Classification
Physics Abstracts
 06.10 — 17.52 — 19.40

MICROSCOPE PHOTOÉLECTRONIQUE POUR L'ANALYSE CHIMIQUE DES SURFACES

J. CAZAUX

Groupe de Spectroscopie électronique

Laboratoire de Microscopie et de Spectroscopie électroniques (*)

Faculté des Sciences, BP 347, 51062 Reims Cedex, France

(Reçu le 5 juin 1973, révisé le 9 juillet 1973)

Résumé. — Nous décrivons le principe d'un microscope microanalyseur qui fournirait une image électronique de la préparation spécifique non seulement d'un élément donné mais aussi de son environnement chimique. Le mécanisme de base de l'émission électronique étant celui qui intervient dans la spectroscopie des photoélectrons, l'appareil préconisé est particulièrement adapté à l'analyse chimique des états de surface.

Les performances d'un tel instrument sont limitées par la faible densité des photoélectrons émis mais nous montrons, en calculant les conditions optimales de fonctionnement, qu'il est possible d'obtenir une résolution inférieure à $1\ \mu$ et un grandissement de l'ordre de 10^3 - 10^4 pour plus de deux tiers des éléments. Nous indiquons enfin quelques aspects concernant la microscopie photoélectronique à balayage.

Abstract. — We describe an analytical electron microscope, based on the ESCA principle, and specially useful for surface chemical analysis. The final electronic image is not only characteristic of a given element but also of its chemical shift.

Taking into account the weakness of photoelectron emission density, we perform a calculation about expected performances : a resolution better than one micron and a magnifying power of about 10^3 - 10^4 is possible for 64 elements. Some attractive features related to photoelectronic scanning microscopy are also noticed.

1. Introduction. — Il est souvent difficile en microscopie électronique conventionnelle d'identifier les éléments qui constituent la préparation que l'on observe ; aussi la conception d'appareils permettant la caractérisation et la localisation des différents constituants d'une préparation (microscopie « en couleurs » de Castaing et Henry [1]) présente un intérêt évident. Pour atteindre cet objectif, on peut citer parmi les réalisations les plus remarquables : le microscope à balayage avec analyse spectrale des X émis [2], le microscope ionique de Castaing et Slodzian [3], le microscope électronique à sélection de vitesse de Castaing et Henry [1] et enfin le microscope à effet Auger de Mac Donald et Waldrop [4]. Le principe de ces appareils repose sur l'analyse des rayonnements secondaires (électrons, photons X ou ions) émis par la cible sous l'impact de faisceaux primaires (ions ou électrons). L'instrument que nous nous proposons de décrire au paragraphe 2, se situe dans la lignée de ces microscopes microanalyseurs mais se distingue de ceux-ci dans la mesure où, basé sur le principe de la spectroscopie des photoélectrons excités par des X mous (ESCA), il est particulièrement adapté à l'étude des phénomènes chimiques superficiels.

Un tel projet est séduisant mais il n'est réalisable que si les densités photoélectroniques émises par la préparation sont suffisantes pour conférer à l'instrument

un grandissement et un pouvoir séparateur acceptables.

En effet, basés sur un principe semblable, on doit citer le projet non suivi d'effet de Marton [5] (cet appareil ne prévoyait pas d'analyse en énergie des photoélectrons excités par des rayons X de trop courte longueur d'onde) et surtout celui de Ichinokawa T. et Tochigi H. [6].

Aussi dans le paragraphe 3, nous effectuerons des calculs détaillés qui nous permettront de prévoir les performances que l'on peut attendre d'un tel instrument et les conditions expérimentales à remplir pour atteindre ces performances optimales.

Nous montrerons en particulier que le double rendement quantique (électrons incidents $\rightarrow$ photons X émis $\rightarrow$ photoélectrons) obtenu par [6] avec une anticathode en aluminium est irréaliste (2×10^{-2}) mais qu'il est possible, par l'utilisation successive de plusieurs radiations caractéristiques, d'obtenir une résolution en énergie inférieure à 1,5 eV, un grandissement de l'ordre de 10^3 - 10^4 et un pouvoir séparateur inférieur à un micron pour deux tiers environ des éléments de la classification périodique.

