. Le pouvoir de résolution pour ces méthodes est de l'ordre du micron. Dans le même ordre d'idée, une autre possibilité est l'analyse ponctuelle par fluorescence réalisée en délimitant un fin pinceau dans le rayonnement X excitateur. Tous ces dispositifs sont possibles du fait de la très grande luminosité des sondes électroniques (à un courant de 10^{-8} A sous 30 kV dans une sonde de 1μ correspond une puissance de 300 watts/mm^2). Le microanalyseur est donc un

véritable microscope à rayons X.

Enfin une partie du rayonnement X émis est diffracté à l'intérieur même de l'échantillon : l'émission n'est donc pas tout à fait isotrope ; elle est renforcée ou affaiblie suivant certains cônes centrés sur la source de rayonnement ; c'est-à-dire la sonde ; l'intersection de ceux-ci avec un plan (film photographique) donne lieu à des lignes caractéristiques dites diagrammes de diffraction en rayonnement divergent ou diagrammes de KOSSEL. Il est souvent plus commode d'effectuer des diagrammes de LONSDALE : les rayons X sont alors produits dans une cible auxiliaire, par exemple une lame mince placée au-dessus de l'échantillon (fig. 10). Ces diagrammes - d'un dépouillement délicat - permettent la mesure du paramètre réticulaire avec une précision meilleure que le dix-millième. Ils sont aussi utilisés pour le contrôle de l'orientation des cristaux, ou pour l'étude de leur degré de perfection (étude des ~~dommages~~ dus à l'irradiation ou à l'écrouissage par exemple). Le microanalyseur est donc aussi un microdiffracteur de rayons X.

2° - Electrons.

Parmi les électrons ré-émis, on distingue des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Les secondaires sont essentiellement des électrons de très faible énergie arrachés au cours des ionisations des atomes de la cible (< 50 électron-volts). Les autres électrons émis ont été rétrodiffusés à la suite de collisions élastiques ou de collisions inélastiques (ionisations) avec les atomes de la cible. Par suite ils présentent un spectre d'énergie continu. Ces émissions peuvent être bien caractérisées par leur rendement. Le rendement d'émission secondaire varie beaucoup avec

l'énergie des électrons incidents; cette émission provient d'une mince couche superficielle ($\sim 50 \text{ \AA}$) et est par suite très sensible à l'état physico-chimique de la surface. Le rendement de rétrodiffusion est par contre peu sensible à l'énergie incidente; mais il varie fortement avec le numéro atomique de la cible et avec l'angle d'incidence du faisceau d'électrons.

Il est donc très intéressant de profiter au maximum des différences de propriétés de ces deux émissions. On peut les mesurer soit directement à l'aide, par exemple, d'un petit cristal scintillateur placé juste au-dessus de l'échantillon, soit par l'intermédiaire du courant qui s'établit entre l'échantillon et la masse. Cette deuxième méthode a l'avantage de fournir un signal très intense (comparable au courant incident) et donc exempt de toute fluctuation décelable, c'est-à-dire de tout "bruit".

Aussi les applications à la formation d'images, dites "images électroniques", sont très fructueuses. Les avantages sont multiples :

- par suite de la forte intensité du signal, on obtient, contrairement au cas des images X, de bonnes "micrographies" en des temps très brefs (de l'ordre de la seconde), et, avec le courant échantillon, exemptes de tout "bruit".

- la grande profondeur de champ due à la très faible ouverture du faisceau permet l'examen de surfaces à fort relief (application à la microfractographie par exemple, c'est-à-dire à l'examen micrographique des surfaces de rupture).

- le contraste peut être modifié à volonté en agissant sur l'importance relative de la contribution des électrons secondaires ou rétrodiffusés au signal. On peut ainsi obtenir des images sensibles à la composition chimique, ou au relief global, ou à l'état de surface (microrelief, état physicochimique).

L'appareil fonctionne alors comme un microscope électronique à balayage. Sa résolution peut d'ailleurs être bien meilleure que le micron si l'on n'utilise que l'émission secondaire : celle-ci étant très superficielle, la diffusion des électrons n'intervient pratiquement pas et le pouvoir de résolution est approximativement égal au diamètre de la sonde. Ainsi les microscopes à balayage commerciaux garantissent une résolution meilleure que 500 \AA . Récemment des résolutions de 50 \AA ont été atteintes dans quelques laboratoires.

