

MICROANALYSE PAR ÉMISSION IONIQUE SECONDAIRE

Raymond CASTAING et Georges SLODZIAN

Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise

La microanalyse a essentiellement pour but d'établir la composition chimique d'une très petite région d'un échantillon solide. Cette analyse « ponctuelle », étendue de proche en proche, permet de relever les variations locales de concentration de l'un quelconque des éléments constituants et, par conséquent, d'établir une carte donnant la distribution de cet élément au sein de l'échantillon.

Le microanalyseur à sonde électronique (1, 2, 3), mis au point voici une douzaine d'années, apportait une solution pratique au problème. On sait que dans cet appareil on utilise le spectre X caractéristique émis par l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons de très petit diamètre pour déterminer avec une précision de l'ordre de 1% les concentrations locales des divers éléments constituants, ceci pour un volume dont le diamètre n'excède par un micron. Toutefois, l'application de cette méthode aux éléments très légers, dont les raies caractéristiques sont très absorbables, est assez difficile. De plus, l'obtention de la carte de distribution d'un élément conduit à une opération fastidieuse, ou bien nécessite l'emploi d'un artifice de balayage électronique (5, 6) ou mécanique (9). Nous nous proposons de décrire ici une autre méthode de microanalyse, qui semble devoir pallier ces inconvénients. Elle relève d'un principe entièrement différent, le phénomène de base étant l'émission ionique secondaire.

Il est bien connu que le bombardement de la surface d'un solide par un faisceau d'ions provoque la pulvérisation de la cible; sous l'impact des ions les atomes constituant l'objet sont arrachés. L'étude de ce phénomène de « pulvérisation cathodique » montre qu'une proportion non-négligeable des particules ainsi extraites quitte la cible sous forme d'ions. Ces ions sont formés à partir des atomes qui constituent l'échantillon; ils sont donc caractéristiques des divers éléments présents

à sa surface; le phénomène peut donc servir de base à une méthode d'analyse chimique locale. Le principe consiste à utiliser cette « émission ionique secondaire » pour former une image de la surface, puis, avec les moyens de la spectrographie de masse, à isoler, parmi tous les ions secondaires qui concourent à la formation de cette image, ceux qui sont caractéristiques d'un élément donné et qui, de ce fait, transportent avec eux la carte de distribution de cet élément; l'image ionique initiale est ainsi successivement décomposée en autant d'« images élémentaires » qu'il y a d'éléments et d'isotopes d'un même élément dans la surface bombardée.

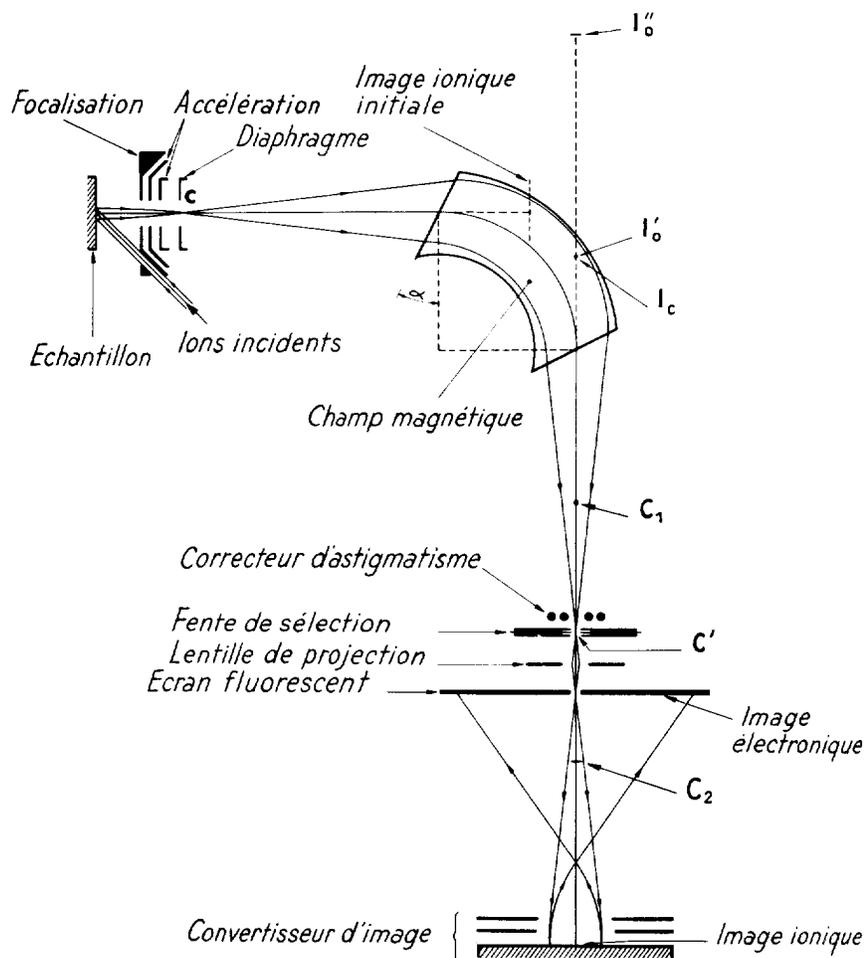


FIGURE 1. Schéma de principe.

Le montage que nous avons réalisé est sur la figure 1. Il comporte essentiellement respectifs la formation de l'image ionique, enfin la détection par un dispositif approprié. Par ailleurs, la complexité du phénomène caractéristique rend nécessaire une étude de ses principaux aspects. A cet effet, le dispositif peut être remplacé par un dispositif de mesure du courant d'ions secondaires.

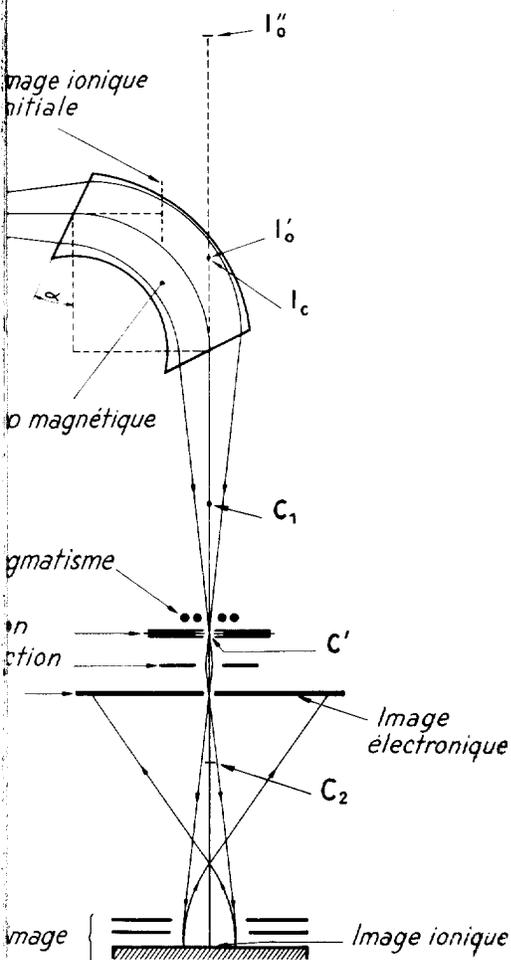
I. PRODUCTION DE L'IMAGE IONIQUE

Une source d'ions à excitation par haute fréquence produit un faisceau ionique (il s'agit en fait de protons) d'énergie égale à 10 keV. Un condenseur centre ce faisceau sur l'objet qui reçoit un courant d'environ 20 microampères sur une surface de la cible plane portée à un potentiel positif d'accélération mise au potentiel de la masse statique pratiquement uniforme qui freine les ions sorte qu'ils atteignent la cible sous un angle de frappe qu'avec une énergie de 6,5 keV.

Ce champ accélère les ions secondaires par une lentille électrostatique; l'ensemble de l'émission et donne de la surface de l'objet une image dont le grandissement est de l'ordre de quelques centaines. Les caractéristiques issues de l'objet sont focalisées sur l'écran que soient leur masse et leur charge, par l'optique ionique; l'image ionique, formée par la matière de l'objet, représente donc dans l'espace, sous l'angle de vue, un agrandissement de la couche superficielle.

Si les ions secondaires quittaient la surface, la qualité de cette image serait parfaite. Il n'est pas ainsi et l'énergie initiale des ions secondaires est de quelques dizaines d'électron-volts. Pour limiter la dispersion optique qui résultent de cette dispersion d'énergie, il est nécessaire de placer un diaphragme au centre de l'émission. Les ions secondaires dont la trajectoire est perpendiculaire à l'axe optique a une valeur de la même façon qu'en microscopie électronique. Pour un champ extracteur de 10 kV/cm et

peut donc servir de base à une méthode
 principe consiste à utiliser cette « émission
 mer une image de la surface, puis, avec les
 de masse, à isoler, parmi tous les ions
 la formation de cette image, ceux qui sont
 donné et qui, de ce fait, transportent avec
 le cet élément; l'image ionique initiale est
 posée en autant d'« images élémentaires »
 types d'un même élément dans la surface



analyse par émission ionique secondaire

Le montage que nous avons réalisé est représenté schématiquement sur la figure 1. Il comporte essentiellement trois parties ayant pour rôles respectifs la formation de l'image ionique, son filtrage magnétique et enfin la détection par un dispositif approprié de l'image élémentaire choisie. Par ailleurs, la complexité du phénomène d'émission des ions caractéristiques rend nécessaire une étude connexe tendant à dégager ses principaux aspects. A cet effet, le dispositif de détection des images peut être remplacé par un dispositif de mesure et d'enregistrement du courant d'ions secondaires.

