

## MICROANALYSE X DES LAMES MINCES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

R. TIXIER  
IRSID 78105 SAINT-GERMAIN-EN-LAYE FRANCE

Reçu le 24 juillet 1979

### ABSTRACT

The electron probe microanalysis of electron microscope samples is discussed. Principles and applications of qualitative and quantitative analysis are presented. The present limits and the experimental difficulties are emphasized.

### RESUME

On présente la microanalyse X des échantillons de microscopie électronique en discutant de l'analyse qualitative, principes et applications, et de l'analyse quantitative. On souligne les limites et les difficultés expérimentales de la méthode.

### I - INTRODUCTION

La microanalyse des échantillons en microscopie électronique connaît actuellement une croissance très rapide. Ceci est dû au développement de spectromètres adaptables aux microscopes et à l'importance des renseignements qu'on peut obtenir ainsi.

Nous examinerons ici la méthode de spectrométrie utilisant les rayons X caractéristiques émis par l'échantillon irradié par les électrons. C'est une branche de la Microanalyse par émission X ; elle avait été considérée et son intérêt avait été souligné dès les premiers travaux dans ce domaine<sup>(1)</sup>. Nous insisterons sur les principes, les aspects pratiques de la méthode et les limites en citant en références des exposés théoriques plus détaillés.

### II - APPAREILS ET ECHANTILLONS

L'analyse des échantillons de microscopie électronique en transmission peut être pratiquée sur différents types d'instruments, dotés de spectromètres X.

On peut utiliser un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur d'électrons transmis, ou encore une microsonde avec accessoire de microscopie en transmission. Les microscopes à balayage en transmission (S.T.E.M.) ont souvent un accessoire d'analyse X. Sur un microscope en transmission par illumination on peut focaliser le faisceau en une sonde électronique. L'utilisation des deux condenseurs permet d'obtenir des sondes d'un diamètre un peu inférieur au micromètre (pour les intensités nécessaires et avec un canon thermo-électronique à filament de tungstène). Il existe aussi des accessoires sur les microscopes assez récents permettant, par modification des réglages de l'optique, une focalisation plus fine associée éventuellement à des observations en balayage.

Les échantillons sont suffisamment minces pour être observés en formant une image au moyen des électrons transmis. Il peut s'agir de coupes ultrafines en biologie, de lames minces en métallurgie ou en minéralogie, d'alliages en couches minces formées par évaporation, de répliques avec extraction, de particules de poussières de provenances diverses, ou de contaminants, déposées sur un film de carbone. Les critères d'épaisseur en analyse seront évoqués plus loin.

Pratiquement on observe l'image en transmission et on vise la zone à analyser, selon l'instrument, de différentes façons. On peut arrêter le balayage et amener le faisceau sur la zone au moyen des bobines de déflexion. On peut augmenter, en balayage, le grandissement jusqu'à ce que le carré de balayage soit entièrement contenu dans la zone. On peut observer par illumination statique puis focaliser progressivement le faisceau pour réduire la partie éclairée à la zone à analyser, en s'aidant des bobines de déflexion et d'inclinaison pour rester centré.

### III - ANALYSES QUALITATIVES

#### III.1 - Principes et applications

L'identification des spectres se fait suivant les techniques habituelles en microanalyse. Les intensités sont relativement faibles, ce qui impose des temps de mesure assez longs. Les spectromètres peuvent être des montages à cristaux, spectromètres par diffraction du rayonnement X ou des montages à diode Si-Li, spectromètres par sélection de l'énergie des photons X.

Les spectromètres à cristaux permettent l'analyse des éléments très légers (B, C, N, O), leur résolution spectrale évite beaucoup de difficultés d'interprétation, ils sont faciles à protéger des rayonnements parasites et des électrons diffusés. Par contre ils sont difficiles à caler avec de faibles intensités et ils demandent le plus souvent de travailler avec des intensités du faisceau excitateur relativement élevées (10 nA p. ex.).