Quelques mots enfin des électrons transmis, car il s'agit là essentiellement de microscopie électronique. Ils présentent un spectre de raies superposé à un spectre continu d'énergie. Le premier est caractérisé par de faibles pertes d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines d'électrons-volts). Si l'on introduit un filtre de vitesse dans un microscope électronique, on pourra obtenir des images formées par les électrons ayant subi une perte d'énergie caractéristique donnée, d'où une certaine forme de microanalyse au sein même du microscope électronique. Bien qu'il ne s'agisse là que d'analyse qualitative, sa résolution est en principe là même que celle du microscope électronique (c'est-à-dire, quelques angströms).

3° - Radiations lumineuses.

Dans le cas des cibles non métalliques, l'émission de lumière dans le spectre visible - ou "cathodoluminescence" - peut être très importante. On sait que cette émission est liée à la recombinaison d'électrons secondaires de faible énergie avec les trous électroniques produits par l'ionisation; cette recombinaison se produit dans certains "centres colorés" liés aux impuretés ou aux dopants, ou encore aux défauts cristallins. Aussi ce signal n'est-il pas à proprement parler caractéristique du cristal, mais de l'ensemble : cristal + atomes étrangers (impuretés). Il a donc été utilisé surtout pour l'étude des centres colorés (mécanisme de la luminescence, temps de vie des centres, etc.).

Dans une microsonde, la cathodoluminescence est quotidiennement utilisée pour focaliser la sonde électronique : un petit cristal d'oxyde, de la thiorine par exemple, est pris comme cible et devient lumineux à l'impact de la sonde. La cathodoluminescence est aussi utilisée comme méthode d'analyse qualitative de certains échantillons non métalliques, lorsque les diverses phases, et leurs hétérogénéités, sont révélées par les différences de couleur de luminescence. Ceci peut dans une certaine mesure remplacer l'examen en lumière polarisée, car l'observation de ces objets au microscope par réflexion n'est pas convenable : les divers constituants ont généralement des pouvoirs réflecteurs peu variés, et ces différences sont encore atténuées par la couche de métallisation (environ 100 Å) dont les échantillons doivent être recouverts pour qu'ils ne se chargent pas électriquement.

On obtient des images de cathodoluminescence soit en défocalisant la sonde, c'est-à-dire en irradiant une large région de l'échantillon (100 μ par exemple) et en observant ou photographiant par l'intermédiaire du microscope (dans le cas d'appareil à vision simultanée), soit en effectuant un balayage et en envoyant dans les oscillographes d'observation le signal issu d'un photomultiplicateur (équipé des filtres convenables). Le microanalyseur constitue alors une sorte de microscope d'un type nouveau, particulièrement intéressant pour le minéralogiste et le pétrographe et souvent plus sensible que la micrographie en lumière polarisée (sensibilité aux traces d'impuretés, à leurs ségrégations; problèmes de cristallogénèse, etc.).

4° - Semi-conducteurs.

Parmi les autres radiations, l'émission infra-rouge a été étudiée dans les semi-conducteurs. On observe en particulier un affaiblissement marqué de celle-ci à la traversée d'une jonction p - n. Elle permet l'étude des recombinaisons électrons-trous produits par le bombardement, du temps de vie de ces porteurs de charge, etc.

En outre, dans les semi-conducteurs, d'autres signaux ont encore été utilisés pour former des images : par exemple le courant de court-circuit d'une diode à jonction. Celui-ci dépend du comportement des porteurs de charge, qui dépend fortement des défauts structuraux. On a ainsi pu mettre en évidence des dislocations dans des cristaux de silicium.

De plus l'émission électronique secondaire est très sensible aux champs électriques locaux, même très faibles (quelques centaines de volts par cm). L'image électronique fournit ainsi de précieux renseignements sur les détails de structure des composants à base de semi-conducteurs (transistors, diodes, micro-circuits) et constitue même un moyen de contrôle particulièrement bien adapté pour ces composants. C'est là un domaine d'application en plein développement.