I. PRODUCTION DE L'IMAGE IONIQUE INITIALE

Une source d'ions à excitation par haute fréquence, d'un type classique, produit un faisceau ionique (il s'agit en général d'ions argon ou de protons) d'énergie égale à 10 keV. Un condensateur électrostatique concentre ce faisceau sur l'objet qui reçoit ainsi un courant ionique d'environ 20 microampères sur une surface de l'ordre de 0,5 mm². Entre la cible plane portée à un potentiel positif de 3,5 kV et l'électrode d'accélération mise au potentiel de la masse règne un champ électrostatique pratiquement uniforme qui freine les ions projectiles de telle sorte qu'ils atteignent la cible sous un angle d'incidence de 30° et ne la frappent qu'avec une énergie de 6,5 keV.

Ce champ accélère les ions secondaires qui sont ensuite focalisés par une lentille électrostatique; l'ensemble constitue une lentille à émission et donne de la surface de l'objet une image ionique réelle dont le grandissement est de l'ordre de quelques dizaines de fois. Les ions caractéristiques issus de l'objet sont focalisés de la même façon, quelles que soient leur masse et leur charge, par l'optique électrostatique utilisée; l'image ionique, formée par la matière même dont était constitué l'objet, représente donc dans l'espace, sous forme d'une « image matérielle », un agrandissement de la couche superficielle de l'échantillon.

Si les ions secondaires quittaient la surface sans vitesse initiale, la qualité de cette image serait parfaite. Il n'en est malheureusement pas ainsi et l'énergie initiale des ions secondaires peut aller jusqu'à plusieurs dizaines d'électron-volts. Pour limiter les aberrations du système optique qui résultent de cette dispersion d'énergie au départ, il est donc nécessaire de placer un diaphragme au cross-over de la lentille à émission. Les ions secondaires dont la composante de vitesse initiale perpendiculaire à l'axe optique a une valeur trop élevée sont arrêtés, de la même façon qu'en microscopie électronique à émission secondaire. Pour un champ extracteur de 10 kV/cm et un diaphragme limitant la

R. Castaing et G. Slodzian

« vitesse latérale » à la valeur qui correspond à une énergie de 1 eV, le pouvoir séparateur de la lentille à émission se situe au voisinage de 1 micron.

On peut, bien entendu, améliorer la qualité de l'image en réduisant le diamètre du diaphragme : la limite de résolution varie en gros comme le carré de ce diamètre, mais il en est de même de l'intensité ionique admise sur l'image; la nécessité d'obtenir des images assez lumineuses pour être utilisables nous empêche donc d'aller très loin dans cette voie. Il reste bien entendu la possibilité d'augmenter le champ extracteur tout en réduisant le diaphragme de manière à maintenir la même limitation de vitesse latérale pour les ions secondaires : le pouvoir séparateur est ainsi amélioré sans qu'il en résulte une perte de luminosité pour l'image.

II. SÉPARATION MAGNÉTIQUE DES IMAGES

L'image ionique initiale donnée par la lentille à émission est faite de la superposition de diverses images composantes transportées par des ions de natures différentes. Pour séparer ces images composantes, nous avons utilisé les propriétés dispersives d'un prisme magnétique.

Le prisme est constitué par un secteur magnétique où règne une induction uniforme et dont les faces d'entrée et de sortie sont inclinées par rapport à la trajectoire moyenne du faisceau ionique. La théorie générale de ce genre de système optique qui admet seulement un plan de symétrie a été faite par Cotte (4) voici de nombreuses années; le cas du prisme magnétique a été étudié plus récemment par Hennequin (7) dans notre laboratoire. De ces études il ressort que, pour des particules monocinétiques et de même espèce, les trajectoires partant du cross-over C de la lentille à émission et dont les vitesses sont contenues dans le plan de symétrie, ou plan radial, restent dans ce plan et vont après rotation dans le prisme converger en un point C₁; c'est convergence classique utilisée dans les spectrographes de masse. On peut d'autre part définir une 2^e section principale (la 1^{re} section étant constituée par le plan radial) qui n'est autre que la surface cylindrique perpendiculaire au plan de symétrie et s'appuyant sur la trajectoire moyenne contenue dans ce plan; on constate alors que les trajectoires des particules dont la vitesse initiale est contenue dans la 2^e section principale restent dans cette section et vont après rotation dans le prisme converger en un point C₂. Ceci n'est vrai que dans la mesure où les équations des trajectoires projetées sur les deux sections principales sont indépendantes, c'est-à-dire au second ordre près. Notons que la conver-

gence dans la 2^e section principale résulte de trajectoires débordantes qui rabattent les trajets à l'entrée et à la sortie du prisme du fait de l'obliquité des faces du faisceau. Considérons maintenant (supposées toujours monocinétiques et de nature bien déterminée) qui forment un faisceau après rotation dans l'aimant, ces trajectoires l'une radiale perpendiculaire au plan de symétrie contenue dans ce plan et passant par C₂. C'est un cross-over à la face d'entrée du prisme. La trajectoire du faisceau par rapport à cette face, C₁ et C₂ viennent se confondre en un point C. Le cross-over C aux aberrations du second ordre est stigmatique, mais ce stigmatisme n'intervient pas aux points C et C'. Cela résulte du fait que le faisceau par le prisme n'est pas gaussien; en particulier la trajectoire initiale, qui joue pour lui le rôle d'une focale virtuelle, mais cette image est entachée de distorsion par les trajectoires qui partent d'un point de l'axe du prisme sur deux focales virtuelles I'₀ et I''₀.

Dans la disposition que nous avons adoptée, le faisceau de façon symétrique par rapport au prisme (ce qui assure la symétrie de révolution du faisceau incident et évite certaines aberrations de distorsion).

Les particules étant plus ou moins dispersées par rapport $\frac{e}{m}$, une fente disposée au niveau du cross-over

permet de séparer les images composantes; le choix de l'image composante est réglé par le réglage de l'induction magnétique qui agit sur la dispersion.

Les considérations précédentes supposent que les images ont la même nature qui transportent l'image composante; les vitesses rigoureusement égales; il n'en est malheureusement pas en la pratique, du fait que ces ions sont émis avec des vitesses initiales différentes. Cette dispersion d'énergie est limitée par le diaphragme disposé au cross-over de la lentille à émission; le diaphragme ne limite en toute rigueur que la dispersion de la vitesse initiale des ions secondaires; c'est la dispersion du prisme magnétique introduit en général qui est la plus importante; les points images sont donc dispersés par rapport au plan radial. Il s'agit là d'une dispersion d'ordre 0 par rapport aux paramètres géométriques du faisceau; le point image à l'axe et l'ouverture du faisceau sont dispersés et qui ne peut donc être admise. Fort he-

qui correspond à une énergie de 1 eV, l'axe à émission se situe au voisinage de

améliorer la qualité de l'image en réduisant la limite de résolution varie en gros comme l'angle est de même de l'intensité ionique. On peut donc d'aller très loin dans cette voie. Il est donc possible d'augmenter le champ extracteur de manière à maintenir la même limite de résolution des ions secondaires : le pouvoir séparateur en résulte une perte de luminosité

LE PRISME DES IMAGES

La lentille à émission est faite de deux composantes transportées par des ions. Pour former ces images composantes, nous avons utilisé un prisme magnétique.

Un secteur magnétique où règne une symétrie d'entrée et de sortie sont inclinées par rapport à l'axe du faisceau ionique. La théorie de l'optique qui admet seulement un plan de symétrie (4) voici de nombreuses années; le cas a été étudié plus récemment par Hennequin (7) qui a étudié il ressort que, pour des particules d'une certaine espèce, les trajectoires partant du point de l'objet et dont les vitesses sont contenues dans le plan radial, restent dans ce plan et vont converger en un point C_1 ; c'est converger dans les spectrographes de masse. On peut dire que la section principale (la 1^{re} section étant considérée comme la surface cylindrique de symétrie et s'appuyant sur la trajectoire initiale) on constate alors que les trajectoires initiales sont contenues dans la 2^e section principale et vont après rotation dans le prisme magnétique. Il n'est vrai que dans la mesure où les ions sur les deux sections principales sont transportés d'ordre près. Notons que la conver-

analyse par émission ionique secondaire

gence dans la 2^e section principale résulte de l'effet des champs magnétiques débordants qui rabattent les trajectoires vers le plan radial à l'entrée et à la sortie du prisme du fait de l'incidence et de l'émergence obliques du faisceau. Considérons maintenant l'ensemble des trajectoires (supposées toujours monocinétiques et transportées par des ions de nature bien déterminée) qui forment un faisceau conique issu de C ; après rotation dans l'aimant, ces trajectoires s'appuient sur deux focales, l'une radiale perpendiculaire au plan de symétrie en C_1 , l'autre axiale contenue dans ce plan et passant par C_2 . On peut régler la distance du cross-over à la face d'entrée du prisme, ou choisir l'angle d'inclinaison du faisceau par rapport à cette face, de telle sorte que les focales C_1 et C_2 viennent se confondre en un point C' ; C' est l'image du cross-over C aux aberrations du second ordre près. Le prisme est dès lors stigmatique, mais ce stigmatisme n'intéresse que le seul couple de points C et C' . Cela résulte du fait que le système optique que constitue le prisme n'est pas gaussien; en particulier, il donne bien de l'image ionique initiale, qui joue pour lui le rôle d'objet virtuel, une image virtuelle, mais cette image est entachée d'un astigmatisme important; les trajectoires qui partent d'un point de l'objet s'appuient à la sortie du prisme sur deux focales virtuelles I'_0 et I''_0 .

