

MICROANALYSE X EN MICROSCOPIE
ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

R. TIXIER

1. INTRODUCTION.

La possibilité d'utiliser un signal caractéristique pour obtenir une analyse de l'échantillon observé est une idée qui remonte aux premières études sur la microscopie électronique. La micro-analyse, c'est-à-dire l'association de méthodes d'analyse et d'une méthode d'observation microscopique, s'est réellement développée à partir des travaux de Castaing et Guinier [1]. Déjà dans sa thèse Castaing [2] a discuté des limites imposées par l'échauffement dans l'analyse des lames minces. De nombreux signaux émis sont utilisables pour analyser un échantillon mince bombardé par des électrons, la cathodo-luminescence, les électrons Auger, les électrons transmis avec perte d'énergie, le courant induit, l'émission X, par exemple. Divers types d'analyses sont possibles, liaison chimique, caractéristiques électroniques, cristallographie, nature et quantité des éléments présents par exemple.

Ici, nous discuterons de l'analyse élémentaire qualitative et quantitative par émission X. Les analyses par pertes d'énergie des électrons sont discutées dans un autre chapitre des cours de cette école. Bien d'autres possibilités qui sont actuellement moins répandues font l'objet de recherches.

Nous donnerons les principes de base et les méthodes expérimentales de cette technique, nous indiquerons les difficultés expérimentales et nous citerons quelques exemples d'applications. Nous ne donnerons pas les démonstrations des formules et ne rappellerons que brièvement les éléments de physique qui sont nécessaires à la compréhension des phénomènes. Les compléments

pourront être trouvés dans les références.

Actuellement le spectromètre le plus utilisé est le détecteur à diode Silicium-Lithium et les microscopes en transmission peuvent fonctionner en mode d'illumination globale ou par balayage. Les techniques de mesure que nous discuterons correspondent à ce type d'instrument.

2. RAPPELS SUR LES INTERACTIONS ELECTRONS-MATIERES.

La théorie des interactions électrons-matières est traitée par B. JOUFFREY dans le chapitre correspondant des cours de cette école et dans le chapitre concernant l'analyse par perte d'énergie caractéristique.

Lorsqu'on s'intéresse à l'émission X, les principes sont évidemment les mêmes mais les développements présentent quelques différences. La probabilité de détecter un photon émis ne dépend pas de l'angle solide dans lequel est diffusé l'électron après interaction. La section efficace d'ionisation est donc la probabilité totale d'amener par un processus de diffusion inélastique l'atome diffuseur dans l'état excité considéré. La diffusion angulaire intervient, comme on le verra, en entraînant une perte du pouvoir de résolution géométrique de l'analyse due à l'élargissement du faisceau d'électrons à la traversée de l'objet. Les pertes d'énergie des électrons entraînent un ralentissement qui, quand on considère l'émission X, est calculé globalement. On évalue la perte d'énergie moyenne (ou la plus probable) subie par les électrons incidents à la suite des collisions inélastiques, en calculant la moyenne sur tous les états excités du diffuseur et pour tous les angles de diffusion des électrons. Une synthèse des calculs correspondants en théorie quantique de la diffusion a été donnée par Hénoc [3].

3. RAPPELS SUR L'EMISSION DE RAYONS X.

3.1. Spectre continu.

Le spectre X émis par l'échantillon dans le microscope est constitué par la superposition d'un spectre continu et d'un spectre caractéristique. Le spectre continu est dû au freinage radiatif des électrons dans le champ électromagnétique des noyaux des atomes. On l'appelle aussi rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung. L'intensité de ce rayonnement en fonction de

l'énergie des photons $E = h\nu$ est distribuée de façon continue. Pour une fréquence ν donnée on a dans la théorie de Sommerfeld

$$I_{\nu} d\nu = \frac{16 \pi^2}{3 \sqrt{3}} \cdot N_i \cdot \frac{Z^2 e^5}{m E_0 c^3} d\nu \quad (1),$$

où E_0 est l'énergie des électrons incidents et N_i le nombre d'atomes de nombre atomique Z , par élément de volume. e et m sont la charge et la masse de l'électron.

Cette formule est établie à partir d'un modèle électrodynamique classique, le principe de correspondance permettant de passer à l'équivalent d'une section efficace d'émission dans une bande de fréquence $d\nu$.

Des relations plus précises peuvent être déduites de la formulation quantique de Sommerfeld, mais déjà ici on voit l'essentiel qui est que pour une cible mince et dans une bande de fréquence, ou d'énergie, donnée du spectre, l'intensité varie comme le carré du nombre atomique. Pour une cible composée il suffit de remplacer Z^2 par \bar{Z}^2

$$\bar{Z}^2 = \frac{\sum_i N_i Z_i^2}{\sum_i N_i} \quad (2). \text{ On sait que } N_i = C_i \rho \frac{N^0}{A_i},$$

où C_i est la concentration massique, A_i la masse atomique et N^0 le nombre d'Avogadro. Cette intensité dépend donc de la composition de la cible à l'endroit analysé.

3.2. Spectre caractéristique.

3.2.1. Principe.

C'est ce spectre de raies qui est utilisé pour les analyses. Chaque élément émet des photons dont la distribution discrète en quelques raies est caractéristique de cet élément. L'émission de ces raies est due à des transitions quantiques lors de la relaxation d'un atome, ionisé par un électron. Cette théorie est supposée ici connue. On en trouvera une synthèse dans Maurice [4]. On notera qu'alors que la spectrométrie d'électrons transmis n'implique que l'excitation d'un niveau, la spectrométrie X demande une transition entre deux niveaux à partir d'un état excité (fig. 1). Les raies observées habituellement ont des énergies comprises entre 0,5 et 20 keV; il s'agit donc des raies des

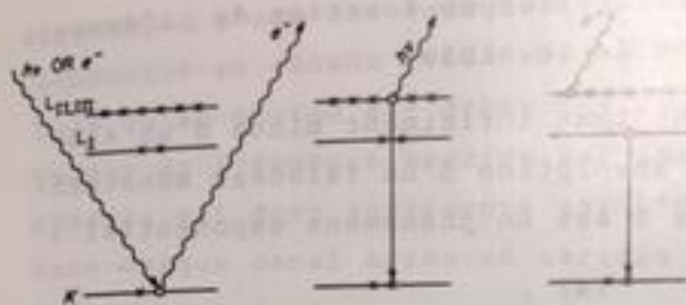
séries K et L, ou M pour les éléments les plus lourds (fig. 2). La durée de vie d'un état excité est de l'ordre de 10^{-14} s. Elle est petite devant le temps séparant l'arrivée de deux électrons sur la cible et elle est telle que la largeur propre des raies est négligeable étant donné la résolution du spectromètre.