Compte tenu, d'une part, du fait que ces performances prévisibles sont comparables à celles des appareils de microanalyse existants [2], [3], [4] et, d'autre part, des caractères spécifiques (mentionnés

ci-dessus) de l'appareil préconisé, nous pensons que la réalisation d'un tel instrument est intéressante.

Nous insisterons dans la conclusion sur la versatilité de l'instrument présenté (qui pourra, par exemple, fonctionner en microscopie thermoélectronique) et sur les progrès technologiques qui permettront d'améliorer ses performances ; nous signalerons enfin les possibilités offertes par le microscope photoélectronique à balayage.

2. Principe et conception générale de l'appareil. —

2.1 PRINCIPE — Le mécanisme d'émission de l'appareil considéré reposant sur l'effet photoélectrique excité par des rayons X, nous commencerons par rappeler les principaux caractères de cet effet.

Les travaux de Siegbahn et de ses collaborateurs [7] ont montré l'intérêt que présentait la spectroscopie des photoélectrons (excités par une radiation X caractéristique) pour l'identification des matériaux et l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques. En mesurant l'énergie cinétique ϕ_0 des photoélectrons excités par des photons d'énergie $h\nu$, il est facile de remonter à l'énergie de liaison E_L qu'avait l'électron avant son interaction avec le photon, en utilisant la formule de

conservation de l'énergie ($h\nu = \phi_0 + E_L$). Les spectres de photoélectrons se présentent sous forme de raies et donnent les résultats essentiels suivants :

a) La position des raies est caractéristique, en première approximation, de la nature des éléments qui constituent la préparation. En fait, nous ne nous intéresserons par la suite qu'aux photoélectrons ayant une énergie de liaison supérieure à 40 eV dans la mesure où les bandes de valence et de conduction ($E_L < 40$ eV) donnent lieu à des spectres très larges (qui existent dans tous les solides) et peu intenses (parce que les électrons correspondants ne sont pas fortement liés) et ne sont donc pas spécifiques d'un élément donné.

b) La position des niveaux électroniques d'un élément donné est aussi sensible à la nature des liaisons chimiques existant entre l'atome de l'élément considéré et les atomes environnants (glissement chimique) et l'amplitude de cette perturbation peut atteindre une dizaine d'électrons-volts.

On trouvera dans la littérature [7], [8] des exemples abondants concernant cet effet, aussi nous ne donnerons, à titre indicatif, que le tableau suivant [9] :

TABLEAU I

Eléments		Etats d'oxydation									
—		— 2	— 1	0	+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5	+ 6	+ 7
Azote	(1s)		0		+ 4,5		+ 5,1		+ 8,0		
Soufre	(1s)	— 2,0		0				+ 4,5		+ 5,8	
Chlore	(2p)		0				+ 3,8		+ 7,1		+ 9,5
Cuivre	(1s)			0	+ 0,7	+ 4,4					
Europium	(3d)					0	+ 9,6				
Iode	(4s)		0						+ 5,3		+ 6,5

c) La largeur énergétique des raies considérées est fonction des 3 paramètres suivants : la largeur énergétique du niveau atomique considéré, la largeur naturelle de la radiation X incidente et la bande passante instrumentale liée au pouvoir de résolution de l'analyseur de vitesse électronique ; par un choix judicieux de la radiation X excitatrice et avec un spectromètre correctement construit, l'ordre de grandeur de cette largeur globale (1 eV environ) permet sans difficulté de mettre en évidence le glissement chimique ci-dessus mentionné.

d) Notons enfin que la spectroscopie des photoélectrons est un phénomène superficiel dans la mesure où la profondeur d'extraction λ des électrons excède rarement 30 Å. Plus précisément, Klasson et ses collaborateurs [10] ont montré, dans le cas de l'or (voir surtout la figure 5 de leur article), que λ passait par un minimum de l'ordre de 8 Å pour une énergie cinétique ϕ_0 des photoélectrons de l'ordre de quelques centaines d'eV et que la valeur de 30 Å n'était en réalité atteinte qu'à $\phi_0 = 6$ eV ou $\phi_0 = 2\,000$ eV.

Le microscope, dont nous nous proposons de décrire la conception, doit pouvoir fournir une image consti-

tuée uniquement d'électrons correspondant à une raie photoélectronique préalablement choisie. Cette image sera donc non seulement caractéristique des éléments qui constituent la couche superficielle de l'échantillon mais aussi de leur environnement chimique.