Dans la disposition que nous avons adoptée, C et C' sont disposés de façon symétrique par rapport au prisme (cet arrangement conserve la symétrie de révolution du faisceau incident, ce qui évite d'introduire certaines aberrations de distorsion).

Les particules étant plus ou moins déviées selon la valeur du rapport $\frac{e}{m}$, une fente disposée au niveau de C' suffit à isoler l'une des

images composantes; le choix de l'image composante s'effectue par simple réglage de l'induction magnétique qui règne dans le prisme.

Les considérations précédentes supposent toutefois que les ions de même nature qui transportent l'image composante choisie ont des énergies rigoureusement égales; il n'en est malheureusement pas ainsi dans la pratique, du fait que ces ions sont émis par l'objet avec des vitesses initiales différentes. Cette dispersion d'énergies est certes réduite par le diaphragme disposé au cross-over de la lentille à émission, mais ce diaphragme ne limite en toute rigueur que la composante « latérale » de la vitesse initiale des ions secondaires; en conséquence, la dispersion du prisme magnétique introduit en général sur l'image filtrée un défaut chromatique important; les points images sont étalés dans une direction parallèle au plan radial. Il s'agit là d'une aberration chromatique d'ordre 0 par rapport aux paramètres géométriques tels que la distance du point image à l'axe et l'ouverture du faisceau qui forme ce point image, et qui ne peut donc être admise. Fort heureusement, il est possible,

comme l'a montré Hennequin (7), de choisir la position du plan de l'image de telle sorte que ce défaut chromatique soit éliminé.

On peut remarquer en effet que les trajectoires de vitesses différentes qui, à l'entrée du prisme, s'identifient avec la trajectoire moyenne par exemple, s'évalent en éventail à la sortie du prisme et semblent tourner dans le plan radial autour de ce qu'on pourrait appeler une « focale chromatique », I_c , virtuelle et perpendiculaire au plan radial. Si l'on amène alors, en excitant convenablement la lentille à émission, la focale radiale I'_0 , dans le plan de la focale chromatique, les rayons émergents semblent tourner autour de la même focale, que ce soit du fait de l'ouverture angulaire du faisceau incident dans le plan radial ou que ce soit là le résultat de l'hétérogénéité de vitesse des ions secondaires. La focale radiale devient en quelque sorte achromatique. Il suffit alors d'introduire, le plus près possible du cross-over image C' , un correcteur d'astigmatisme qui amène en coïncidence les focales I''_0 , I'_0 et I_c pour obtenir en définitive l'image compositante choisie sous forme d'une image virtuelle, stigmatique et achromatique.

La marche à suivre est la suivante : on commence par viser à l'aide d'un « télé-objectif » électrostatique le plan de la focale radiale I'_0 . Si l'on modifie légèrement le champ magnétique, les trajectoires tournent autour de la focale chromatique et on voit l'image bouger dans le plan radial. On règle ensuite l'excitation du télé-objectif, en retouchant au fur et à mesure l'excitation de la lentille à émission de manière à maintenir la focale radiale I'_0 sur le plan visé, jusqu'à ce que l'image ne bouge plus lorsque l'on modifie légèrement le champ magnétique : on est dès lors assuré que la mise au point a lieu sur le plan de la focale chromatique puisque ce plan est tel que les rayons tournent autour de chacun de ses points quand on modifie, soit leur énergie, soit la valeur du champ magnétique. Il ne reste plus qu'à agir sur le correcteur d'astigmatisme et la mise au point de la lentille à émission pour obtenir la qualité optimum de l'image.

III. OBSERVATION DE L'IMAGE IONIQUE ÉLÉMENTAIRE

La mesure de l'intensité des courants d'ions secondaires recueillis par un cylindre de Faraday placé derrière la fente de sélection ne présente aucune difficulté. Ainsi, lorsque l'« énergie latérale » des ions secondaires est limitée à 1 eV (le champ extracteur étant 10 kV/cm), l'émission Al^+ d'une cible d'aluminium pur est de l'ordre de 5.10^{-8} A; dans les mêmes conditions une cible de cuivre donne un courant d'ions $^{63}Cu^+$ de l'ordre de 8.10^{-11} A. Si on bombarde un cristal ionique comme le

chlorure de sodium, on obtient des courants de l'ordre de 5.10^{-7} A.

Malheureusement l'observation d'une image ionique réelle présente de nombreuses difficultés. On ne peut se contenter de l'image ionique virtuelle en une image réelle sur un écran fluorescent. En effet, les écrans fluorescents ont une efficacité extrêmement faible pour les ions et en partant de vitesses relativement basses se déplaçant à des vitesses relativement basses par exemple empoisonneraient rapidement l'écran fluorescent en la recouvrant d'une couche d'ions. Nous avons tourné la difficulté en utilisant un convertisseur d'un type proposé par Möllenstedt et étudié dans notre laboratoire par Jouffrey (8). Le principe est que l'image ionique réelle vient se former sur la cathode d'une lentille électronique à émission. L'impact des ions sur la cathode provoque l'émission d'électrons secondaires qui sont accélérés par la lentille en une image électronique virtuelle; la planéité de champ est assurée par un champ magnétique incurvé, de rayon de courbure convenable. La luminosité provient en premier lieu du rayonnement continu de l'émission électronique secondaire; il y a aussi une contribution due aux électrons qui sont accélérés à une énergie plus élevée que les ions, mais le gain essentiel résulte de l'émission électronique sur l'écran fluorescent, qui est considérablement améliorée. L'image ionique virtuelle est remplacée par une image électronique réelle.

L'utilisation du convertisseur complique l'installation expérimentale, en rendant nécessaire une mise au point soignée. L'image ionique projetée sur la cathode du convertisseur subit une contraction en traversant le champ électrique des électrons; cette contraction est d'autant plus forte que l'énergie des ions est plus faible. Il convient donc pour la mesure de l'intensité avant leur entrée dans le convertisseur; les électrons jouent en même temps le rôle d'une lentille entre dans l'arrangement du genre de l'émission électronique. L'image ionique virtuelle que fournit le convertisseur est projetée sur la cathode du convertisseur.

L'image électronique qui se forme sur la cathode est vue au moyen d'un miroir à 45° placé au-dessus du convertisseur. L'efficacité du dispositif est limitée par le fait que à partir d'une image ionique trop faible pour être vue sur un écran fluorescent, une image électronique assez lumineuse est obtenue par un effet de dissémination bien plus élevé, pour qu'on puisse observer l'image de l'extérieur.

), de choisir la position du plan de
ut chromatique soit éliminé.

que les trajectoires de vitesses diffé-
identifient avec la trajectoire moyenne
il à la sortie du prisme et semblent
ur de ce qu'on pourrait appeler une
lle et perpendiculaire au plan radial.
convenablement la lentille à émission,
de la focale chromatique, les rayons
ur de la même focale, que ce soit du
faisceau incident dans le plan radial
étérogénéité de vitesse des ions secon-
n quelque sorte achromatique. Il suffit
ssible du cross-over image C' , un cor-
en coïncidence les focales I''_0 , I'_0 et I_c
composante choisie sous forme d'une
romatique.

vante : on commence par viser à l'aide
ue le plan de la focale radiale I'_0 . Si
magnétique, les trajectoires tournent
et on voit l'image bouger dans le plan
on du télé-objectif, en retouchant au
lentille à émission de manière à main-
plan visé, jusqu'à ce que l'image ne
égèrement le champ magnétique : on
u point a lieu sur le plan de la focale
tel que les rayons tournent autour
on modifie, soit leur énergie, soit la
e reste plus qu'à agir sur le correcteur
de la lentille à émission pour obtenir

IMAGE IONIQUE ÉLÉMENTAIRE

nants d'ions secondaires recueillis par
rière la fente de sélection ne présente
l'« énergie latérale » des ions secon-
p extracteur étant 10 kV/cm), l'émis-
pur est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ A; dans
cuivre donne un courant d'ions $^{63}\text{Cu}^+$
bombarde un cristal ionique comme le

analyse par émission ionique secondaire

chlorure de sodium, on obtient des courants d'ions Na^+ supérieurs à
 $5 \cdot 10^{-7}$ A.

Malheureusement l'observation d'une image ionique n'offre pas les
mêmes facilités. On ne peut se contenter par exemple de projeter
l'image ionique virtuelle en une image réelle qu'on observerait sur un
écran fluorescent. En effet, les écrans fluorescents sont d'une sensibilité
extrêmement faible pour les ions et en particulier pour les ions lourds
se déplaçant à des vitesses relativement basses; de plus, les ions métal-
liques par exemple empoisonneraient rapidement la surface de la ma-
tière fluorescente en la recouvrant d'une couche opaque aux ions.
Nous avons tourné la difficulté en utilisant un convertisseur d'image
d'un type proposé par Möllenstedt et étudié expérimentalement dans
notre laboratoire par Jouffrey (8). Le principe en est le suivant : l'image
ionique réelle vient se former sur la cathode parfaitement polie d'une
lentille électronique à émission. L'impact des ions sur cette cathode
provoque l'émission d'électrons secondaires qui sont accélérés et foca-
lisés par la lentille en une image électronique qu'on observe sur l'écran
fluorescent; la planéité de champ est assurée par l'emploi d'une cathode
incurvée, de rayon de courbure convenablement choisi. Le gain de
luminosité provient en premier lieu du rendement supérieur à l'unité
de l'émission électronique secondaire; il provient également du fait
que les électrons sont accélérés à une énergie très supérieure à celle
des ions, mais le gain essentiel résulte du rendement lumineux de
l'écran fluorescent, qui est considérablement amélioré du fait que l'image
ionique est remplacée par une image électronique.