3.2.2. Intensité engendrée.

L'intensité d'une raie caractéristique dépend de la concentration de l'élément et de la valeur de la section efficace d'ionisation correspondante. La desexcitation peut se faire par un processus radiatif ou par un processus dit non radiatif qui conduit à l'émission d'un électron Auger impliquant un troisième niveau. La probabilité pour que la transition soit radiative est appelée rendement de fluorescence. Elle varie d'un élément à l'autre et selon le niveau. Pour les niveaux de nombre quantique principal plus grand que 1 (niveau K), des transitions non radiatives entre sous niveaux interviennent aussi (effet Coster Krönig). La transition radiative pour le niveau correspondant à la raie considérée peut se faire suivant cette raie ou une autre raie de la même série. La probabilité pour que ce soit un photon de la raie considérée qui soit émis est dite poids de la raie dans la série. Tous ces facteurs interviennent donc dans le calcul de l'intensité engendrée pour une raie caractéristique.

3.2.3. Interaction avec la matière.

Le spectre observé, et utilisé pour l'analyse est étalé par le pouvoir de résolution du détecteur et modifié par des interactions avec la matière. Il y a en effet absorption du rayonnement engendré dans la cible par la cible elle-même. Pour les énergies des photons X considérées ici (0,5 à 20 keV) l'effet dominant est l'absorption photo-électrique dans laquelle il y a annihilation du photon. L'effet Compton est négligeable. A la différence de la spectrométrie des électrons transmis on n'observe donc pas, superposé au spectre initial, un continuum plus ou moins intense, de pertes multiples. Le spectre continu présente des discontinuités d'absorption correspondant aux différents niveaux des atomes de la cible. Les raies du spectre caractéristique émises sont affectées de variations d'intensité dues aux



PHOTOIONIZATION $E_K = h\nu - E$ (PHOTOELECTRON)
 FLUORESCENCE $E_K - E_L = E$ (X RAY)
 AUGER $E_K - E_L - E_L' = E$ (AUGER)

Fig. 1 : Schéma des processus d'ionisation et d'émission.

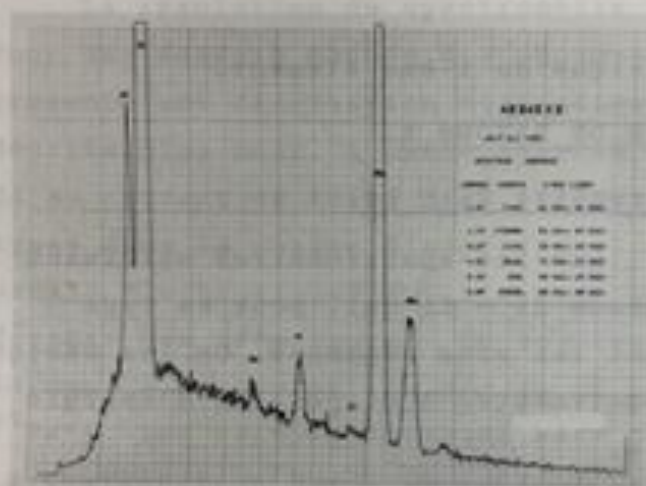


Fig. 3 : Spectre X obtenu avec une diode Si-Li; raies caractéristiques et fond continu; échelle verticale 0 à 8192 coups; échelle horizontale : 10 eV/can.



Fig. 2 : Transitions X permises et nomenclature.

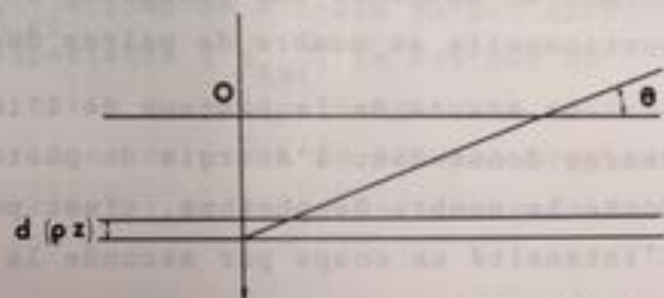


Fig. 4 : Géométrie de l'absorption.

variations des coefficients d'absorption en fonction de l'énergie des photons et de la composition de la cible.

Si dx est l'épaisseur d'une lame infiniment mince d'un élément de masse spécifique ρ , l'absorption d'un faisceau monochromatique de rayons X d'intensité I est un phénomène exponentiel :

$$\frac{dI}{I} = - \frac{\mu}{\rho} d\rho x \quad (4) .$$

$\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption massique (dimension $L^2 M^{-1}$) qui est tabulé (voir ref. dans [4]). Pour une raie donnée, sa variation avec le nombre atomique de l'absorbant présente des discontinuités. Pour une cible composée le coefficient d'absorption massique est

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum C_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (5) ,$$

où C_i est la concentration massique du i -ème élément.

4. RAPPELS SUR LA SPECTROMETRIE DE RAYONS X.

4.1. Caractéristiques du spectromètre Si - Li.

On ne considèrera ici que les spectromètres utilisant un détecteur proportionnel à diode Si - Li qui, pour ce type d'applications sont en ce moment les plus répandus. On les désigne souvent, de façon impropre, spectromètre à dispersion d'énergie ou par l'acronyme anglais E.D.S.

Le photon X absorbé par effet photo-électrique dans le semi-conducteur, silicium compensé par du lithium, génère un photo-électron dont l'énergie se dissipe par création de paires électrons-trous. L'énergie moyenne de création d'une paire dans le silicium est $\epsilon = 3,8$ eV à 77°K. Le nombre moyen de paires est proportionnel à l'énergie initiale du photon divisé par ϵ . Un champ électrique permet de détecter aux bornes du semi-conducteur une charge proportionnelle au nombre de paires donc à l'énergie du photon.

La mesure de la hauteur de l'impulsion correspondant à cette charge donne donc l'énergie du photon, le nombre d'impulsions donne le nombre de photons, c'est pourquoi on exprime souvent l'intensité en coups par seconde la détection se faisant photon par photon.

La visualisation du spectre se fait généralement en mode multicanaux (fig. 3). On représente l'intensité en fonction de

l'énergie, l'axe des énergies (de 0 à 20 keV par exemple) est subdivisé en canaux (1024 avec 20ev/canal par exemple). Chaque fois qu'un photon est détecté le contenu du canal correspondant à la valeur de l'énergie mesurée est incrémenté de une unité. Le spectre est donc représenté par l'histogramme du nombre de coups dans chaque canal après un certain temps d'intégration.

La diode Si - Li est maintenue à basse température (77°K) pour stabiliser la zone intrinsèque et réduire le bruit dû au courant de fuite. Le premier étage d'amplification est aussi refroidi. Une élévation de température sur un détecteur polarisé le détruit instantanément. Ruste [5] et Woldseth [6] ont discuté la technologie de ces détecteurs.

La résolution du spectromètre dépend de plusieurs facteurs. Pour une énergie donnée des photons X incidents la charge collectée présente une fluctuation statistique autour de la valeur moyenne décrite plus haut. A cette fluctuation vient s'ajouter un bruit dû au courant de fuite dans le détecteur et aux bruits de divers types dans la chaîne d'amplification et de mesure. Ce sont les bruits électroniques qui limitent le pouvoir de résolution en énergie des détecteurs. On convient de le représenter par la largeur à mi-hauteur du pic de la raie K_{α} du Manganèse (Source : $^{55}\text{Fe}^*$). Les valeurs obtenues sont d'environ 140 ev. On a vu que la contribution due à la largeur propre de la raie est négligeable. La résolution varie comme la racine carrée de l'énergie du pic.