TRAITEMENT DE L'INFORMATION.

Pour tirer le meilleur parti possible d'un microanalyseur à sonde électronique, il faut non seulement recevoir le maximum de signaux physiques comme nous l'avons montré ci-dessus, mais encore utiliser au mieux l'information contenue dans ces signaux. On peut donc parler d'amélioration possible dans le "traitement de l'information" qu'il s'agisse de la présentation des résultats ou de l'élaboration à partir de ceux-ci d'autres valeurs. Ceci est valable non seulement, ce qui est évident, pour l'analyse quantitative, mais aussi pour l'analyse qualitative.

1° - Analyse quantitative.

Il est indéniable que depuis quelques années on a mieux compris le rôle des divers facteurs physiques qui interviennent dans la relation entre les intensités mesurées des raies X caractéristiques et les concentrations des éléments correspondants. Mais les bases de cette relation avaient été établies par CASTAING dès 1951. Voici le schéma de l'analyse quantitative.

Après avoir mesuré les intensités d'une raie caractéristique d'un élément A émise d'une part par l'échantillon étudié, et d'autre part par un témoin constitué de A pur, on obtient après déduction des bruits de fond les intensités "émergentes" I_A et $I(A)$ (dans tout ce qui suit l'indice A se rapporte à l'émission de l'échantillon, la notation (A) à celle du témoin). Le problème consiste à passer du rapport

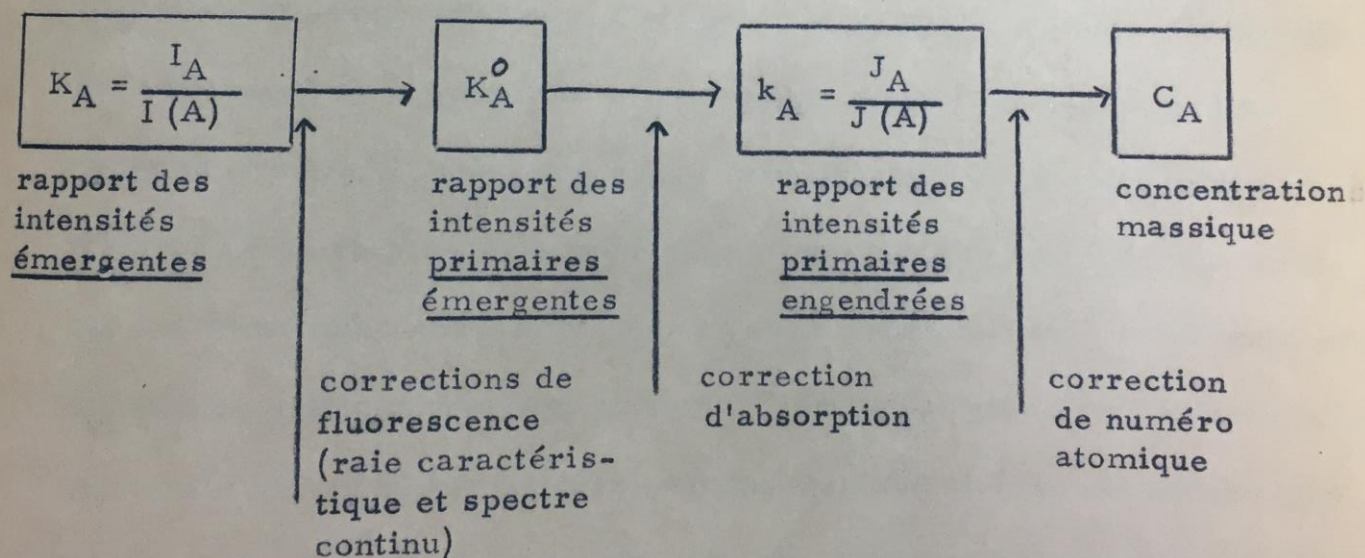
$$K_A = I_A / I(A)$$

à la concentration massique C_A de l'élément A au point d'impact de la sonde. Une première approximation montre que C_A est égal au rapport des intensités X engendrées dans les deux cibles (l'échantillon et le témoin) par suite des ionisations causées par les électrons incidents tout le long de leurs parcours dans ces cibles