L'utilisation du convertisseur complique toutefois un peu le montage
expérimental, en rendant nécessaire une post-accelération des ions.
L'image ionique projetée sur la cathode du convertisseur subit en effet
une contraction en traversant le champ électrostatique d'accélération
des électrons; cette contraction est d'autant plus forte que l'énergie des
ions est plus faible. Il convient donc pour la réduire d'accélérer les ions
avant leur entrée dans le convertisseur; les électrodes de post-accé-
lération jouent en même temps le rôle d'une lentille électrostatique; cette
lentille entre dans l'arrangement du genre téléobjectif utilisé pour pro-
jeter l'image ionique virtuelle que fournit le prisme en une image réelle
sur la cathode du convertisseur.

L'image électronique qui se forme sur l'écran fluorescent est obser-
vée au moyen d'un miroir à 45° placé au voisinage de l'entrée du
convertisseur. L'efficacité du dispositif est telle qu'il permet d'obtenir,
à partir d'une image ionique trop faible pour être détectée par un écran
fluorescent, une image électronique assez lumineuse, malgré son gran-
dissement bien plus élevé, pour qu'on puisse la photographier commo-
dément de l'extérieur.

R. Castaing et G. Slodzian

Une vue d'ensemble de l'appareil expérimental est représentée sur la Pl. I, fig. a. L'enceinte est vidée au moyen d'un système de pompage différentiel; la pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-7} mm Hg dans le corps principal où se situe la quasi-totalité du trajet des ions, et de l'ordre de 10^{-6} mm Hg entre l'objet et le diaphragme de la lentille à émission.

QUELQUES DONNÉES SUR L'ÉMISSION IONIQUE SECONDAIRE

Nous avons vu que les images ioniques sont transportées par les ions caractéristiques des éléments qui se trouvent à la surface de l'objet. La détermination de la nature exacte de ces ions exige une étude détaillée au spectrographe de masse portant sur un grand nombre d'échantillons de natures diverses; cette étude n'en est qu'à ses débuts et nous ne donnerons donc que quelques résultats fragmentaires.

D'une manière générale, un métal pur M émet principalement des ions M^+ . Si ce métal se compose d'un mélange d'isotopes, A, B et C par exemple, on obtiendra bien entendu des ions A^+ , B^+ et C^+ , les rapports d'abondance étant respectés. Mais, à côté de ces ions simples, on trouve des ions plusieurs fois chargés du type M^{++} ou des ions moléculaires du type M_n^+ , en proportions beaucoup plus faibles il est vrai.

Ainsi une cible d'aluminium donne des ions Al^{+++} , Al^{++} , Al^+ , Al_2^+ , Al_3^+ . Si on prend la hauteur du pic Al^+ comme unité, les intensités des pics correspondants sont respectivement $4 \cdot 10^{-4}$, 10^{-2} , 1, $8 \cdot 10^{-3}$ et $3 \cdot 10^{-4}$. Pour un élément qui se compose d'un mélange d'isotopes A, B, C, on trouvera naturellement des ions du type A^p+ , B^p+ , C^p+ , mais les ions du type M_n^+ forment une série plus complexe, car on peut avoir association entre les divers isotopes. Par exemple, pour les ions moléculaires formés de 2 atomes, on obtiendra $(A-A)^+$, $(A-B)^+$, $(A-C)^+$, $(B-B)^+$, $(B-C)^+$ et $(C-C)^+$. Les figures 2a et 2b montrent des enregistrements relatifs au magnésium (Mg^+ et Mg_2^+). On notera que la séparation des masses consécutives est imparfaite; cela résulte du fait que le diaphragme de la lentille à émission initiale était assez large dans ces expériences, et admettait une bande d'énergies assez étendue pour les ions secondaires. Le bombardement d'autres éléments tels que le carbone (graphite), le silicium, le germanium, excite également l'émission d'ions caractéristiques. On observe pour les composés ioniques une émission intense d'ions secondaires; notons également que les nitrures et les oxydes émettent respectivement des ions azote et oxygène.

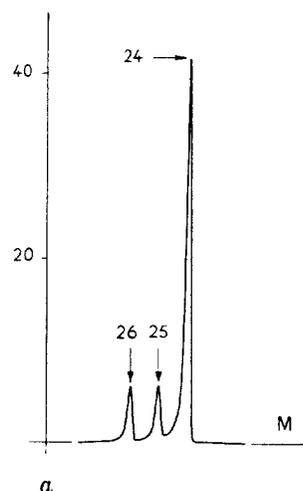


FIGURE 2. a Spectre Mg^+ ; b Spectre Mg_2^+ .

Dans les alliages les phénomènes l'émission $^{63}Cu^+$ d'un alliage Cu-Al à 5 % intense que celle du cuivre pur dans l'émission d'ions Al^+ est seulement deux fois de l'aluminium pur ! Une situation analogue existe pour l'alliage Cu-Be. Par contre, dans le cas des alliages (Ni-Cu par exemple), l'émission ionique est grossièrement proportionnelle à sa concentration.

On voit donc qu'il est difficile de se procurer les possibilités exactes d'une analyse quantitative au moment un peu analogue à celle qui est obtenue par exemple, où le recours à l'analyse par le moyen d'alliages-témoins de composition connue à étudier est pratiquement indispensable.

POUVOIR SÉPARATEUR DE L'ANALYSE

Nous nous trouvons en présence d'une méthode qui permet d'obtenir automatiquement la carte d'émission donnée à la surface de l'échantillon, sous l'effet d'un faisceau ionique : la première question qui se pose est de savoir que l'on peut attendre de cette image.

R. Castaing et G. Slodzian

L'appareil expérimental est représentée sur vidée au moyen d'un système de pompage laquelle est de l'ordre de 10^{-7} mm Hg dans que la quasi-totalité du trajet des ions, et entre l'objet et le diaphragme de la lentille

MISSION IONIQUE SECONDAIRE

es ioniques sont transportées par les ions s qui se trouvent à la surface de l'objet. ure exacte de ces ions exige une étude de masse portant sur un grand nombre erses; cette étude n'en est qu'à ses débuts ue quelques résultats fragmentaires.

un métal pur M émet principalement des ope d'un mélange d'isotopes, A, B et C ien entendu des ions A^+ , B^+ et C^+ , les espectés. Mais, à côté de ces ions simples, s fois chargés du type M^{++} ou des ions n proportions beaucoup plus faibles il est

ium donne des ions Al^{+++} , Al^{++} , Al^+ , teur du pic Al^+ comme unité, les intens ts sont respectivement $4 \cdot 10^{-4}$, 10^{-2} , 1, ément qui se compose d'un mélange d'iso- naturellement des ions du type A^{p+} , B^{p+} , C^{p+} forment une série plus complexe, car re les divers isotopes. Par exemple, pour s de 2 atomes, on obtiendra $(A-A)^+$, $(B-C)^+$ et $(C-C)^+$. Les figures 2a et ts relatifs au magnésium (Mg^+ et Mg_2^+).

des masses consécutives est imparfaite; aphragme de la lentille à émission initiale riences, et admettait une bande d'énergies econdaires. Le bombardement d'autres élé- (graphite), le silicium, le germanium, excite aractéristiques. On observe pour les com- tense d'ions secondaires; notons également émettent respectivement des ions azote et

roanalyse par émission ionique secondaire

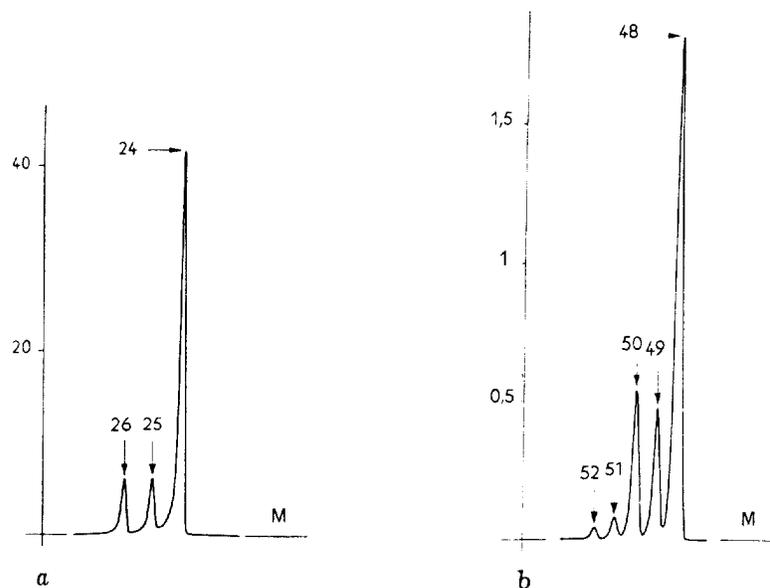


FIGURE 2. a Spectre Mg^+ ; b Spectre Mg_2^+ .

Dans les alliages les phénomènes sont assez complexes. Ainsi, l'émission $^{63}Cu^+$ d'un alliage Cu-Al à 5 % d'aluminium est sept fois plus intense que celle du cuivre pur dans les mêmes conditions, et son émission d'ions Al^+ est seulement deux fois moins intense que celle de l'aluminium pur ! Une situation analogue se retrouve pour les alliages Cu-Be. Par contre, dans le cas des alliages formés d'éléments voisins (Ni-Cu par exemple), l'émission ionique de chacun des éléments est en gros proportionnelle à sa concentration.

On voit donc qu'il est difficile de se prononcer dès maintenant sur les possibilités exactes d'une analyse quantitative; la situation est pour le moment un peu analogue à celle qui se présente en spectrographie lumineuse par exemple, où le recours à un étalonnage empirique au moyen d'alliages-témoins de composition voisine de celle de l'alliage à étudier est pratiquement indispensable.