Les spectromètres à diode permettent de détecter les éléments à partir du sodium. Les cas de superpositions de raies sont fréquents. Le spectre doit pouvoir être traité par ordinateur. La collimation est assez critique. Par contre, ils permettent de travailler avec des intensités faibles (0,1 nA p. ex.) quand on peut les approcher suffisamment de l'objet pour augmenter l'angle solide de détection. Les principes et la comparaison de ces spectromètres sont discutés dans la référence<sup>(2)</sup>.

Les renseignements qualitatifs qu'on obtient : nature des éléments présents au point analysé, d'après le spectre X caractéristique, sont, à eux seuls, souvent très intéressants. L'identification des phases en est grandement aidée. En pratique on est souvent étonné, quand on commence ce type d'examen, de constater à quel point les identifications fondées sur l'aspect et éventuellement aussi sur des diagrammes de diffraction électronique, peuvent parfois être erronées. En métallurgie on peut donner de nombreux exemples de

phases de formes voisines et de diagrammes de diffraction peu discernables étant donnée la précision habituelle. En minéralogie l'identification, par exemple, de particules inconnues ou de micro phases à partir des milliers de fiches ASTM est souvent très difficile, la connaissance des éléments présents la facilite énormément.

Les images X, obtenues par balayage, peuvent être utiles lorsqu'on veut examiner la répartition de plusieurs phases. Cependant elles demandent de très longs temps de pose (40 min par ex.) en raison de la faiblesse des signaux. On ne doit pas confondre dans leur interprétation les variations d'intensités dues à des changements de la composition et celles dues à des variations de l'épaisseur.

### III.2 - Résolution et effets thermiques

La résolution dépend du diamètre de la sonde augmenté de l'élargissement dû à la diffusion des électrons dans la cible. Le premier terme est instrumental et on le discutera plus loin (sensibilité). Le second terme dépend du matériau, de l'énergie des électrons et de l'épaisseur de l'échantillon au point analysé. Par exemple<sup>(3)</sup> pour une lame mince de cuivre d'épaisseur 100 nm, à 100 kV l'élargissement serait de 15 nm.

Pour analyser de fins détails ou pour gagner en sensibilité dans certains cas, on peut chercher à travailler à courant sonde donné avec un diamètre de sonde  $d_0$  aussi petit que possible. Il en résulte un échauffement local de la cible. Si celle ci est d'épaisseur  $x$ , de masse spécifique  $\rho$ , de conductivité thermique  $C_c$  et est à la température ambiante au delà d'un rayon autour du point d'impact,  $D/2$ , l'élévation de température au point d'impact sera<sup>(1)</sup> :

$$\theta_m = \frac{W_0 \sigma \rho}{4 \pi J_c C_c} \left( 1 + 2 \log \frac{D}{d_0} \right) \quad (1)$$

où  $J_c$  est l'équivalent mécanique de la calorie,  $W_0$  l'énergie du faisceau d'électrons et  $\sigma$  le coefficient de la loi de LENARD d'absorption des électrons.

Il peut y avoir destruction locale de l'échantillon ou migration ou diffusion induite. L'échantillon supporte d'autant mieux l'irradiation qu'il est plus mince. Pratiquement la résistance de l'échantillon à l'irradiation impose une limite à la sensibilité.

### III.3 - Sensibilité

Pour accroître la limite de détection de la méthode, exprimée en masse détectée pour une intensité donnée du faisceau primaire, on a intérêt à réduire au maximum le diamètre  $d_0$  de la sonde. Ceci revient à exciter plus fréquemment un plus petit nombre d'atomes, nombre variant comme  $d_0^2$ , ce qui n'est possible que si l'échantillon résiste à la dose d'irradiation locale.