4.2. Difficultés expérimentales.

4.2.1. Pics de fuite.

L'absorption photo-électrique dans le détecteur peut entraîner une émission radiative. Il en résulte un pic dont l'énergie est inférieure de $E_{K_{\alpha}\text{Si}} = 1740 \text{ ev}$ à celle du pic détecté, pour tous les pics d'énergie supérieure à $E_{K\text{Si}}$. La hauteur de ce pic représente 2% à 0,1% de celle du pic principal. Il convient sur les spectres de ne pas attribuer ce pic à un élément hypothétique de la cible (exemple d'erreurs : présence de traces de Ca dans Cr, ou de Ti dans Fe).

4.2.2. Pics d'empilement.

Le traitement du signal dû à un photon, par la chaîne, entraîne un temps mort de plusieurs dizaines de micro-

secondes. L'intervalle de temps qui sépare l'arrivée de deux photons sur le détecteur est aléatoire, il en résulte qu'il existe une certaine probabilité de chevauchement entre deux impulsions. Cette probabilité est d'autant plus forte que le taux de comptage est élevé. Une électronique spéciale permet de rejeter les impulsions affectées d'empilement, mais l'efficacité de ce circuit dépend de l'énergie des photons. Elle est faible pour les photons de faible énergie (AlK_{α} , SiK_{α} par exemple). Il peut résulter de ce phénomène des pics dont l'énergie est la somme des énergies des photons donnant l'empilement (exemple d'erreur : confusion de GeK_{α} 9,90 KeV avec $VK_{\alpha} + VK_{\alpha} = 2 \times 4,95 \text{ keV}$). D'autre part l'empilement des signaux de bruit dégrade considérablement la résolution et déplace les pics vers des énergies apparentes plus fortes.

4.2.3. Dérive des spectres.

A fort taux de comptage la restitution de ligne de base devient incomplète ce qui entraîne un déplacement des pics vers des énergies apparentes un peu plus faibles.

4.2.4. Temps mort.

En analyse quantitative il convient que les comptages de chaque pic soient proportionnels, pour un temps d'acquisition donné, au nombre de photons arrivés sur le détecteur. On doit donc augmenter le temps de comptage pour tenir compte des temps morts pendant lesquels le détecteur est inhibé. Cette correction est faite automatiquement par la chaîne d'acquisition, mais souvent avec une mauvaise précision si le temps mort est élevé (plus de 50%).

On note que pour diverses raisons il est souhaitable de ne pas travailler avec ces spectromètres à des taux de comptages trop élevés pour l'ensemble du spectre. La limite pratique est de 10 000 à 30 000 coups par seconde à l'entrée du détecteur.

4.2.5. Superpositions de pics.

Il paraît simple d'identifier les éléments en comparant l'énergie des pics détectés aux valeurs des tables. Cependant la résolution du détecteur est telle qu'il y a d'assez nombreuses possibilités de superpositions entre raies importantes. Par exemple $S K_{\alpha}$ et $Mo L_{\alpha}$, $Ti K_{\beta}$ et $V K_{\alpha}$, $V K_{\beta}$ et $Cr K_{\alpha}$, $Mn K_{\beta}$ et $Fe K_{\alpha}$ sont des raies qui se confondent. Qualitativement

on cher
tique d
d'une
de don

4.3. Utili

calculat
mettent
tion qua

Par
destinés

mettant
soustrac

sorption
composit

tions in
ment com

chée, pa
déconvol

lisé de
imprécis

On doit
soustrai

une frac
du poids

compliqu
justifié

On
souvent

alors q
calculs

dans un
des pos

graphiq

5. ANAL

On
signalé

on cherche toujours à observer l'ensemble du spectre caractéristique d'un élément pour l'identifier et on ne se satisfait pas d'une seule raie. En cas d'ambiguïté on a recours à des méthodes de déconvolution.

4.3. Utilisation du détecteur.

Ces spectromètres sont toujours dotés d'un ou plusieurs calculateurs qui gèrent l'acquisition et la visualisation et permettent des traitements d'aide à l'interprétation et d'exploitation qualitative et quantitative.

Parmi les programmes, les plus délicats sont ceux qui sont destinés à effectuer une analyse quantitative et pour cela soumettent le spectre à un pré-traitement. Il y a d'abord en général soustraction du bruit de fond. En raison des discontinuités d'absorption, des variations de la forme du spectre continu avec la composition et des écarts à la forme théorique dus à des collections incomplètes des charges; c'est une opération particulièrement complexe théoriquement et sa réalisation est toujours approchée, pas toujours convenablement. Il faut aussi procéder à des déconvolutions chaque fois qu'il y a superposition à un pic utilisé de pics d'autre origine. Cette opération est source de diverses imprécisions de type statistique et mathématique ou de type physique. On doit connaître la hauteur du pic à soustraire. Par exemple on soustrait le pic K_{β} du Ti du pic K_{α} du V en admettant qu'il est une fraction connue du pic K_{α} du Ti. La proportion est fonction du poids des raies et des coefficients d'absorption. Le calcul est compliqué et les simplifications utilisées, ne sont pas toujours justifiées.

On peut remarquer que le système associé au détecteur est souvent implanté à côté du microscope mais sans autre relation alors que l'ordinateur peut être utilisé sur place à bien des calculs utiles au microscopiste et même pourrait être intégré dans une automatisation comme par exemple une lecture automatique des positions du goniomètre avec calcul des projections stéréographiques.

5. ANALYSE QUALITATIVE.

On a déjà discuté de l'identification des éléments et on a signalé les difficultés qu'elle pouvait présenter. Avec un certain

entraînement, et en utilisant les aides à l'interprétation programmées, cela devient rapidement pour le microscopiste une opération extrêmement courante. Elle permet de gagner beaucoup de temps dans l'identification des divers composés possibles pour un diagramme de diffraction. Elle évite les nombreuses erreurs d'identification des composés fondées seulement sur leurs formes. Elle constitue un des éléments indispensables dans l'interprétation des microstructures.

Pour viser un détail du champ observé on peut soit focaliser le faisceau au moyen du second condenseur pour ne plus illuminer que ce détail, soit passer en mode balayage, reconnaître dans ce mode le même détail et y fixer le faisceau. La deuxième manière de faire est plus longue mais permet de travailler avec des sondes plus fines donc d'analyser des détails plus petits.