$$C_A = k_A = J_A / J(A) \quad (1)$$

Il faut donc calculer les intensités engendrées J à partir des intensités émergentes I. La différence entre ces deux quantités est d'abord due à l'absorption du rayonnement dans la cible elle-même. Celui-ci est en effet engendré dans tout un intervalle de profondeurs dans la cible (i. e. dans le microvolume irradié par les électrons) et il subit une certaine absorption dans la matière de la cible avant d'émerger de celle-ci pour entrer dans le spectromètre de mesure; d'où une correction d'absorption qui dépend de l'angle d'émergence, des coefficients d'absorption, de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique de la cible. Mais de plus k_A est le rapport des intensités primaires,

c'est-à-dire émises directement par suite des ionisations des atomes par les électrons incidents. Or les intensités émergentes comportent une part de rayonnement secondaire : en effet les raies caractéristiques des autres éléments et le spectre continu peuvent ioniser les atomes A, d'où une contribution supplémentaire à l'émission de la raie caractéristique de A. Les intensités émergentes doivent donc être corrigées de ces effets de fluorescence. Le premier effet (fluorescence par raie caractéristique) peut être très fort, mais il se calcule assez facilement; le second est d'une évaluation plus difficile, mais il est heureusement presque toujours négligeable. La suite des calculs peut être résumée dans le schéma ci-dessous :



Les corrections de fluorescence et d'absorption sont d'autant plus faciles que des formules commodes ont été mises au point et que celles-ci ont été "tabulées" à l'aide d'ordinateurs dans de nombreux laboratoires ou qu'elles

peuvent être calculées à l'aide de programmes simples sur des calculateurs électroniques courants. La plus grande cause d'incertitude réside bien souvent dans l'imprécision des constantes physiques nécessaires au calcul. Des progrès importants pour une analyse plus précise sont à attendre de nouvelles déterminations de ces constantes : c'est là un travail assez fastidieux, mais d'importance capitale, le "microanalyste" exigeant des valeurs de celles-ci une précision qui n'avaient pas été recherchée dans la plupart des anciennes mesures.

Une dernière correction est mentionnée dans le schéma ci-dessus. En effet l'équation (1) n'est qu'une première approximation, qui n'est plus valable lorsque les numéros atomiques des divers atomes présents dans la cible sont assez différents. Ceci provient de différence entre l'échantillon et le témoin dans le ralentissement des électrons (c'est-à-dire de leur loi de perte d'énergie) d'une part, dans l'importance de la rétrodiffusion des électrons d'autre part. Ces phénomènes sont bien compris théoriquement, mais la correction nécessaire pour en tenir compte dans les mesures n'est pas encore pratiquement bien au point. C'est là que gît à l'heure actuelle la principale difficulté de l'analyse quantitative, difficulté qui est encore plus manifeste avec l'analyse des éléments très légers : l'effet de numéro atomique est alors sensible dans la quasi totalité des cas. Le problème reste particulièrement délicat dans les échantillons minéralogiques où l'oxygène est un constituant léger très fréquent.

2° - Analyse qualitative.

Dans la plupart des laboratoires, on effectue l'analyse qualitative soit en enregistrant le spectre X émis par un point de l'objet, soit en effectuant une série de balayages pour chacun des divers éléments présents : l'information est alors fournie par la comparaison des "micrographies" correspondant à ces éléments. Il importe de noter que ces images pourraient fournir plus d'informations que ne le suggérerait un examen rapide; mais pour arriver à un tel résultat, encore faut-il analyser de façon très serrée les conditions de formation des images - de sorte que l'opérateur puisse ajuster au mieux les paramètres qui lui permettront d'obtenir ou la meilleure résolution, ou la plus sûre identification de tel ou tel constituant, ou la meilleure sensibilité, etc., sans oublier le minimum de bruit compatible avec ces exigences. L'analyse des conditions expérimentales requises est tout à fait semblable à celle de la qualité des images de télévision (contraste, brillance, résolution, ...); si ces conditions optimales ne sont pas réalisées, les micrographies obtenues par balayage ^{ne} ^{pas} fournissent toute l'information possible et, ce qui est plus grave, peuvent véhiculer beaucoup d'artefacts.