2.2 CONCEPTION GÉNÉRALE. — Le schéma de l'instrument pourrait être celui représenté sur la figure 1.

Un canon éclaire avec des électrons ayant une énergie d'une vingtaine de keV une anticathode métallique (A) sur une surface de quelques dizaines de microns carrés. L'échantillon (E) très mince est placé directement sous l'anticathode et reçoit les photons X caractéristiques émis par celle-ci.

Les photoélectrons issus de la face inférieure de l'échantillon sont repris par un système accélérateur objectif, qui accroît leur énergie cinétique initiale de 50 keV et forme leur image à l'un des points stigmatiques d'un analyseur de vitesse électronique de type Castaing et Henry (c'est-à-dire constitué d'une double déflexion magnétique entre lesquelles on place un miroir électrostatique). La sélection en énergie des photoélectrons se fait à l'aide d'un diaphragme situé

FIG. 1. — Schéma de principe du microscope photoélectronique pour l'analyse chimique.

au niveau du cross over de sortie du système analyseur. L'image obtenue ainsi filtrée est reprise et agrandie par une lentille intermédiaire et un projecteur classique pour se former sur l'écran fluorescent final, ou sur la photocathode d'un amplificateur de brillance. L'instrument emprunte au microscope à filtrage d'énergie [1], l'optique électronique située derrière l'objectif magnétique et il sera possible d'obtenir, par simple modification des réglages, soit les images électroniques correspondant aux différents états d'oxydation d'un élément donné, soit les spectres correspondant à cet élément (en fonctionnement en microscope, il sera parfois nécessaire — voir plus loin — de changer d'anticathode si on change d'élément). Notons enfin que la localisation de l'échantillon sous l'anticathode, inspirée des projets de Marton [5] et d'Ichinokawa et Tochigi [6], assure l'optimisation du flux de rayons X reçu par celui-ci.

3. Optimisation des performances. — Pour séduisant que soit le projet présenté, il n'a de sens que si

ses performances prévisibles ne sont pas médiocres. Or, à première vue, il ne faut guère s'attendre à un grandissement ni à un pouvoir de résolution exceptionnels. En effet, le grandissement (pour un détecteur de sensibilité donné) est déterminé par la densité du courant des photoélectrons émis par l'objet et celle-ci est elle-même tributaire de la faiblesse du double rendement quantique

$$\text{électrons incidents} \xrightarrow{\eta_x} \text{photons X} \xrightarrow{\eta_{pe}} \text{photoélectrons}.$$

Le pouvoir séparateur sera essentiellement celui de l'objectif à immersion qui accélère les photoélectrons et l'on verra plus loin que la résolution de cet objectif est très mauvaise pour des électrons ayant, comme dans le dispositif préconisé, une énergie cinétique initiale relativement importante.

En fait, ces deux inconvénients sont étroitement liés dans la mesure où il est toujours possible d'améliorer le pouvoir de résolution en diaphragmant les faisceaux électroniques sacrifiant ainsi la luminosité au pouvoir séparateur. Comme cette situation risque d'être très critique, nous allons chercher à établir les conditions optimales de fonctionnement de l'instrument en commençant par préciser l'éventail des possibilités qui s'offrent dans le choix de la radiation X excitatrice.

3.1 CHOIX DE LA RADIATION EXCITATRICE. — La radiation excitatrice est caractérisée par l'énergie (E) et la largeur énergétique à mi-hauteur (ΔE) des photons émis.

En spectroscopie des photoélectrons, on emploie habituellement les radiations caractéristiques AlK_α et MgK_α mais Krause [11] a signalé récemment l'existence de radiations de plus grande longueur d'onde qui permettent aussi d'obtenir une résolution énergétique satisfaisante ($\Delta E \leq 1,5$ eV). Bien que l'intensité d'émission X de ces radiations soit plus faible que l'intensité des radiations traditionnelles (à charge électronique égale) le rendement photoélectronique est supérieur dans la mesure où les sections efficaces de photoionisation sont accrues quand la longueur d'onde croît [12], [13].

Comme l'utilisation de ces nouvelles radiations va nous permettre de résoudre partiellement le problème que pose la résolution de l'objectif à immersion, nous reviendrons sur les possibilités qu'elles offrent et nous donnons simplement dans le tableau II l'éventail des radiations X actuellement disponibles en précisant leurs caractéristiques (et en nous limitant à $\Delta E \leq 1,5$ eV).