La sensibilité en concentration minimale détectable se définit par une approche statistique<sup>(4)</sup>. En résumé on montre que :

$$\lambda = \frac{(n_1 - n_2)^2}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

où  $\lambda$  est la valeur du paramètre de la loi de chi deux non centré aux seuils  $\alpha$  et  $\beta$  (1er et second risques) et  $n_1$  et  $n_2$  les nombres de coups mesurés dans le temps  $t$  sur, respectivement, le pic et le bruit de fond. Etant données les sections efficaces d'ionisation du rayonnement caractéristique, et d'émission du rayonnement de freinage dans une bande d'énergie (Kramers),  $n_1$  et  $n_2$  sont proportionnels à l'épaisseur massique de l'échantillon (on suppose que les éléments présents ont des nombres atomiques voisins), et au temps de mesure. On peut donc poser :  $n_1 = k_1 \cdot x \cdot t$ ,  $n_2 = k_2 \cdot x \cdot t$  d'où :

$$\lambda = \frac{x(k_1 - k_2)^2 t}{k_1 + k_2} \quad (3)$$

On a de plus pour la concentration atomique minimale détectable

$$N_{\min} = \left[ \frac{F N_t}{I_t - B_t} \right] \cdot \frac{\lambda}{2t} \cdot \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{8k_2 x t}{\lambda}} \right) \quad (4)$$

le facteur entre crochets venant du témoin d'étalonnage et du facteur de correction. Il résulte de (3) et (4) que si l'épaisseur  $x$  diminue, à  $t$  constant, la teneur minimale détectable,  $N_{\min}$ , augmente comme  $\frac{1}{x}$ , sa limite étant 1 qui correspond à une épaisseur limite minimale donnée par (3). Le nombre d'atomes de l'espèce analysée :

$$N_{\text{at}} = N^0 \cdot N_{\min} \cdot \frac{\pi d_0^2}{4} \cdot x \quad (5)$$

est indépendant de  $x$ . ( $N^0$  = nombre d'Avogadro).

En pratique, le bruit de fond comporte des termes indépendants de  $x$  qui entraînent une limite plus élevée quand ils ne sont plus négligeables.

Expérimentalement, nous avons procédé à des mesures, sur divers instruments, sur des échantillons d'épaisseur 100 nm en détectant de faibles teneurs de fer dans une matrice contenant surtout du chrome. Les temps de comptage étaient de 200 secondes, et l'intensité de la sonde 0,5 nA.

Le tableau 1 suivant illustre les possibilités qui viennent d'être discutées. Les limites sont exprimées en grammes, en nombre d'atomes, en longueur d'arête d'un précipité cubique et en nombre de couches atomiques soit déposées à la surface ( $N_s$ ), soit traversant la lame ( $N_t$ ).

Les diamètres correspondent à ce qui est obtenu avec 0,5 nA et un canon thermo-électronique à filament de tungstène dans un microscope à balayage (300 nm) ou dans un

microscope en transmission à 100 kV (30 nm). Ou un canon à hexaborure de lanthane dans le premier appareil (30 nm) ou le second (3 nm) ou encore un canon à effet de champ (3 nm). On a négligé la diffusion des électrons ce qui n'est plus réaliste aux faibles diamètres. Par contre, d'autres échantillons (matrice légère) seront plus favorables. On note que l'ultra microanalyse : début de la précipitation, ségrégation de quelque mono-couches est tout à fait accessible.

Ø nm	300	30	3
M mini. g	$5,6 \cdot 10^{-16}$	$5,6 \cdot 10^{-18}$	$5,6 \cdot 10^{-20}$
n at.	$6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^2$
pp $\varnothing$ nm	36	8	1,8
N <sub>s</sub>	3,4	3,4	3,4
N <sub>t</sub>	8	0,8	0,08

Tableau 1

#### IV - DIFFICULTES EXPERIMENTALES

##### IV.1 Instrument

L'émission étant faible il sera primordial de réduire le niveau des émissions parasites. Celles-ci proviennent surtout des électrons diffusés ou retrodiffusés dans la colonne en dehors du faisceau primaire. Pour les minimiser, il pourra être nécessaire de placer des limiteurs en plus des diaphragmes, de couvrir de graphite ou de béryllium des pièces de la chambre ou du porte objet, de soigner la collimation du détecteur (collimateur cône rigoureusement centré), d'utiliser des grilles support en graphite ou en béryllium en particulier avec les détecteurs à diode SiLi dont le taux de comptage est limité. Le diaphragme de contraste est généralement escamoté. Les appareils actuels sont très souvent mal conçus pour l'analyse et l'utilisateur doit penser à modifier éventuellement son instrument et à contrôler les résultats obtenus<sup>(5)</sup> pour éviter de n'utiliser le spectromètre qu'à analyser involontairement le porte objet ou les pièces polaires.