Une application qualitative classique en microscopie électronique à balayage consiste à faire des images X c'est-à-dire des images de la composition chimique car le signal caractéristique visualisé en fonction de la position de la sonde sur l'objet est un signal ou une combinaison de signaux de détection de photons X caractéristiques. Ces images complètent remarquablement les micrographies en transmission par balayage. On peut les obtenir directement sur l'oscilloscope de visualisation ou les enregistrer sur disque au moyen du ordinateur puis les traiter, les combiner éventuellement et les visualiser en fausses couleurs, par calculs. Le deuxième procédé permet d'acquérir plusieurs éléments à la fois d'où des gains de temps notables. De plus les traitements possibles : extraction du bruit, ajustement des contrastes, combinaisons logiques, donnent beaucoup plus d'informations exploitables.

6. ANALYSE QUANTITATIVE.

6.1. Principes.

Dans sa thèse Castaing [2] a non seulement créé un nouvel instrument, il a aussi introduit une approche physique de la quantification des résultats obtenus. L'analyse des échantillons minces est une extension de cette théorie au cas particulier de cette géométrie. L'hypothèse de base est que étant donné un volume dv infiniment petit, irradié dans le vide par des électrons d'énergie E_0 et avec une intensité I_0 , le nombre

de photons X caractéristiques émis par un élément A est proportionnel au nombre d'atomes de A dans le volume. La théorie des corrections permet de passer de ce concept à la mesure sur un échantillon réel. On va ici résumer brièvement les problèmes à résoudre; Hénoc et Maurice [7] les ont présentés de façon détaillée.

On distingue trois types d'effets :

- 1) ceux qui portent sur les intensités engendrées (effet de nombre atomique),
- 2) ceux qui sont dus à des différences d'absorption des raies considérées par la cible,
- 3) les excitations indirectes par fluorescence, des raies considérées dues à d'autres raies ou au spectre continu.

Pour calculer ces effets on suppose la composition de la cible connue. Certains facteurs sont calibrés au moyen de témoins ou si possible calculés.

L'échantillon réel a une épaisseur finie. On doit donc définir les limites d'épaisseur dans lesquelles les modèles restent valides. Il n'y a pas un seul critère d'épaisseur mais divers critères selon l'effet considéré.

6.2. Corrections.

6.2.1. Intensités primaires.

a) Rétrodiffusion : Une fraction η des électrons primaires est rétrodiffusée avec une énergie supérieure au seuil d'excitation, E_0 , correspondant à la raie caractéristique de l'élément analysé. Il en résulte une perte dans le nombre d'ionisations qui dépend de l'énergie du seuil, donc varie d'un élément à l'autre. Ce phénomène a été étudié par Cosslett et Thomas [8] et Badde et col. [9]. Les courbes publiées par ces auteurs donnent les coefficients de rétrodiffusion η et la distribution en énergie des électrons rétrodiffusés. On peut d'après ces courbes déterminer l'épaisseur limite pour laquelle la perte est négligeable. En général ce sera le cas pour des échantillons observables par transmission.

b) Ionisation : Par définition de la section efficace d'ionisation, $\sigma_K^A(E)$, notée ainsi car pour un élément donné, A, et un niveau donné, K, par exemple, elle est fonction de l'énergie

E des électrons; le nombre moyen d'ionisation s'écrit

$$\frac{dn}{K} = \left[C_A \frac{N_0}{A} \right] \left[\sigma_K^A(E) d\psi \right] \quad (6)$$

Le premier terme est proportionnel au nombre d'atomes. Le second est une masse effective, s'étant l'abscisse sur la trajectoire de l'électron. On appelle taux d'excitation $U = E_0/E_L$; σ varie comme $\frac{\log(U)}{U}$, sa valeur peut être calculée d'après diverses expressions discutées par Powell [10]. Dans le microscope en transmission $E_0 \gg E_L$ donc si la perte d'énergie, ΔE , la plus probable, des électrons est faible, σ peut être calculée avec $E = E_0$. Le critère de validité de cette approximation consiste à calculer ΔE par la formule de Landau [11] pour vérifier qu'il n'est que de quelques pour cent. D'autre part on vérifie sur les courbes de Badde et col. [9] que le coefficient de transmission est voisin de 1.

c) Absorption: Si θ est l'angle d'émergence du rayonnement X, c'est-à-dire l'angle que fait l'axe du détecteur avec le plan de l'échantillon, des photons X émis à une profondeur x dans la cible (ici on suppose le plan de l'échantillon orthogonal à l'axe du faisceau) traversent en direction du détecteur une épaisseur de cible égale à $\frac{x}{\sin \theta}$ (fig. 4). Il en résulte d'après (4) une absorption.

Si on note $\chi = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{1}{\sin \theta}$, on montre (Philibert et col.) [16] que le facteur de correction peut s'écrire :

$$f(X) = 1 - \chi \frac{d\rho z}{2!} + \chi^2 \frac{(d\rho z)^2}{3!} - \dots \quad (7)$$

que Goldstein et col. [18] écrivent sous la forme exponentielle. z est l'épaisseur de la cible dans la direction du faisceau d'électrons. La forme développée montre bien que $f(X) = 1$ si $\chi d\rho z$ est petit. On peut fixer la limite à 0,1. Si ce critère n'est pas respecté on doit procéder au calcul du facteur de correction. Pour cela on a besoin de connaître l'épaisseur massique ρz de l'échantillon, donc aussi sa composition qui donne ρ , et non pas seulement l'épaisseur comme l'ont affirmé certains auteurs. Pozgai et col. [12] et Zalusec [13] ont utilisé un calcul itératif pour obtenir à la fois la composition et la masse spécifique. On doit alors analyser tous les éléments. Morris et col. [14] ont proposé une technique de calibration interne.

On doit comprendre que le critère dépendant de la raie analysée, un même échantillon au même point peut être considéré comme mince pour une raie peu absorbée et trop épais, pour négliger la correction, pour une raie plus absorbée. Ainsi sur des échantillons Au-Cu, Jacobs et Baborovska [15] ont montré que l'absorption était négligeable jusqu'à $0,3\mu\text{m}$ d'épaisseur pour la raie Au L_{α} , mais notable même aux épaisseurs les plus faibles de leur échantillon pour Au M_{α} .

d) Fluorescence : Une certaine partie I_f^A de l'intensité caractéristique mesurée peut être due à une excitation indirecte des atomes de A par des rayons X de plus haute énergie émis par l'élément B et absorbés en partie par des atomes de A. C'est l'effet de fluorescence par raies caractéristiques. L'effet a été calculé par Philibert et col. [16]. La formule de correction peut s'écrire (Twigg et Fraser, à paraître) :

$$\frac{I_f^A}{I^A} = 2\omega_B \cdot C_B \frac{r_A - 1}{r_A} \cdot \frac{A}{B} \mu_B^A \cdot \frac{\nu_A}{\nu_B} \cdot \frac{dpz}{2} \left[\mu_B^{AB} \frac{dpz}{4} - \text{Log} \left(\mu_B^{AB} \frac{dpz}{2} \right) + 1 - 0,5772 \right] \quad (8)$$

μ_B^{AB} est le coefficient massique d'absorption de la raie de B dans l'alliage. ν est la fréquence caractéristique de la discontinuité, r_A est le saut d'absorption et ω_B est le rendement de fluorescence du niveau de l'élément B.