POUVOIR SÉPARATEUR DE L'ANALYSE

Nous nous trouvons en présence d'une méthode d'analyse qui nous permet d'obtenir automatiquement la carte de distribution d'un élément donné à la surface de l'échantillon, sous forme d'une image caractéristique : la première question qui se pose est celle du pouvoir séparateur que l'on peut attendre de cette image.

R. Castaing et G. Slodzian

Le pouvoir séparateur est bien entendu limité au premier chef par les aberrations du système optique utilisé : ce système optique comporte la lentille à émission initiale, le prisme magnétique, le téléobjectif électrostatique et le convertisseur d'image. Notons toutefois que, si le grandissement fourni par la première lentille à émission est suffisamment important, on pourra considérer que seules les aberrations de cette lentille interviennent pour limiter le pouvoir séparateur de l'image définitive; c'est bien ce que nous avons observé et il est remarquable en particulier que l'image obtenue après filtrage dans le prisme magnétique soit de qualité identique à celle de l'image initiale fournie par la première lentille à émission. Un choix convenable de la tension accélératrice appliquée à la cathode du convertisseur permet même de supprimer dans l'image définitive la distorsion en coussinet de l'image initiale; seule subsiste une légère distorsion provenant des aberrations du second ordre du prisme magnétique pour son cross-over C' ; on pourra se convaincre en observant le cliché représenté sur la Planche I, figure b, obtenu au moyen des ions Al^+ sur un échantillon formé par une grille de cuivre de pas égal à 25 microns pressée dans un bloc d'aluminium, que cette distorsion est négligeable.

Nous pouvons donc considérer que le pouvoir séparateur de l'analyse est identique au pouvoir séparateur de l'image ionique fournie par la première lentille à émission; or ce dernier peut être amélioré à volonté par réduction du diamètre du diaphragme placé à son cross-over. Il semble donc a priori qu'aucune limitation fondamentale n'intervienne pour le pouvoir séparateur de l'analyse; il est de fait que rien ne correspond ici à la limitation introduite par exemple dans le pouvoir séparateur du microanalyseur à sonde électronique par la pénétration diffuse au sein de l'échantillon des particules primaires; les ions incidents ne pénètrent en effet que de quelques dizaines d'angströms dans la cible.

Il n'en reste pas moins qu'une limitation subsiste pour le pouvoir séparateur de l'analyse par émission ionique secondaire; cette limitation provient du processus utilisé pour former l'image ionique. Les ions qui contribuent à la formation de l'image sont extraits de l'échantillon lui-même. Or, non seulement le nombre d'ions caractéristiques produit par un bombardement donné est en général beaucoup plus faible que celui des atomes neutres arrachés simultanément à l'échantillon, mais encore le diaphragme placé au cross-over de la lentille à émission ne laisse passer qu'une faible partie des ions caractéristiques émis. On conçoit que la pulvérisation d'un volume minimum de matière soit dès lors nécessaire pour l'obtention de chaque élément de l'image; d'où une limitation dans le pouvoir séparateur ultime de l'analyse.

Nous pouvons estimer ce pouvoir séparateur ultime en procédant

de la façon suivante : soit ϵ la limite de résolution qui doit être obtenue pour l'analyse quantitative ϵ^3 . Nous nous plaçons d'emblée dans des conditions d'étalonnage rigoureuses nous permettant d'obtenir des concentrations des divers éléments caractéristiques des émissions ioniques avec une précision absolue (ce qui revient à dénombrer l'arrivée des ions individuels); nous pouvons donc avec laquelle nous pourrions déterminer un pouvoir séparateur limitée par les fluctuations statistiques qu'on peut caractériser par le volume élémentaire caractéristique émis par le volume élémentaire de la mesure de concentration ne peut être que le nombre d'ions caractéristiques émis par l'analyseur au moins égal à $10^4/p^2$. Nous voyons ainsi que le nombre d'ions intervenant dans le calcul du pouvoir séparateur de production des ions secondaires, c'est-à-dire le nombre n_i d'ions caractéristiques qui sont émis dans la région donnée de l'objet et le nombre n_0 d'ions arrachés simultanément à cette même région, est plus faible que le diaphragme de la lentille à émission tant que la limitation de vitesse latérale des ions secondaires est nettement plus faible que la vitesse de production des ions secondaires, on peut admettre que le rapport n_i/n_0 est limité à la surface de ce diaphragme, de sorte que la limite de résolution de l'image fournie par l'analyseur est

On ne fera donc pas la détermination de chaque valeur de ϵ ; il suffit de déterminer la limite de résolution. Les mesures ont été faites pour un diaphragme de diamètre d . La lentille à émission donne un pouvoir séparateur

qui est désigné par $\left(\frac{n_i}{n_0}\right)_{exp}$ la valeur du rapport

entre le nombre d'ions caractéristiques émis et le nombre d'ions arrachés, l'on pourra admettre, tant que ϵ reste constant, que le « rendement en ions secondaires » est

le pouvoir séparateur est ϵ est donné par la

$$\left(\frac{n_i}{n_0}\right)_{\epsilon} = \epsilon \left(\frac{n_i}{n_0}\right)_{exp}, \quad \epsilon \text{ étant expr}$$

On a donc :

$$\epsilon \left(\frac{n_i}{n_0}\right)_{exp} = \left(\frac{n_i}{n_0}\right)_{\epsilon}$$

Il nous suffit de remplacer dans cette expression

sa valeur minimale $10^4/p^2$ et de remarquer que $n_0(\varepsilon)$ est égal à $K\varepsilon^3$, K étant une constante représentant le nombre d'atomes contenus dans un volume de l'échantillon égal à $1 \mu^3$ (K est de l'ordre de 6.10^{10}), pour obtenir en définitive la relation

$$\varepsilon = 10 K^{-1/4} p^{-1/2} \left(\frac{n_i}{n_0}_{\text{exp}} \right)^{-1/4} \text{ microns.}$$

Le rapport $(n_i/n_0)_{\text{exp}}$ dépend bien entendu de la concentration de l'élément recherché; il dépend considérablement de sa nature et de la nature de la combinaison où il est enfermé. Pour un échantillon d'aluminium pur par exemple nous avons mesuré un rendement ionique $(n_i/n_0)_{\text{exp}}$ de l'ordre de 10^{-3} . Le rendement tombe à 10^{-7} environ dans le cas du cuivre.

En admettant pour fixer les idées une précision de 10 % pour l'analyse quantitative ($p = 10$), on trouve ainsi, dans les conditions expérimentales de notre appareil (où le champ extracteur à la surface de l'objet est de 10 kV/cm), un pouvoir séparateur ultime de l'ordre de 350 Å dans le cas de l'aluminium, de l'ordre de 0.35 micron dans le cas du cuivre.

Des progrès seraient possibles par une augmentation du champ extracteur; on peut également espérer améliorer le rendement en ions secondaires par un choix convenable de la nature et de l'énergie des ions primaires; tel quel, ce pouvoir séparateur ultime est déjà nettement supérieur à celui que permet d'obtenir le microanalyseur à sonde électronique dans le cas des échantillons massifs.

Par contre, le microanalyseur à sonde électronique reste très supérieur en ce qui concerne la possibilité d'obtenir de façon aisée des analyses quantitatives précises. Les lois qui relient les intensités ioniques à la composition de l'échantillon sont loin d'être simples, tout au moins lorsqu'il ne s'agit pas d'éléments très voisins ou d'isotopes; tant qu'elles n'auront pas été établies de façon rigoureuse, un étalonnage empirique sera indispensable. D'un autre côté, le fait que l'émission ionique secondaire dépende non seulement des concentrations mais aussi de la nature des liaisons chimiques pourra parfois se révéler avantageux; on peut imaginer que la combinaison d'une analyse par émission X et d'une analyse par émission ionique secondaire puisse dans certains cas apporter sur la structure d'un composé des renseignements que le microanalyseur à sonde électronique serait incapable de donner par lui-même.

On peut se demander en outre dans quelle mesure la présence d'ions moléculaires ou portant des charges multiples ne vient pas introduire des risques de confusion trop importants entre éléments différents. Il est de fait que le filtrage ne s'opère que sur la masse globale de l'ion (ou plutôt sur son rapport masse/charge) et que l'appareil ne peut donner en somme que quelque 200 « réponses » différentes, ce qui est

très insuffisant pour identifier sans risque peut émettre un alliage. Fort heureusement ront être levées dans la plupart des cas p isotopes. Pour prendre un exemple, une masse 58 peut être produite soit par de $^{58}\text{Fe}^+$. Mais il s'agit d'ions Ni, une image cas de séparation isotopique) devra être intensité étant simplement abaissée d'un 60 n'apparaîtra pas au contraire s'il s'agit

La présence des isotopes, loin de consommer comme un phénomène extrêmement bénéfique d'accroître considérablement le nombre de données fournies par l'appareil.

DOMAINE D'APPLICATION DE LA MÉTHODE

L'interprétation quantitative des résultats de cette méthode d'analyse. Elle n'en présente des avantages appréciables :

Tout d'abord, elle s'applique particulièrement aux éléments légers tels que le lithium, le bore, le beryllium, l'oxygène, etc., pour lesquels le microanalyseur à sonde électronique d'un emploi très difficile, ou se trouve mal adapté.