##### IV.2 - Echantillon

Il faut éviter d'avoir au voisinage du point analysé des parties massives. Celles-ci ne reçoivent que des électrons diffusés et des rayonnements X parasites (colonne, lentille, diaphragme de condenseur etc...) mais comme leur masse est grande le rayonnement qu'elles émettent peut masquer celui de la zone qu'on croit analyser. On a vu que la méthode peut détecter des nombres faibles d'atomes ou de couches atomiques. Elle sera donc facilement perturbée par une contamination. La contamination peut se produire dans

la colonne sous le faisceau primaire ; par exemple les huiles au silicone donnent un dépôt contenant du silicium. Il convient dans ces instruments d'avoir un vide propre. La contamination peut aussi être due à l'échantillon ou être créée au moment de la préparation. Ainsi le polissage électrolytique des alliages entraîne souvent la formation de couches de surface enrichies dans un des éléments, le bombardement ionique peut aussi être sélectif car les taux de pulvérisation varient selon l'élément. En biologie de nombreux artefacts sont possibles<sup>(6)</sup>.

#### IV.3 Emission anormale

Dans le cas des lames minces cristallines, on peut observer au voisinage de l'angle de BRAGG pour des ondes fortement excitées des effets de variation de l'émission X due à l'absorption anormale, dans ces conditions d'interactions entre le champ d'onde et le potentiel périodique<sup>(7, 8)</sup>. Ces effets seront évités en mesurant, pour des éléments en solution solide de substitution, des rapports d'intensité pour deux éléments et en utilisant des faisceaux convergents dont l'angle d'ouverture soit grand ( $\sim 10^{-2}$  rad) devant la largeur de résonance. Pour des éléments en insertion ou dans le cas d'interfaces, et si la divergence du faisceau est suffisamment faible, l'effet peut être notable.

### V - ANALYSE QUANTITATIVE ET CORRECTIONS

Nous ne donnerons ici que les principes et les limites de l'analyse quantitative dont des exposés plus détaillés sont donnés ailleurs<sup>(9, 10)</sup>.

Le calcul des corrections consiste à évaluer les intensités X caractéristiques émises par un échantillon de composition connue. Inversement on peut alors passer des intensités mesurées aux concentrations. Le calcul distingue habituellement ce qu'on appelle les effets de nombre atomique (Z), d'absorption (A) et de fluorescence (F). Nous allons discuter d'abord du calcul pour l'échantillon puis nous envisagerons les problèmes de témoins.

#### V.1. Effet de nombre atomique

Electrons perdus par Rétrodiffusion : On peut montrer qu'en général le facteur de rétrodiffusion, R (proportion des ionisations perdues), pourra être pris égal à 1. Les limites de validité peuvent être vérifiées sur les courbes publiées dans<sup>(11)</sup> donnant la valeur du coefficient de rétrodiffusion,  $\eta$ , (proportion des électrons primaires rétrodiffusés), en fonction de l'épaisseur massique de la cible. On considérera que  $R = 1$  si  $\eta$  est inférieur à 5 pour cent.

Variations du rendement d'ionisation : Le nombre moyen d'ionisations s'écrit :

$$d_{n_K} = C_A \frac{N^0}{A} \cdot Q_K^A(E) d\rho_x \quad (6)$$

où  $Q_K^A(E)$  est la section efficace d'ionisation du niveau (K par exemple) de l'élément A.

On peut calculer sa valeur (formule de BETHE par exemple) en prenant  $E = E_0$ , énergie des électrons incidents, si la perte d'énergie la plus probable calculée par la formule de LANDAU est inférieure à 5 %. En général avec des électrons de  $E_0 = 100 \text{ keV}$  ce sera le cas. Nous verrons plus loin comment on peut, si nécessaire, passer de ce nombre d'ionisations au nombre de photons détectés. La formule (6) permet de tenir compte du fait que les rendements d'ionisations varient selon l'élément analysé.