Si $\mu_B^{AB} \rho z \ll 1$ on montre que la correction est négligeable.

Théoriquement il peut y avoir aussi excitation de fluorescence par une partie du rayonnement de freinage. Philibert et col. [16] ont montré que l'effet est pratiquement le plus souvent négligeable.

Une certaine confusion règne dans la littérature sur ces effets. Ceci vient de ce que d'autres problèmes de fluorescence sont rencontrés, en pratique, lorsque le rayonnement X venant de la chambre objet, des lentilles ou des diaphragmes par exemple, excite les atomes de l'échantillon. Cependant il s'agit là d'imperfections instrumentales qu'une conception judicieuse de l'appareil doit permettre de supprimer. La théorie des corrections, elle, est relative aux effets intrinsèques.

6.3. Technique de la Mesure.

L'épaisseur massique varie d'un point à l'autre de l'échantillon. Pour éliminer ce facteur on mesure habituellement le rapport des intensités émises simultanément au même point pour deux raies caractéristiques. On mesure donc alors le rapport des concentrations de deux éléments. Si les corrections d'absorption et de fluorescence sont négligeables on voit d'après la formule (6) que les variations des rendements d'ionisation seront corrigées en tenant compte du rapport des sections efficaces et qu'on aura alors le rapport des concentrations massiques. Le facteur de correction ne dépend pas alors des concentrations dans l'échantillon comme l'avaient noté Philibert et col. [16]. Pour corriger le rapport des intensités on doit en plus introduire d'autres facteurs dont certains sont physiques et d'autres instrumentaux comme on va le voir avec le problème des témoins.

Le facteur de correction résultant, a été noté assez récemment k_{AB} , et introduit a priori en le baptisant "ratio method". A notre avis il s'agit d'une notation vicieuse dans la mesure où elle entraîne un retour à l'empirisme avec le mélange indistinct des effets physiques et instrumentaux; alors que tout l'effort de l'école de microanalyse, depuis la thèse de Castaing, a tendu à sérier les différents effets pour les quantifier. Le risque est d'attribuer à ce facteur une signification intrinsèque. Effectivement quelques publications récentes étudient, ce qui est complètement stérile, des variations de ce facteur.

6.4. Témoins.

Pour passer du nombre d'ionisations, dn_K à l'intensité di_K^A détectée on doit introduire les facteurs suivants :

$$di_K^A = dn_K^A \cdot \omega_K^A \cdot Z_A(K_\alpha) \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} D_E(K_\alpha) \quad (9)$$

où ω_K^A est le rendement de fluorescence du niveau de la raie considérée pour l'élément A. $Z_A(K_\alpha)$ est le poids de la raie dans la série, $d\Omega/4\pi$ est l'angle solide de détection et $D_E(K_\alpha)$ est l'efficacité du détecteur pour la raie considérée (K_α par exemple). Henoc et Maurice [7] ont discuté de ces facteurs. Ils ne sont pas toujours connus. Les rendements de fluorescence sont bien connus pour la série K (Freund [17]) mais très mal pour les séries L et M.

Les poids des raies varient d'un élément à l'autre. Pour les séries K, ils sont connus pour les éléments plus lourds que Ca, pour les séries L et M on n'a que très peu de mesures.

L'angle solide est éliminé dans le calcul du rapport. Le rendement du détecteur peut être calculé (Ruste [5]) mais la précision est médiocre en raison d'incertitudes sur les épaisseurs des zones mortes et des fenêtres.

Pour une analyse rapide tous ces facteurs peuvent être donc estimés par calcul mais ce n'est pas très précis. La plupart des fournisseurs de spectromètres proposent ainsi des programmes pour l'analyse sans utiliser de témoin. On les utilisera avec précautions car plusieurs procèdent d'approximations grossières ajustées sur quelques cas de démonstration. Néanmoins cette méthode est pratique et rapide quand on n'a pas besoin d'être très précis (Goldstein et col. [18]). Ces notions sont précisées dans les exercices.

Pour une analyse plus précise on élimine ces facteurs en se rapportant à des témoins. On peut utiliser des témoins massifs avec les programmes de corrections habituels en microanalyse ou des témoins minces purs ou composés. Le cas du témoin mince composé est le plus commode puisque toutes les corrections sont éliminées. Le quotient entre échantillon et témoin des rapports des intensités mesurées pour les deux éléments est égal au quotient des rapports des concentrations s'il n'y a pas à faire de correction d'absorption ni de fluorescence. La difficulté est d'obtenir des témoins fiables à l'échelle de l'analyse. Des phases de composés connus sont utilisées souvent (Hall et col. [19]). On a proposé pour un témoin hétérogène d'obtenir la valeur moyenne en défocalisant le faisceau. C'est une des façons les plus rapides d'obtenir un résultat faux.

Il n'est pas nécessaire de mesurer à chaque fois les témoins, on garde en mémoire sur disque l'acquisition qu'on en a fait en y consacrant un temps assez long pour être très précis. Cependant il est bon d'y revenir périodiquement pour vérifier la stabilité de l'instrument (et de l'opérateur). (Voir § 7.3)

6.5. Exactitude.

Les corrections présentent quelques problèmes dus à des variations possibles dans la formulation des sections efficaces

et des incertitudes sur certains paramètres. Cependant, comme on l'a vu au § 4.3., la principale source d'inexactitude est le traitement des données brut, soustraction du bruit de fond, déconvolution des pics. Les méthodes utilisées ont encore beaucoup à progresser (Statham [20]).

7. PRECISION ET STATISTIQUES.

Les comptages de photons obtenus en temps constant sont des variables aléatoires de type poissonien. La précision des mesures est un problème statistique ainsi que les comparaisons de mesures et la sensibilité.

7.1. Contrôle de l'instrument.

L'instrument peut être contrôlé en utilisant un test du chi-deux (χ^2). Les valeurs aberrantes, à l'acquisition sont détectées et rejetées en utilisant les tests de Grubbs et de Dixon [21]. Ces procédures sont commodées à programmer sur le calculateur du spectromètre.

7.2. Intervalle de confiance du rapport.

Le rapport mesuré est une combinaison harmonique de variables aléatoires. C'est donc une variable aléatoire dont la distribution n'est pas simple. La précision de la mesure ne peut être définie que par la définition de l'intervalle de confiance, i.e. l'intervalle de valeurs qui a une probabilité donnée de contenir la valeur réelle, laquelle est inconnue.

Si P_A et B_A sont respectivement les nombres de coups mesurés pour le pic et le bruit de fond de l'élément A, P_B et B_B pour l'élément B, R est le quotient cherché : C_A/C_B . L'intervalle de confiance de R au seuil α est donné par les racines du trinôme :

$$R^2 [(P_B + B_B) \chi_{1-\alpha}^2 - (P_B - B_B)^2] + 2 R (P_A - B_A) (P_B - B_B) + (P_A + B_A) \chi_{1-\alpha}^2 - (P_A - B_A)^2 = 0 \quad (10),$$

où $\chi_{1-\alpha}^2$ est la valeur critique du chi-deux au seuil α à un degré de liberté.