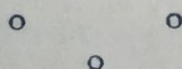
Pour transmettre le maximum d'information, on peut agir sur le mode de présentation des signaux, par exemple en superposant à l'image une courbe de distribution de la concentration obtenues par balayage suivant une seule ligne, ce qui donne une échelle des concentrations révélées par les

images. On peut aussi reproduire en une couleur spécifique l'image de chaque élément, et par leur superposition obtenir une vue explicite des combinaisons locales des éléments présents. On peut encore agir efficacement sur les signaux utilisés pour former l'image, ne serait-ce que pour améliorer le contraste en éliminant les signaux trop forts qui saturent l'écran de l'oscillographe ou les signaux faibles de bruit de fond. On peut même n'utiliser pour former l'image que les signaux compris entre deux valeurs de concentration choisies : on profite alors de tout le contraste possible avec le système enregistreur pour des variations de signaux très petites et correspondant à l'intervalle de concentration intéressant. C'est le "contraste renforcé". On peut aussi superposer aux "micrographies" des courbes de niveau, c'est-à-dire des courbes d'égale valeur de la concentration. Quel que soit le système employé, il a pour but non seulement de fournir beaucoup plus d'information, mais de la transmettre à l'utilisateur sous la forme la plus appropriée. Les analyses de ce type peuvent être dites sémi-quantitatives.

3° - Emploi de calculateurs.

Dans une phase de l'analyse encore plus élaborée les divers signaux (électrons ou raies X caractéristiques, ...) peuvent être envoyés dans un ordinateur approprié, qui en traitant ces données fournit des informations qui n'apparaîtraient pas à la simple lecture des résultats. Ce mode de calcul s'applique tout particulièrement à la micrographie quantitative : comptage des phases ou des inclusions (par taille, par nature, ...), mesure de dimensions de grains, évaluation des facteurs de forme, etc.

Divers appareils fondés sur ce principe ont été construits à ce jour. Le plus élaboré est le compteur d'inclusions de MELFORD qui utilise à la fois les signaux des électrons rétrodiffusés et de plusieurs raies caractéristiques pour compter les inclusions ^{non métalliques} des aciers suivant leur nature. L'avantage sur les appareils utilisant un microscope optique réside précisément dans le fait que le microanalyseur peut faire des comptages sélectifs, puisqu'il distingue les inclusions de diverses compositions chimiques (sulfures, oxydes, silicates, ...) et non plus seulement les inclusions de diverses formes ou grosseurs. Cet aspect "compteur de phase" de la microsonde connaît sans doute de nouveaux développements.



Pour conclure, je voudrais souligner encore une fois l'élargissement considérable des applications du microanalyseur à sonde électronique. Si la majorité des appareils en fonctionnement il y a quelques années se trouvaient dans des laboratoires de métallurgie, de plus en plus nombreux sont les microanalyseurs acquis pour des travaux minéralogiques. Dans ces deux disciplines, la microsonde apparaît maintenant comme un outil indispensable à un très grand nombre d'études et devient de ce fait un des éléments de base de l'équipement du laboratoire, à côté des microscopes optique et électronique, parfois même avant ce dernier. L'éventail des

applications s'étend à tous les matériaux solides : métaux, minerais, laitiers, céramiques, verres, roches de tous types, poussières. Des applications en archéologie, en histoire de l'art (expertise de tableaux par exemple) - et même en criminologie - ont été publiées. Même dans le domaine des semi-conducteurs qui semblaient initialement peu propres à cette méthode d'analyse, les travaux sont de plus en plus nombreux. Enfin, last but not the least, la biologie apparaît de plus en plus comme un domaine de choix pour la microanalyse à sonde électronique, en dépit des difficultés rencontrées initialement pour la préparation des objets. Le lecteur qui voudrait avoir une idée de tous ces développements dans des branches aussi variées, pourra consulter les Actes du IV^e Congrès International sur l'Optique des Rayons X et la Microanalyse (Orsay, 1965) ^(°).

(°) - Optique des Rayons X et Microanalyse - Hermann, Paris 1966.