D'autre part, elle présente un pouvoir de résolution qui est infiniment supérieur à celui du microanalyseur électronique. En effet, si on renonce à une analyse en plan de la surface, le décapage ionique de l'échantillon donnera un courant d'ions secondaires susceptible d'être mesuré. On peut donc suivre en profondeur la distribution d'un élément à mesure que la sonde s'approfondit; nous avons pu par exemple détecter le phosphore naturelle d'oxyde existant sur un échantillon de silicium; l'épaisseur est de quelques dizaines d'ångströms; la détection progressive à mesure que des couches de plus en plus profondes sont analysées. On peut donc espérer que la méthode sera très utile dans l'étude des couches superficielles.

Par ailleurs, cette méthode offre des avantages particuliers et, dans ce domaine où les méthodes classiques sont limitées, elle ouvre la voie aux études d'analyse de tous les cas où la méthode des traceurs est applicable en l'absence d'un isotope radioactif.

R. Castaing et G. Slodzian

et de remarquer que $n_0(\varepsilon)$ est égal à $K\varepsilon^3$, représentant le nombre d'atomes contenus dans un volume égal à $1 \mu^3$ (K est de l'ordre de $6 \cdot 10^{10}$), pour une concentration

$$p^{-1/4} p^{-1/2} \left(\frac{n_i}{n_0} \right)_{\text{exp}}^{-1/4} \text{ microns.}$$

Il est bien entendu de la concentration de l'élément considérablement de sa nature et de la nature de l'élément enfermé. Pour un échantillon d'aluminium mesuré un rendement ionique $(n_i/n_0)_{\text{exp}}$, le rendement tombe à 10^{-7} environ dans le cas

des idées une précision de 10 % pour l'analyse on trouve ainsi, dans les conditions expérimentales (où le champ extracteur à la surface de l'électrode a un pouvoir séparateur ultime de l'ordre de 0,35 micron dans le

possibles par une augmentation du champ on peut espérer améliorer le rendement en ions convenable de la nature et de l'énergie des électrodes. Le pouvoir séparateur ultime est déjà nettement supérieur et permet d'obtenir le microanalyseur à sonde pour les échantillons massifs.

Le microanalyseur à sonde électronique reste très supérieur à la possibilité d'obtenir de façon aisée des résultats. Les lois qui relient les intensités ioniques des électrodes sont loin d'être simples, tout au moins pour des éléments très voisins ou d'isotopes; tant qu'elles sont rigoureuses, un étalonnage empirique est possible. D'un autre côté, le fait que l'émission ionique secondaire est fonction des concentrations mais aussi de la nature de l'élément peut parfois se révéler avantageux; on peut espérer qu'une analyse par émission X et d'une électrode secondaire puisse dans certains cas apporter des renseignements que le microanalyseur à sonde électronique serait incapable de donner par lui-même.

En outre dans quelle mesure la présence d'ions de charges multiples ne vient pas introduire des complications trop importantes entre éléments différents. Il est évident qu'il ne s'opère que sur la masse globale de l'ion (rapport masse/charge) et que l'appareil ne peut donner que 200 « réponses » différentes, ce qui est

microanalyse par émission ionique secondaire

très insuffisant pour identifier sans risque d'erreur tous les ions que peut émettre un alliage. Fort heureusement, les indéterminations pourront être levées dans la plupart des cas par un contrôle portant sur les isotopes. Pour prendre un exemple, une image correspondant à la masse 58 peut être produite soit par des ions $^{58}\text{Ni}^+$ soit par des ions $^{58}\text{Fe}^+$. Mais il s'agit d'ions Ni, une image identique (sauf bien entendu en cas de séparation isotopique) devra être obtenue avec la masse 60, son intensité étant simplement abaissée d'un facteur 2,5 environ. L'image de la masse 60 n'apparaîtra pas au contraire s'il s'agit de fer.

La présence des isotopes, loin de constituer une gêne, apparaît donc comme un phénomène extrêmement bénéfique du fait qu'elle permet d'accroître considérablement le nombre de réponses distinctes que peut fournir l'appareil.

DOMAINE D'APPLICATION DE LA MÉTHODE

L'interprétation quantitative des résultats reste l'inconvénient majeur de cette méthode d'analyse. Elle n'en présente pas moins des avantages appréciables :

Tout d'abord, elle s'applique particulièrement bien aux éléments légers tels que le lithium, le bore, le béryllium, le carbone, l'azote, l'oxygène, etc., pour lesquels le microanalyseur à sonde électronique est d'un emploi très difficile, ou se trouve même pratiquement impuissant.

D'autre part, elle présente un pouvoir séparateur « en profondeur » qui est infiniment supérieur à celui du microanalyseur à sonde électronique. En effet, si on renonce à une localisation poussée dans le plan de la surface, le décapage ionique de quelques couches atomiques donnera un courant d'ions secondaires suffisant pour être facilement mesuré. On peut donc suivre en profondeur la variation de concentration d'un élément à mesure que la pulvérisation progresse. Ainsi, nous avons pu par exemple détecter le pic 0^+ provenant de la couche naturelle d'oxyde existant sur un échantillon de magnésium (et dont l'épaisseur est de quelques dizaines d'angströms) et suivre sa disparition progressive à mesure que des couches plus profondes étaient analysées. On peut donc espérer que la méthode sera riche d'applications dans l'étude des couches superficielles.

Par ailleurs, cette méthode offre des possibilités d'analyse isotopique et, dans ce domaine où les méthodes par émission X sont impuissantes, elle ouvre la voie aux études d'auto-diffusion par exemple dans tous les cas où la méthode des traceurs est inapplicable faute de l'existence d'un isotope radioactif.

R. Castaing et G. Slodzian

Enfin, la possibilité d'arrachement en bloc de groupes d'atomes sous l'action du bombardement primaire permettra peut-être au chimiste d'obtenir des renseignements sur la structure de composés organiques tels que fibres ou polymères par exemple; il s'agit là cependant d'une simple hypothèse, aucune expérience n'ayant encore été entreprise dans ce domaine.

A titre d'illustration, quelques-unes des images que nous avons obtenues sont représentées sur les planches II et III.

Les trois premiers clichés (Pl. II, fig. a, b et c) représentent les distributions respectives du magnésium (isotope ^{24}Mg), de l'aluminium et du silicium (isotope ^{28}Si) sur la même région d'un alliage Al-Mg-Si brut de fonderie. On notera la présence de deux types distincts de précipités. L'un d'eux est constitué de silicium à peu près pur, les autres d'une phase contenant du magnésium et du silicium. Le diamètre du champ imagé est de l'ordre de 250 microns.

Ainsi que nous avons pu le vérifier en comparant ces images à celles que permet d'obtenir un microanalyseur à sonde électronique, les variations locales de concentration des divers éléments y sont à peu près fidèlement représentées par les variations d'éclairement local de l'image; il s'agit en effet d'éléments voisins pour lesquels l'intensité d'émission des ions secondaires varie en gros comme la concentration de l'élément. Il n'en est plus de même dans le cas d'éléments éloignés. La micrographie représentée sur la Planche II, figure d, a été obtenue au moyen des ions $^{63}\text{Cu}^+$ sur un échantillon de cuivre massif contenant des plages d'oxydure Cu_2O . Ces plages apparaissent en clair bien que la concentration du cuivre y soit évidemment plus faible que dans la matrice environnante de cuivre pur.

Bien qu'elles aient été obtenues en photographiant de l'extérieur l'écran fluorescent, ces images, dont la qualité est supérieure à celle que permet d'obtenir un microanalyseur à balayage, ne nécessitent qu'un temps d'exposition très court (moins d'une seconde pour l'image aluminium). Le pouvoir séparateur peut être considérablement amélioré si l'on réduit le diamètre du diaphragme de la lentille à émission, mais on ne peut évidemment aller très loin dans cette voie tant que l'appareil n'est pas équipé d'un dispositif plus sensible d'enregistrement des images. On pourra se faire une idée du pouvoir séparateur en observant les images de la planche III. Il s'agit toujours du même alliage Al-Mg-Si brut de fonderie; la micrographie de la Planche III, figure a, a été obtenue au moyen des ions Al^+ , celle de la Planche III, figure b, correspond à la distribution du magnésium (isotope ^{24}Mg) sur une autre région de l'échantillon; on note la précipitation de la phase Mg_2Si sous forme de fines dendrites et d'un précipité massif.

RÉSUMÉ

Les ions secondaires caractéristiques arrachés à bombardement ionique primaire peuvent être utilisés pour la détermination de la distribution respective des divers éléments ou isotopes de l'échantillon. Bien que l'interprétation quantitative de l'analyse ponctuelle par spectrographie électronique s'applique particulièrement bien aux éléments très légers, son pouvoir de résolution, particulièrement dans la direction normale à la surface, est très supérieur à celui du microanalyseur à balayage.

SUMMARY

The characteristic secondary ions which are emitted by scanning electron bombardment of a sample may be used for the determination of the distribution of the different constituent elements of the sample. The quantitative interpretation of the analysis by scanning microanalysis, but especially for very light elements are easily detected, the resolving power, especially in the direction normal to the surface, is very superior to that of the scanning microanalyser.

BIBLIOGRAPHIE

1. CASTAING R., 1951. Application des sondes électroniques à l'analyse ponctuelle chimique et métallographique. *Doctorat*, Paris, O.N.E.R.A. éd., publ. n° 1.
2. CASTAING R., 1960. Electron probe microanalysis. *Microchimica Acta* XIII, 317-386. Academic Press, New York.
3. CASTAING R. et GUINIER A., 1949. Applications de la microanalyse électronique à l'analyse métallographique. *Progrès de la Microscopie*, Delft, Martinus Nijhoff éd., La Haye, 6.
4. COTTE M., 1938. Recherches sur l'optique électronique. *Doctorat*, Paris.
5. COSSLETT V.E. et DUNCUMB P., 1956. Microanalysis by the X-ray method. *Nature*, 177, 1172-1173.