L'intervalle croît rapidement quand les taux de comptage diminuent, dans les zones les plus minces de la lame par exemple.

En fait
une pr
des va

7.3. Te

qui soi
de l'in

t_e temp
tition

$$t_e =$$

$$t_t =$$

avec

$$1/K =$$

où I_e et
l'échant

L'e
est donn

$$E \left[\right.$$

où le χ^2

Il résul

total T

A dans u

qui n'au

raisonna

7.4. Com

est la i

que l'éq

testée e

$$S = \sum$$

$$i =$$

En fait l'analyse des échantillons minces se fait toujours avec une précision qui varie beaucoup d'un point à un autre en raison des variations d'épaisseurs massiques des échantillons.

7.3. Temps de mesure.

On peut déterminer la répartition du temps de mesure qui soit telle qu'elle minimise l'espérance mathématique du carré de l'intervalle de confiance. Il en résulte pour un temps total :

$$T = t_e + t_t \quad (11),$$

t_e temps de comptage sur l'échantillon, t_t sur le témoin; la répartition optimum :

$$\begin{aligned} t_e &= KT \cdot (I_e + B_e)^{1/2} / (I_e - B_e) \\ t_t &= KT \cdot (I_t + B_t)^{1/2} / (I_t - B_t) \end{aligned} \quad (12),$$

avec

$$1/K = (I_e + B_e)^{1/2} / (I_e - B_e) + (I_t + B_t)^{1/2} / (I_t - B_t) \quad (13),$$

où I_e et B_e sont les intensités du Pic et du Bruit de fond sur l'échantillon, I_t et B_t sur le témoin.

L'espérance mathématique de la précision sur le rapport est donnée dans ce cas par :

$$E \left[\left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right] = \frac{4\chi^2_{1-\alpha}}{K^2 T} \quad (14),$$

où le $\chi^2_{1-\alpha}$ est la valeur critique à 1 degré de liberté au seuil α . Il résulte de ces formules la possibilité de calculer le temps total T nécessaire pour mesurer par exemple une trace d'un élément A dans une matrice B. Ceci permet d'éviter de tenter des mesures qui n'auraient qu'une faible probabilité d'aboutir dans un temps raisonnable.

7.4. Comparaison des mesures.

Des tests ont dû être établis à cette fin [22]. Si r_i est la $i^{\text{ème}}$ valeur d'une série de K mesures de R , on a montré que l'égalité des espérances mathématiques des r_i peut être testée en calculant

$$S = \sum_{i=1, K} \frac{(r_i - \bar{r})^2}{V(r_i)} \quad (15).$$

$v(r_1)$ est un estimateur de la variance de r_1 et \bar{r} une moyenne pondérée :

$$\bar{r} = \frac{\sum_{i=1,k} r_i / v(r_i)}{\sum_{i=1,k} 1/v(r_i)} \quad (16).$$

Si r'_1 et r''_1 sont les bornes de l'intervalle de confiance de la 1^{ème} mesure, calculé au seuil α_1 , avec le $\chi^2_{1-\alpha_1}$ à 1 degré de liberté, on a :

$$v(r_1) = \frac{(r''_1 - r'_1)^2}{\chi^2_{1-\alpha_1}} \quad (17)$$

\bar{r} est la meilleure (au sens du χ^2 minimum) approximation de R compatible avec les r_i et la précision de leurs mesures. La valeur de S doit être inférieure au χ^2 critique de la table, au seuil choisi et pour $k - 1$ degrés de liberté. Sinon on serait amené à rejeter l'hypothèse d'identité des r_i , au seuil α . Il s'agit ici d'un test asymptotique mais on a montré que la solution rigoureuse est équivalente, pratiquement, en probabilité.

7.5. Seuil de détection.

Le problème dans le cas des échantillons minces peut être formulé ainsi [23] :

si pour déterminer que l'élément A est présent, on procède à une mesure, pendant le temps t_A , du pic et du bruit de fond, dont les espérances mathématiques des intensités sont respectivement I_P et I_B on a :

$$\lambda(\alpha, \beta) = \frac{(I_P - I_B)^2 \cdot t_A}{I_P - I_B} \quad (18)$$

où $\lambda(\alpha, \beta)$ est le paramètre de la loi dite du chi-deux non centré. α et β sont le premier et le second risque, à savoir : probabilité de conclure qu'il y a une quantité significative détectée quand en fait $C = 0$ et probabilité de conclure que la quantité n'est pas significative quand en fait $C > 0$.

Les deux risques sont choisis à des seuils raisonnables dans une table des valeurs de λ [24].

On peut aussi calculer une concentration minimum détectable

$$C_{\min} = \left[\frac{F \cdot C_t}{(I_p - I_B) t} \right] \cdot \left[\frac{\lambda(\alpha, \beta)}{2 t_A} \left(1 + \sqrt{1 + 8 \frac{I_B t_A}{\lambda(\alpha, \beta)}} \right) \right] \quad (19)$$

Le premier terme vient du témoin de calibration. On voit que C_{\min} dépend, écrit ainsi, de l'intensité du bruit de fond et du temps de mesure.

Pour un échantillon mince l'intensité I_p est proportionnelle à C_{\min} et à l'épaisseur massique.

Il en résulte une intensité $I_{p\min}$. Ou encore à $I_{p\min}$ donné si l'épaisseur massique, ρz , diminue C_{\min} augmente jusqu'à la valeur 1 qui correspond au nombre minimum N_{\min} d'atomes détectables. La difficulté qu'on rencontre quand on cherche à extrapoler, à partir de mesures sur des quantités non limitées, pour calculer la valeur de N_{\min} , est que le bruit de fond est la somme de deux parties: Une qui est physique (Bremstrahlung) et est proportionnelle aussi à l'épaisseur massique, l'autre qui est instrumentale et peut avoir une variation compliquée.

En pratique ces formules permettent d'estimer des limites [25], on montre que si la brillance du canon est suffisante (LaB6 ou émission de champ à 100 kV) cette ultra-microanalyse permet la détection de monocouches ségréguées sur une interface, ou la détection de précipités de moins de 10 nm de côté.

Doig et col. [26], ont effectivement mis en évidence des ségrégations intergranulaires. Freund à cette école illustre la détection de petits amas d'atomes.

Il faut cependant signaler la limitation du pouvoir de résolution de l'analyse due à la diffusion des électrons dans la cible. Par exemple dans une lame de cuivre de 100 nm d'épaisseur l'élargissement en sortie de la lame serait de 15 nm à 100 KV Kyser [27], Goldstein [28] ont proposé une formule pour évaluer cet effet.