## V.2. Absorption

Il y a absorption, par le matériau de la cible, des rayonnements qui y sont engendrés. Le facteur de correction a la forme<sup>(9, 10)</sup> :

$$f(X) = \frac{1}{X \rho x} (1 - e^{-X \rho x}) \quad (7)$$

On voit sur le développement que  $f(X) \sim 1$  si  $X \rho x < 0,1$ . Si cette condition n'est pas respectée, l'absorption est trop importante et doit être calculée avec la formule (7). On a alors besoin de connaître l'épaisseur massique ( $\rho x$ ) de la cible (et non seulement l'épaisseur  $x$ , comme il a été écrit parfois).

## V.3. Fluorescences

Par raie caractéristique : Elle se produit si une raie caractéristique d'un élément, B, contenu dans la cible peut exciter la fluorescence de l'élément A analysé, d'où une intensité X supplémentaire. On montre que la correction est négligeable si  $\mu_B^{AB} \rho x < 0,1$  où  $\mu_B^{AB}$  est le coefficient massique d'absorption de la raie de B dans l'échantillon. Si la condition n'est pas respectée, on peut calculer la correction au moyen d'une formule donnée dans<sup>(9 - 10)</sup>. L'intensité due à la fluorescence augmente comme  $(\rho x)^2$  donc très rapidement.

Par fond continu : le même phénomène peut être dû à une partie du spectre continu. La formule de correction a été établie<sup>(9 - 10)</sup>. En général l'effet sera négligeable.

Ces effets de fluorescence proprement dite sont à ne pas confondre (comme il a été fait dans la littérature) avec la fluorescence induite dans l'échantillon par des rayonnements X engendrés dans la colonne (diaphragmes, lentilles etc...).

# VI - MESURE DES CONCENTRATIONS :

## VI.1. Pratique de la mesure :

Afin d'éliminer les fluctuations d'épaisseur massique d'un point à un autre de l'échantillon, on mesure en général au moins deux éléments à la fois et on exprime le résultat comme un rapport de concentrations. Si les corrections d'absorption et de fluorescence sont négligeables, la seule correction vient alors des variations du rendement d'ionisation selon

les éléments. Cette correction est alors indépendante des concentrations relatives. Elle peut donc être, pour des conditions données, tabulée ou encore mesurée sur un échantillon connu.

Si les corrections d'absorption et de fluorescence ne sont pas négligeables le calcul est plus difficile. Les critères pour reconnaître ces cas sont ceux qu'on a indiqués. Le fait que l'échantillon paraisse ou non transparent sur l'image électronique n'est pas un critère valable. Pour des épaisseurs encore plus fortes (cas intermédiaire entre échantillon mince et massif) il est difficile de traiter les mesures autrement que par simulation (méthode de Monte-Carlo).

La comparaison de deux ou plusieurs rapports de concentrations, mesurés en des points différents, pose des problèmes statistiques. Les tests de comparaison ont été établis<sup>(4)</sup>.

## VI.2 Choix des témoins

La formule (6) ne donne que le nombre moyen d'ionisations du niveau ; pour obtenir le nombre de photons détectés, il faut multiplier la valeur obtenue par le rendement de fluorescence du niveau :  $\omega_K^A$ , le poids de la raie dans la série :  $z_A(k\alpha)$ , l'angle solide de détection  $\frac{d\Omega}{4\pi}$  et le rendement du détecteur pour la raie considérée  $D_A(k\alpha)$ . Une façon d'éliminer tous ces facteurs qui sont mal connus est d'utiliser des témoins. Ces facteurs étant identiques pour l'échantillon et le témoin disparaissent dans le rapport des mesures des intensités :  $k_A$ .

Témoins massifs : Ce sont les plus faciles à fabriquer en général. On utilise des coupes polies par exemple ; la méthode étant absolue on peut utiliser soit des témoins composés soit des éléments purs. Le facteur de correction pour le témoin massif est calculé au moyen d'un des programmes utilisés pour ce genre d'analyse. Le facteur pour l'échantillon est calculé suivant la formule (6) si absorption et fluorescence sont négligeables.