TABLEAU II

Radiation	AlK_α [7]	MgK_α [7]	YM_ζ [11]	ZrM_ζ [11]	NbM_ζ [11]	MoM_ζ [11]
E (eV)	1 486,6	1 254	132,3	151,4	171,4	192,3
ΔE (eV)	0,9	0,8	0,47	0,77	1,21	1,53

La littérature concernant la loi d'émission de la radiation AlK_{α} étant la plus abondante, nous allons calculer complètement la valeur à donner aux différents paramètres pour optimiser la densité des photo-électrons éjectés hors de l'échantillon quand on utilise cette radiation, nous estimerons ensuite les corrections à apporter au résultat obtenu quand on substitue à AlK_{α} une radiation du type NbM_{α} .

3.2 OPTIMISATION DES PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES ET ÉLECTRIQUES. — Nous disposons dans notre problème d'un certain nombre de grandeurs ajustables d'origine géométrique ou électrique (épaisseur de l'anticathode, tension d'accélération des électrons incidents, rayon de la surface éclairée par ces électrons et densité électronique incidente) qui, une fois déterminées, nous permettront d'évaluer la densité photo-électronique émise par l'objet à partir des mécanismes physiques mis en jeu dans l'émission X d'une part et l'effet photoélectrique d'autre part.

3.2.1 Epaisseur de l'anticathode. — L'anticathode se présente comme une lame à faces parallèles éclairée sur la face supérieure par un faisceau électronique incident et portant sur la face inférieure l'échantillon à observer.

On déterminera son épaisseur « h » en établissant un compromis entre, d'une part, la charge électronique qu'elle peut thermiquement supporter et qui est proportionnelle à h (voir formule (1)) et, d'autre part, l'auto-absorption que subit, en traversant la feuille, le flux de photons X émis dans la partie supérieure de celle-ci et qui est proportionnelle à $\exp - \mu h$.

L'épaisseur optimale h_0 à donner à l'anticathode est égale à $1/\mu$ (μ coefficient d'absorption linéaire) et prend les valeurs numériques suivantes :

$$h_{Al} \simeq 8,5 \mu\text{m}, \quad h_{Mg} \simeq 15 \mu\text{m}$$

(en tenant compte des données de Cooke et Stewardson [14]).

On remarquera toutefois que l'estimation effectuée pour h_0 n'a de sens que si la valeur obtenue est supérieure à l'épaisseur de la zone dans laquelle se créent les rayons X (soit environ un micron) [15], [16] ; si donc c'est effectivement le cas pour les exemples numériques ci-dessus, par contre pour des anticathodes en Zr, Y ($1/\mu \simeq 0,5 \mu\text{m}$) ou Nb, Mo ($1/\mu \simeq 0,25 \mu\text{m}$), l'épaisseur minimale sera conditionnée par la profondeur de la zone émissive des radiations X.

3.2.2 Densité électronique incidente sur l'anticathode. — En admettant que l'anticathode est éclairée uniformément par des électrons incidents sur une circonférence de rayon r_0 et que le flux de chaleur ainsi apporté se propage latéralement tout en conservant la symétrie cylindrique jusqu'au rayon r_1 (maintenue à une température T_1 proche de l'ambiante), la charge spécifique de l'anticathode $W_0/\pi r_0^2$ est

donnée par la formule de Castaing [17] :

$$\frac{W_0}{\pi r_0^2} = \frac{2 J K h (T_0 - T_1)}{r_0^2 \left(\log \frac{r_1}{r_0} + 0,5 \right)} \quad (1)$$

(K conductibilité thermique du matériau constituant l'anticathode et T_0 température maximale atteinte sur l'axe de révolution). La figure 2 représente la variation de la quantité

$$r_0^{-2} \left(\log \frac{r_1}{r_0} + 0,5 \right)^{-1}$$

en fonction de r_0 et pour 3 valeurs différentes de r_1 et l'on obtiendra la charge spécifique de l'anticathode $W_0/\pi r_0^2$ en multipliant les ordonnées par le produit $2 J K h (T_0 - T_1)$ qui dépend de l'anticathode choisie.