8. DIFFICULTES EXPERIMENTALES.

8.1. Difficultés dues à l'instrument.

La détection des Rayons X est apparue comme un accessoire, ce qui fait que les microscopes y sont souvent encore mal adaptés et que les détecteurs, collimateur inclus ne sont

pas repensés pour être ajustés sur une colonne de microscope. La diffusion des électrons et l'émission de rayons X par les diaphragmes, le porte objet, les pièces polaires sont des causes de bruit. Zalusec [13] Goldstein [28], ont discuté des moyens de réduire ces émissions parasites. Les plus importants sont d'avoir des limiteurs dans la colonne, en plus des diaphragmes, d'éviter les diaphragmes minces, d'avoir un porte objet, un doigt froid, en alliage léger recouvert de graphite ainsi que les pièces polaires. Le diaphragme de contraste est enlevé pendant l'analyse. Le collimateur devrait être conique tronqué avec une ouverture petite et centrable en direction du point d'analyse. Le contrôle de ces moyens se fait en procédant à de longs comptages sur un objet n'émettant pas de rayonnement détectable, graphite épais ou béryllium par exemple, sur un objet de spectre connu, lame mince de fer pur par exemple et au bord d'un des petits trous d'une telle lame.

8.2. Difficultés liées à l'échantillon.

On utilise des grilles de graphite, celles en béryllium sont coûteuses et le béryllium est toxique. On évite d'avoir un échantillon présentant des zones massives au voisinage de la zone à analyser. Ceci se vérifie facilement en balayage à faible grandissement. Les appareils devraient permettre de travailler avec un vide élevé et propre comme dans toute méthode où on peut détecter des couches très minces. Ceci suppose les précautions opératoires classiques des analyses de surface lors de la préparation de l'échantillon et de la manipulation du porte objet. En polissage électrolytique ou en bombardement ionique il arrive qu'on forme une couche enrichie en surface. Ceci a été observé entre autre par Doig et col. [29] ou Morris et col. [30]. L'analyse est alors d'autant plus erronée que l'on observe une zone plus mince.

Le bombardement électronique peut dégrader l'échantillon soit par irradiation, pour les composés les plus labiles, soit par échauffement. Castaing [2] a établi une formule donnant l'élévation de température :

$$\Delta\theta_m = \frac{(1 - e^{-\sigma\rho z})}{4\pi J_C C_C} \frac{W_0}{z} (1 + 2 \log \frac{D}{d_0}) \quad (20)$$

z est l'épaisseur de la cible, ρ sa masse spécifique, C_C sa conductivité thermique, d_0 est le diamètre de la sonde, d' d'énergie W_0 , D le diamètre à partir duquel la cible est à la température ambiante. J_C est l'équivalent mécanique de la calorie et σ le coefficient de la loi de Lénard de transmission des électrons.

8.3. Difficultés physiques.

Dans un échantillon cristallin les interactions entre le potentiel périodique et les ondes associées aux électrons peuvent donner lieu à des variations de l'émission X au voisinage de l'angle de Bragg pour des ordres faibles (Duncumb [31]). Ces effets s'expliquent dans le modèle à deux ondes par l'absorption préférentielle de l'onde de Bloch dont les ventres sont situés au voisinage des noyaux (fig. 5); ce qui entraîne des excitations plus fortes des niveaux profonds. Castaing et col. [32] ont calculé cet effet et obtenu un très bon accord en tenant compte des transitions intrabande dues à la diffusion de plasmons. On n'observe plus le phénomène quand l'épaisseur de la lame augmente en raison de l'intervention d'autres processus inélastiques. De même on n'aura pas de phénomènes mesurables si la divergence du faisceau est grande ($>10^{-2}$ rad.) devant la largeur de résonance. Si on mesure un rapport d'éléments en solution solide de substitution, il y a compensation des effets. Ce peut ne pas être le cas si un des éléments est en insertion.

9. EXEMPLES D'APPLICATIONS.

La micro-analyse X associée à la microscopie électronique a été appliquée à de nombreux cas d'analyse en sciences des matériaux. On peut citer l'analyse quantitative des éléments métalliques dans les précipités des aciers et l'évolution de ces carbures ou d'autres phases lors de traitements de revenus. Les ségrégations dans des phases formées par décomposition de solutions solides. Les phénomènes de diffusion associée aux traitements thermiques. La mise en évidence de nouvelles phases, de zones appauvries dans un élément d'alliage etc...

Nous donnerons un exemple d'étude publiée récemment avec B. Thomas et J. Bourgeot [33].

9.1. Effet de l'épaisseur sur l'analyse d'un alliage Fe-Ni.

L'analyse d'un alliage Fe-Ni 41,5% en poids a été faite par des comptages en temps constant en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. La figure 6 montre la variation du rapport $NiK_{\alpha}/FeK_{\alpha}$ en fonction de l'intensité de la raie K_{α} du fer, utilisée pour repérer la variation d'épaisseur massique de l'échantillon.

La précision des mesures aux seuils 99 % et 95 % est indiquée autour de la ligne moyenne. On note l'influence de l'épaisseur, en raison de la variation des taux de comptage. On est amené à corriger l'analyse des effets d'absorption. Au premier ordre près on a

$$f(\chi) = 1 - \frac{\chi^{Ni} - \chi^{Fe}}{2!} \cdot \rho z \quad (21)$$

La raie K_{α} du Nickel est relativement absorbée par le fer. Le résultat de la correction est montré sur la figure 7. La ligne moyenne obtenue pour les deux figures est obtenue par minimisation au sens des moindres carrés, en utilisant comme facteurs de pondération les variances définies en (17). Une régression non pondérée n'aurait pas de sens. L'axe des épaisseurs a été aussi corrigé et a été calibré par diffraction en faisceau convergent. Après corrections le test statistique de comparaison des mesures montre qu'elles sont toutes compatibles. La valeur moyenne trouvée est en accord avec les valeurs de l'analyse de l'échantillon massif. Le test statistique montre ainsi que les méthodes de correction sont valides compte tenu de la précision des mesures. On notera que dans ce cas on peut aussi conclure que la correction de fluorescence n'est pas nécessaire quoi que le niveau K du fer soit excité par les raies K_{α} et K_{β} du nickel.

9.2. Zones déchromées.

Dans la même référence, [33], on présente une mise en évidence des zones déchromées aux joints des grains d'un acier

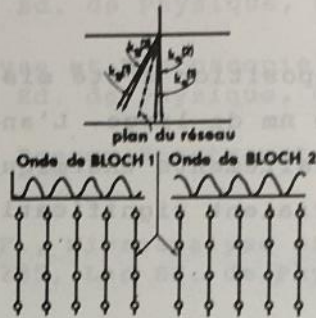


Fig. 5 : Schéma du processus d'émission anormale.

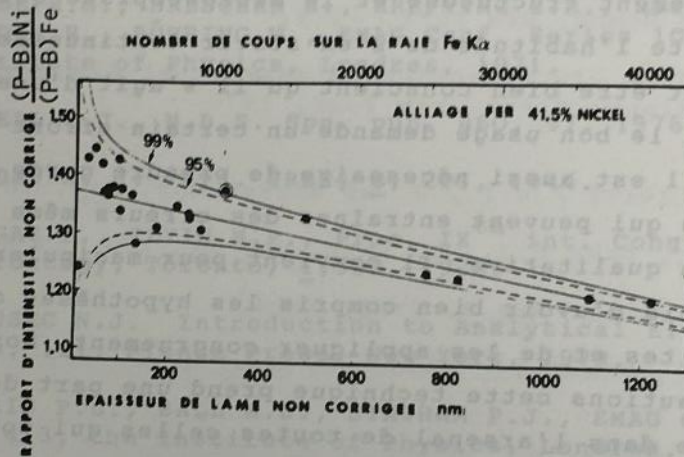


Fig. 6 : Effet de l'épaisseur de la lame sur la valeur du rapport des intensités.