En utilisant la formule de BETHE pour la section efficace d'ionisation on obtient pour la mesure relative de deux éléments, A et B :

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{C_A}{C_B} \cdot \frac{\log U_0^A}{\log U_0^B} \cdot \frac{E_K^B}{E_K^A} \cdot \left[ \frac{R_B/S'_B}{R_A/S'_A} \cdot \frac{f(X)_B}{f(X)_A} \right] \quad (8)$$

où  $E_K^A$  est l'énergie d'excitation du niveau considéré pour l'élément A et  $U_0^A$  le taux d'excitation :  $E_0/E_K^A$ . Le terme entre crochets correspond, avec les notations traditionnelles, à la correction sur les témoins. La méthode a été appliquée dans de très nombreux cas d'analyse de phases extraites ou de lames minces.

Témoins minces. Ils sont difficiles à fabriquer mais sont les plus pratiques à utiliser. En effet, les mesures sont faites dans les mêmes conditions que sur l'échantillon et les

corrections sont relativement faibles. Si les témoins sont purs, il faut connaître avec précision leurs épaisseurs massiques puisque la formule (5) donne :

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{C_A}{C_B} \cdot \frac{(\rho x)_{\text{tem. B}}}{(\rho x)_{\text{tem. A}}} \quad (9)$$

en éliminant l'épaisseur massique de l'échantillon.

Si les témoins sont composés, on a simplement :

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{C_A}{C_B} \text{ ech. } \left( \frac{C_A}{C_B} \right)_{\text{tem.}} \quad (10)$$

puisque (si absorption et fluorescence sont négligeables) le facteur de correction, ne dépendant pas des concentrations relatives, sera identique sur l'échantillon et le témoin.

On utilisera par exemple des phases connues en métallurgie ou en minéralogie, ou des préparations étalons en biologie<sup>(12)</sup>.

Analyse sans témoins. Dans ce cas les coefficients  $\omega_K^A$ ,  $Z_A(k\alpha)$ ,  $\frac{d\Omega}{4\pi}$  et  $D_A(k\alpha)$  devront être connus. Pratiquement :  $\omega_K^A$  n'est connu avec une précision admissible que pour les raies du niveau K.  $Z_A(k\alpha)$ , n'est connu que pour ces raies et pour les éléments plus lourds que le calcium.  $\frac{d\Omega}{4\pi}$  s'élimine pour un spectromètre à diode Si(Li) dans la mesure d'un rapport, mais pas pour un spectromètre par diffraction.  $D(k\alpha)$  se calcule pour une diode Si(Li) ; pour un spectromètre par diffraction, il est le plus souvent inconnu.

Les mesures sans utiliser de témoins seront donc assez peu précises en utilisant des raies K pour des éléments de  $Z > 20$  et dans l'état actuel des connaissances plutôt risquées pour des raies L ou des éléments plus légers. Par contre, elles sont très faciles et très rapides et on obtient une estimation du sens et de l'ordre de grandeur de la correction.

### VI.3. Méthode du spectre continu

Les variations de l'épaisseur massique de l'échantillon peuvent être éliminées en se rapportant à l'intensité d'une bande d'énergie du fond continu<sup>(13)</sup>. Cette méthode s'applique aux échantillons biologiques pour lesquels elle a été proposée. Si la composition varie beaucoup une difficulté vient de la dépendance en  $Z^2$  de la section efficace d'émission du rayonnement de freinage. Il convient aussi que le fond d'origine instrumentale soit négligeable.

## VII - CONCLUSIONS

Cette méthode de microanalyse dans le microscope pose encore des problèmes qui proviennent surtout de la mauvaise adaptation des appareils et du manque de formation des opérateurs à une méthode physique dont les concepts sont pour eux nouveaux. Cependant

corrections sont relativement faibles. Si les témoins sont purs, il faut connaître avec précision leurs épaisseurs massiques puisque la formule (5) donne :

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{C_A}{C_B} \cdot \frac{(\rho x)_{\text{tem. B}}}{(\rho x)_{\text{tem. A}}} \quad (9)$$

en éliminant l'épaisseur massique de l'échantillon.