R. Castaing et G. Slodzian

arrachement en bloc de groupes d'atomes sous primaire permettra peut-être au chimiste de conclure sur la structure de composés organiques complexes par exemple; il s'agit là cependant d'une expérience n'ayant encore été entreprise dans

quelques-unes des images que nous avons obtenues sur les planches II et III.

Les images (Pl. II, fig. a, b et c) représentent les images de magnésium (isotope ^{24}Mg), de l'aluminium et de silicium sur la même région d'un alliage Al-Mg-Si. Dans la présence de deux types distincts de précipité de silicium à peu près pur, les autres images de magnésium et du silicium. Le diamètre du précipité de 250 microns.

On peut le vérifier en comparant ces images à celles obtenues par un microanalyseur à sonde électronique, où la concentration des divers éléments y sont à l'échelle des intensités par les variations d'éclairement local de ces éléments voisins pour lesquels l'intensité des images varie en gros comme la concentration des éléments de même dans le cas d'éléments éloignés. Une image sur la Planche II, figure d, a été obtenue par un échantillon de cuivre massif contenant du magnésium. Ces plages apparaissent en clair bien que leur intensité soit évidemment plus faible que dans la image de cuivre pur.

Les images obtenues en photographiant de l'extérieur des échantillons, dont la qualité est supérieure à celle que l'on obtient par un analyseur à balayage, ne nécessitent qu'un court intervalle de temps (moins d'une seconde pour l'image aluminée) et le séparateur peut être considérablement amélioré en remplaçant le diaphragme de la lentille à émission, mais on s'en éloigne très loin dans cette voie tant que l'appareil est plus sensible d'enregistrement des images. L'idée du pouvoir séparateur en observant les images de la Planche II. Il s'agit toujours du même alliage Al-Mg-Si. La micrographie de la Planche III, figure a, a été obtenue par un échantillon de Al^+ , celle de la Planche III, figure b, correspond à l'image de magnésium (isotope ^{24}Mg) sur une autre image montrant la précipitation de la phase Mg_2Si sous forme d'un précipité massif.

Microanalyse par émission ionique secondaire

RÉSUMÉ

Les ions secondaires caractéristiques arrachés à un échantillon solide par un bombardement ionique primaire peuvent être utilisés pour former les images de distribution respectives des divers éléments ou isotopes qui constituent la surface de l'échantillon. Bien que l'interprétation quantitative plus délicate, la méthode présente sur l'analyse ponctuelle par spectrographie X des avantages importants: elle s'applique particulièrement bien aux éléments très légers; elle permet une analyse isotopique; enfin, son pouvoir de résolution, principalement dans la direction normale à la surface, est très supérieur à celui du microanalyseur à sonde électronique.

SUMMARY

The characteristic secondary ions which are extracted from a solid sample by bombarding it with a primary ion beam may be used for obtaining the images of distribution of the different constituent element or isotopes across the surface of the sample. The quantitative interpretation is more difficult than that of the pictures obtained by scanning microanalysis, but the advantages are many: the very light elements are easily detected, the isotopes may be separated and the resolving power, especially in the direction normal to the surface, is much better.

BIBLIOGRAPHIE

1. CASTAING R., 1951. Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. *Thèse de Doctorat*, Paris, O.N.E.R.A. éd., publ. n° 55.
2. CASTAING R., 1960. Electron probe microanalysis. *Advances in Electronics XIII*, 317-386. Academic Press, New-York.
3. CASTAING R. et GUINIER A., 1949. Application des sondes électroniques à l'analyse métallographique. *Proc. Conf. on Elec. Microscopy*, Delft, Martinus Nijhoff éd., La Haye, 60-63.
4. COTTE M., 1938. Recherches sur l'Optique Electronique. *Thèse de Doctorat*, Paris.
5. COSSLETT V.E. et DUNCUMB P., 1956. Microanalysis by a flying spot X-ray method. *Nature*, 177, 1172-1173.

R. Castaing et G. Slodzian

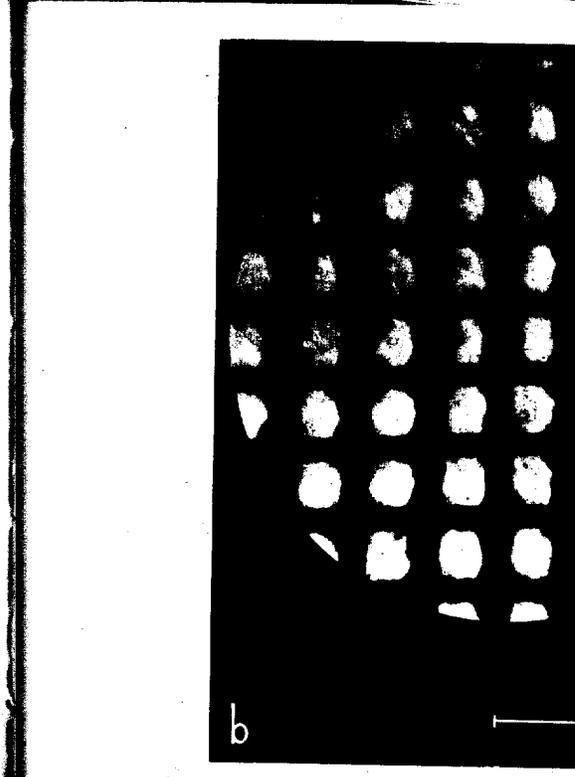
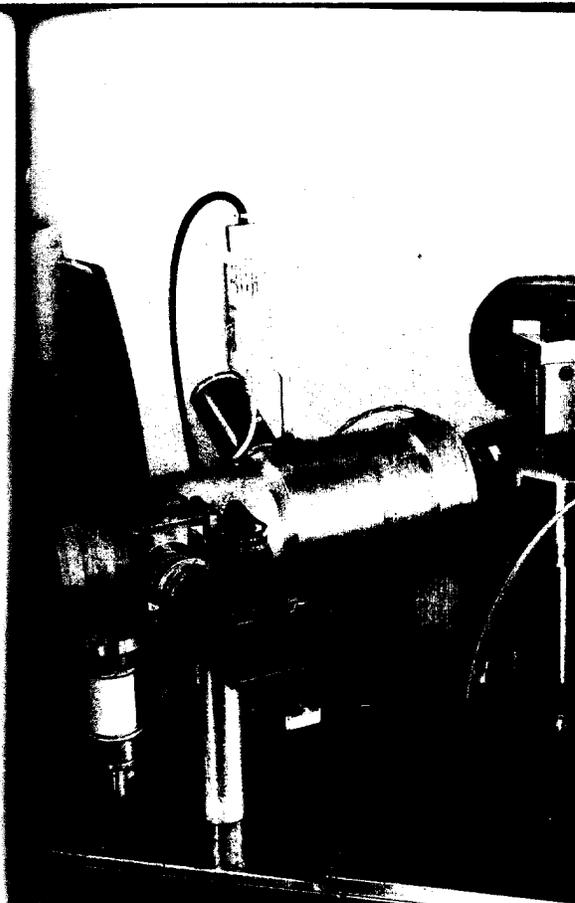
6. DUNCUMB P. et MELFORD D.A., 1959. Design considerations of an X-ray scanning microanalyser used mainly for metallurgical applications. *Proc. of the Second International Symposium on X-ray Microanalysis*, Stockholm, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 358-364.
7. HENNEQUIN J.-F., 1960. Etude d'un dispositif de filtrage magnétique des images électroniques. *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Paris.
8. JOUFREY B., 1960. Mise en évidence d'images ioniques de très faible intensité au moyen d'un convertisseur d'image. *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Paris.
9. PHILIBERT J., 1961. The Castaing « Microsonde » in Metallurgical and Mineralogical Research. *J. of the Inst. of Metals*, **90**, 241-252.

Manuscrit reçu le 8 novembre 1962.

Planche I

Fig. a — Vue d'ensemble de l'appareil expérimental. On remarque à gauche le convertisseur d'image, à droite la chambre objet, le canon à ions et son alimentation, au centre l'aimant, la chambre de déflexion et le tube de pompage principal. On note à l'extrême droite les pompages auxiliaires de l'espace objet et de la sortie du canon.

Fig. b — Image Al^+ d'une grille de cuivre (pas de 25μ) imprimée sur un bloc d'aluminium.