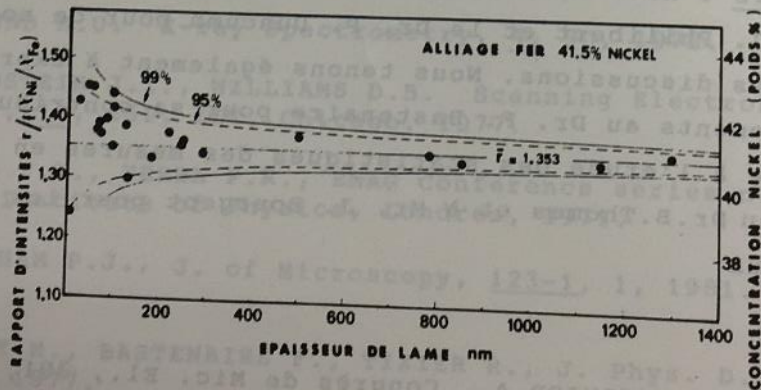


Fig. 7 : Rapport des concentrations après correction d'absorption.

de type 18-10, zones qui entraînent une sensibilité accrue à la corrosion.

Le gradient de composition a été mis en évidence quoique la zone ait moins de 100 nm de large. L'analyse statistique a montré que, pour les traitements thermiques considérés, seuls le chrome et le fer variaient significativement. L'analyse des carbures l'a confirmé.

10. CONCLUSIONS.

L'analyse X dans le microscope électronique est une technique extrêmement fructueuse et le microscopiste qui en dispose prend vite l'habitude de s'en servir continuellement. Cependant il doit être bien conscient qu'il s'agit d'une méthode de physique dont le bon usage demande un certain effort de compréhension. Il est aussi nécessaire de prendre garde à bon nombre de pièges qui peuvent entraîner des erreurs même dans l'identification qualitative. Il convient pour manipuler les programmes fournis d'avoir bien compris les hypothèses qui y ont été introduites et de les appliquer congruement. Moyennant toutes ces précautions cette technique prend une part de première importance dans l'arsenal de toutes celles qui contribuent maintenant à l'identification des mécanismes microscopiques.

REMERCIEMENTS : Nous remercions le Professeur R. Castaing, le Professeur J. Philibert et le Dr. P. Duncumb pour de nombreuses et fructueuses discussions. Nous tenons également à exprimer nos remerciements au Dr. F. Bastenaire pour sa contribution fondamentale à l'étude des statistiques des mesures en microanalyse et au Dr. B. Thomas et à Mr. J. Bourgeot pour les exemples expérimentaux

[1] CASTAING R., GUINIER A., Congrès de Mic. El., 391, Revue d'Optique, Paris, 1952.

[2] CASTAING R. Thèse. ONERA Pub 55, 1952.

[3] HENOC J. Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage 123, Les Ed. de Physique, Orsay, 1979.

- (4) MAURICE F. Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage, 171, Les Ed. de Physique, Orsay, 1979.
- (5) RUSTE J. Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage, 219, Les Ed. de Physique, Orsay, 1979.
- (6) WOLDSETH R. X-Ray Energy Spectrometry, Kevex corp., Burlingame, 1973.
- (7) HENOC J., MAURICE F., Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage, 285, Les Ed. de Physique, Orsay, 1979.
- (8) COSSLETT V.E., THOMAS R.N. Brit. J. Appl. Phys. 15, 235, 883, 1283, 1964; 16, 779, 1965.
- (9) BADDE H.G., DRESCHER H., KREFTING E.R., REIMER L., SEIDEL H., BÜHRING W., EMAG Conf. Series 10, 74, the Institute of Physics, Londres, 1971.
- (10) POWELL C.J., N.B.S. Spe. pub. 460, 97, 1976.
- (11) LANDAU L. J. Phys. URSS, 8, 201, 1944.
- (12) POZGAI I., ILYIN N.P., Proc. IXth int. Cong. on Electron Microscopy, Toronto, 1, 500, 1978.
- (13) ZALUSEC N.J. Introduction to Analytical Electron Microscopy, 121, Plenum Press, New York, 1979.
- (14) MORRIS P.L., BALL M.D., STATHAM P.J., EMAG Conf. Series 52, 413, the Institute of Physics, Londres, 1980.
- (15) JACOBS H., BABOROVSKA J., Proc Vth Europ. Cong. on Electron Microscopy, 136, 1972.
- (16) PHILIBERT J., TIXIER R., Physical aspects of electron microscopy and microbeam analysis, 333, J. Wiley, New York, 1975.
- (17) FREUND H.U. X-ray Spectrometry, 4, 90, 1975.
- (18) GOLDSTEIN J.I., WILLIAMS D.B. Scanning Electron Microscopy, 10, 651, IIT, Chicago, 1977.
- (19) HALL T.A., WERBA P.R., EMAG Conference series n° 10, 146, the Institute of Physics, Londres, 1971.
- (20) STATHAM P.J., J. of Microscopy, 123-1, 1, 1981.
- (21) ANCEY M., BASTENAIRE F., TIXIER R., J. Phys. D., 10, 817, 1977.

- (22) ANCEY M., BASTENAIRE F., TIXIER R., Proc. VIIIth int. Cong. on X-ray Optics and Microanalysis, 49, Wendell Pub. cy., Midland, 1980.
- (23) TIXIER R., J. de Microsc. Spectr. Electron., 4, 295, 1979.
- (24) Biométrie tables for Statisticians, 2, Cambridge Univ. Press, 1969.
- (25) TIXIER R., Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage, 433, Les Ed. de Physique, Orsay, 1979.
- (26) DOIG P., FLEWITT P.E.J., J. of Microscopy, 112, 257, 1978.
- (27) KYSER D.F. Introduction to Analytical Electron Microscopy, 199, Plenum Press, New York, 1979.
- (28) GOLDSTEIN J.I. Introduction to Analytical Electron Microscopy, 83, Plenum Press, New York, 1979.
- (29) DOIG P., FLEWITT P.E.J., J. of Microscopy, 110, 107, 1977.
- (30) MORRIS P.L., LAMB H.J., J. Phys. D., 11, L73, 1978.
- (31) DUNCUMB P. Phil. Mag, 7, 2101, 1962.
- (32) CASTAING R., HENOC J., HENOC P., C.R. Acad. Sci., 264, 803, 1967.
- (33) TIXIER R., THOMAS B., BOURGEOT J., Quantitative Microanalysis with High spatial resolution, A paraître, the Metals Society pub. 277, Londres, 1982.