Si les témoins sont composés, on a simplement :

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{C_A}{C_B} \text{ ech. } \left( \frac{C_A}{C_B} \right)_{\text{tem.}} \quad (10)$$

puisque (si absorption et fluorescence sont négligeables) le facteur de correction, ne dépendant pas des concentrations relatives, sera identique sur l'échantillon et le témoin.

On utilisera par exemple des phases connues en métallurgie ou en minéralogie, ou des préparations étalons en biologie<sup>(12)</sup>.

Analyse sans témoins. Dans ce cas les coefficients  $\omega_K^A$ ,  $Z_A(k\alpha)$ ,  $\frac{d\Omega}{4\pi}$  et  $D_A(k\alpha)$  devront être connus. Pratiquement :  $\omega_K^A$  n'est connu avec une précision admissible que pour les raies du niveau K.  $Z_A(k\alpha)$ , n'est connu que pour ces raies et pour les éléments plus lourds que le calcium.  $\frac{d\Omega}{4\pi}$  s'élimine pour un spectromètre à diode Si(Li) dans la mesure d'un rapport, mais pas pour un spectromètre par diffraction.  $D(k\alpha)$  se calcule pour une diode Si(Li) ; pour un spectromètre par diffraction, il est le plus souvent inconnu.

Les mesures sans utiliser de témoins seront donc assez peu précises en utilisant des raies K pour des éléments de  $Z > 20$  et dans l'état actuel des connaissances plutôt risquées pour des raies L ou des éléments plus légers. Par contre, elles sont très faciles et très rapides et on obtient une estimation du sens et de l'ordre de grandeur de la correction.

### VI.3. Méthode du spectre continu

Les variations de l'épaisseur massique de l'échantillon peuvent être éliminées en se rapportant à l'intensité d'une bande d'énergie du fond continu<sup>(13)</sup>. Cette méthode s'applique aux échantillons biologiques pour lesquels elle a été proposée. Si la composition varie beaucoup une difficulté vient de la dépendance en  $Z^2$  de la section efficace d'émission du rayonnement de freinage. Il convient aussi que le fond d'origine instrumentale soit négligeable.

## VII - CONCLUSIONS

Cette méthode de microanalyse dans le microscope pose encore des problèmes qui proviennent surtout de la mauvaise adaptation des appareils et du manque de formation des opérateurs à une méthode physique dont les concepts sont pour eux nouveaux. Cependant

c'est une méthode très sensible et très sûre et cette association de la microanalyse et de la microscopie connaît actuellement un vif développement.

- 1 - Castaing R. Thèse Paris, ONERA Pub. 55 (1952).
- 2 - RUSTE J. Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage. Les Editions de Physique (Paris), 219 (1979).
- 3 - KYSER D.F., GEISS R.H. Proc. VIII th int. conf. on X ray optics and microanalysis, Science Presse, (Princeton), à paraître (1979).
- 4 - ANCEY M., BASTENAIRE F, TIXIER R., Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage. Les Editions de Physique (Paris), 323, (1979).
- 5 - TIXIER R., Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage. Les Editions de Physique (Paris), 433 (1979).
- 6 - GALLE P. , J Microscopie. Biol. Cell., 22, 315 (1975) Biological Microanalysis, SFME (Paris).
- 7 - DUNCUMB P., Phil-Mag., 7, 2101 (1962).
- 8 - CASTAING R., HENOC J., HENOC P., C.R. Acad. Sci ; 264, 803 (1967).
- 9 - TIXIER R., Thèse Orsay (1973).
- 10 - PHILIBERT J., TIXIER R., Physical Aspects of electron Microscopy and Microbeam analysis, J. Wiley (New-York), 333 (1975).
- 11 - BADDE H.G. DRESCHER H., KREFTING E.R., REIMER L., SEIDEL H., BÜHRING W. EMAG, Conf. Series n° 10, the Institute of Physics (Londres), 74 (1971).
- 12 - SPURR A.R., J. Microscopie. Biol. Cell., 22, 287 (1975) Biological Microanalysis, SFME (Paris)
- 13 - HALL T.A. Advances in analysis of microstructural features by electron-beam techniques, The Metals Society (Londres), 120 (1974).