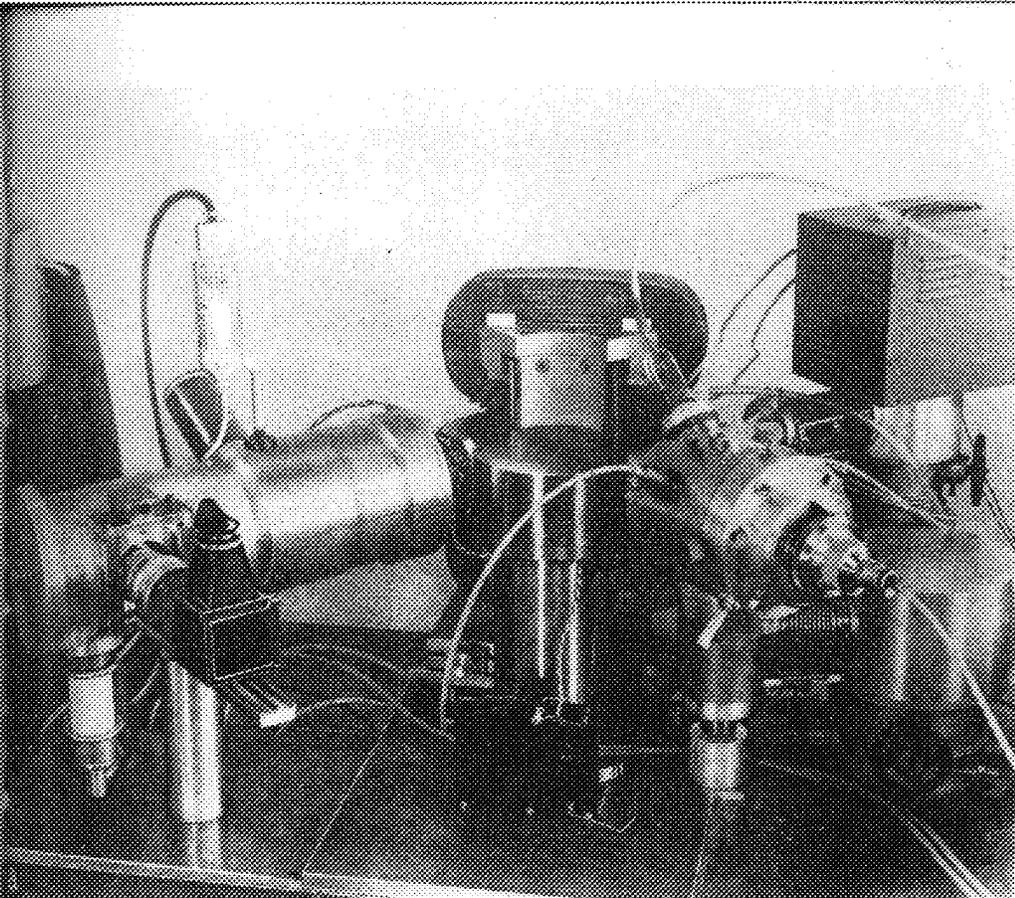
o D.A., 1959. Design considerations of an
lyser used mainly for metallurgical appli-
-second International Symposium on X-ray
Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 358-

ude d'un dispositif de filtrage magnétique
Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris.

n évidence d'images ioniques de très faible
convertisseur d'image. Diplôme d'Etudes

Castaing « Microsonde » in Metallurgical
ch. J. of the Inst. of Metals, 90, 241-252.

re 1962.



ppareil expérimental. On remarque à gauche le
chambre objet, le canon à ions et son alimen-
-tre de déflexion et le tube de pompage principal.
pompages auxiliaires de l'espace objet et de la

de cuivre (pes de 254) imprimée sur un bloc

roanalyse par émission ionique secondaire

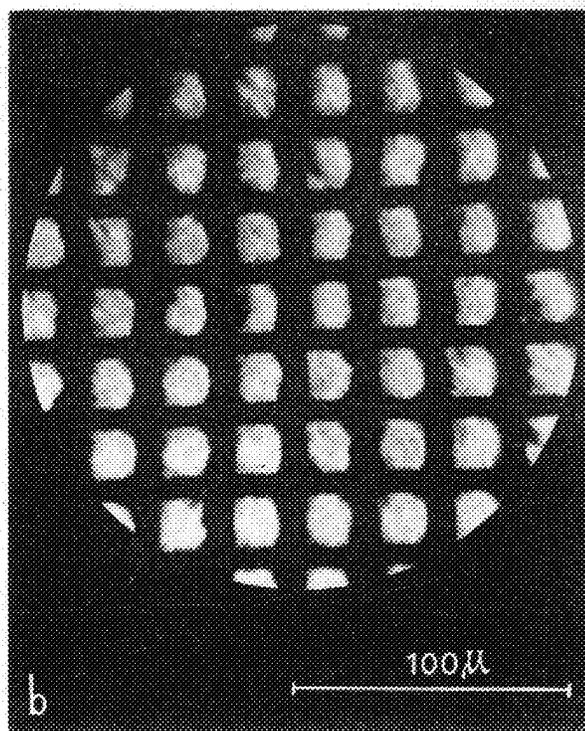


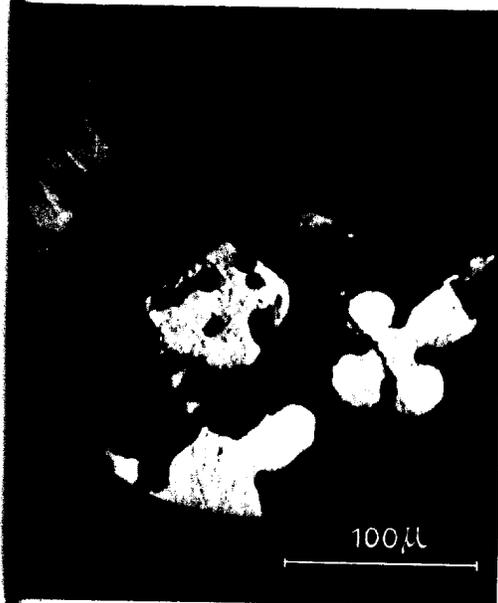
Planche II

Fig. a. — Distribution du magnésium dans un alliage Al-Mg-Si brut de fonderie. Image obtenue avec les ions $^{24}\text{Mg}^+$;

Fig. b. — Distribution de l'aluminium sur la même région de l'échantillon que celle observée fig. a. Image obtenue avec les ions $^{27}\text{Al}^+$;

Fig. c. — Distribution du silicium sur la même région de l'échantillon que celle observée fig. a. Image obtenue avec les ions $^{29}\text{Si}^+$;

Fig. d. — Image obtenue avec les ions $^{63}\text{Cu}^+$ sur un échantillon de cuivre massif contenant des nodules d'oxydure Cu_2O ;



JOURNAL DE MICROSCOPIE
Castaing et G. Slodzian.

Planche III

Fig. a. — Distribution de l'aluminium dans un alliage Al-Mg-Si brut de fonderie. Image obtenue avec les ions $_{27}\text{Al}^+$;

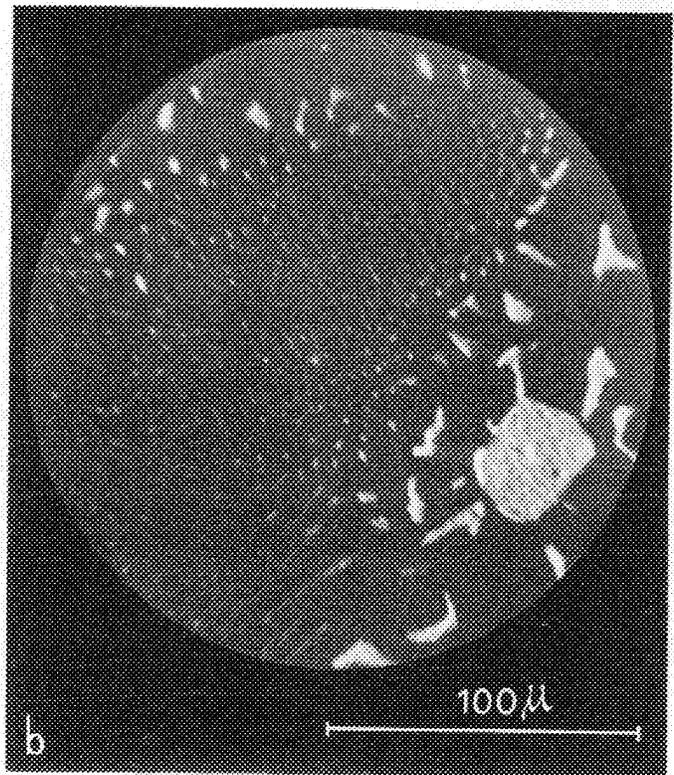
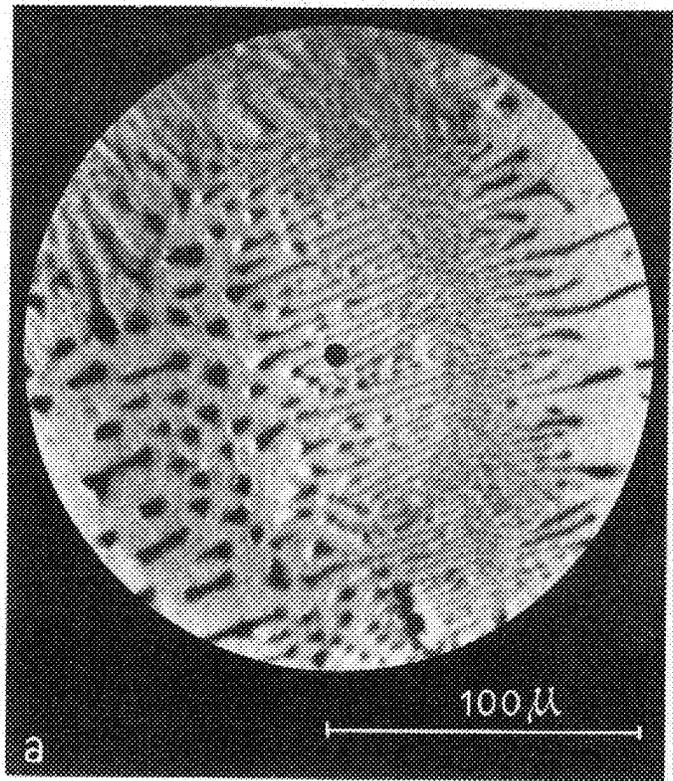
Fig. b. — Distribution du magnésium dans un alliage Al-Mg-Si brut de fonderie. Image obtenue avec les ions $_{24}\text{Mg}^+$;



a



b



um dans un alliage Al-Mg-Si brut de fonderie. Image

um dans un alliage Al-Mg-Si brut de fonderie. Image

JOURNAL DE MICROSCOPIE
Castang et G. Slodzian.

Vol. 1, N° 8
Plaque III