En adoptant pour h la valeur estimée en 3.2.1, pour K les valeurs tabulées [18] et pour $T_0 - T_1$ la différence entre la température de fusion du métal considéré et 100°C , on obtient les coefficients multiplicatifs suivants :

$$\begin{aligned} \text{Al} : 2,27 \quad \text{Mg} : 2,76, \quad \text{Zr} : 0,073, \\ \text{Nb} : 0,25, \quad \text{Mo} : 0,71. \end{aligned}$$

Toutefois on observera que la limite thermique imposée par l'expression (1) peut être techniquement améliorée en plaçant sur l'anticathode une grille de cuivre (grille support d'objet utilisée en microscopie électronique par exemple) qui jouera le rôle de court-circuit thermique partiel.

Pour une valeur de r_1 donnée (on adoptera $r_1 = 1 \text{ mm}$: dimension usuelle des objets) on aura tendance à prendre r_0 aussi faible que possible mais, contrairement à ce qui se passe dans la réalisation des tubes X à foyers fins [17], [19], le choix de r_0 ne dépend pas uniquement du compromis à trouver entre la charge spécifique de l'anticathode et la densité que l'on peut obtenir d'une source d'électrons donnée : il faut en outre faire intervenir la résolution que l'on peut espérer atteindre. Il serait, en effet, aberrant d'obtenir une image dont l'extension latérale (rapportée à l'objet) serait inférieure ou même comparable au pouvoir séparateur de l'appareil. Comme la résolution fait l'objet d'une évaluation qui sera développée ultérieurement, nous supposons, *a priori*, qu'elle sera inférieure à un micron et qu'en éclairant l'objet sur une aire de 314 microns carrés l'image contiendra un nombre suffisant d'informations.

La valeur de r_0 étant ainsi fixée ($r_0 = 10 \mu\text{m}$), il suffit de vérifier que la charge de $5,5 \text{ kW/mm}^2$ obtenue dans le meilleur cas (Mg) est électroniquement admissible.

La densité de courant que l'on sait atteindre, est donnée par la formule de Langmuir [20] (voir aussi [17] et [21]) :

$$J = 0,7 \beta \left(\frac{r_0}{C_s} \right)^{2/3} \quad (2)$$

et elle conduit à une charge de l'anticathode de 19 kW/mm^2 en utilisant une tension d'accélération U_0 de 25 kV, la brillance β à cette tension d'un filament en épingle à cheveux chauffé à 2 700 K (soit $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2 \text{ sr}$ [21]) et un coefficient d'aberration sphérique C_s de l'ordre de 10 cm.

FIG. 2. — Charge thermiquement admissible sur une anticathode en fonction du rayon r_0 de la sonde électronique incidente. (On obtiendra cette charge en W/mm^2 pour un élément donné en multipliant l'ordonnée par la quantité $2 J K h \Delta T$ relative à cet élément.)

Ce résultat numérique est bien supérieur à la valeur imposée par la limite thermique ; il pourrait, en outre, être amélioré en utilisant l'émission thermoionique d'une cathode à pointe [22] à défaut de l'utilisation de l'émission de champ dont l'emploi ne se justifierait [23] que pour obtenir des sondes de plus petit diamètre (et donc un pouvoir séparateur bien meilleur que celui que nous nous sommes fixés).

Pour déterminer la tension la plus appropriée, nous utiliserons, d'une part, la formule de Green et Cos-

lett [24] donnant le nombre de photon $N/4 \pi$ émis par stéradian pour un électron incident soit :

$$\frac{N}{4 \pi} = \frac{\mathcal{N}}{4 \pi} \left(\frac{U_0}{U_K} - 1 \right)^n \quad (3)$$

(avec $n = 1,63$ et $\mathcal{N}$ un coefficient spécifique de l'anticathode et indépendant de U_0 [24]) et, d'autre part, le fait que la puissance reçue par l'anticathode est fixée ($U_0 I = \text{Cte}$). On en déduit que le flux de photons émis sera d'autant plus important que U_0 sera élevée (dans les limites de validité de cette loi et en dépit d'un accroissement du rayonnement continu dont le rôle est négligeable, voir plus loin). Si l'on adopte une tension U_0 de 25 kV, la densité de courant éclairant l'anticathode d'aluminium de $8,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, sur une surface circulaire de rayon $r_0 \simeq 10 \mu\text{m}$, sera alors de l'ordre de $0,18 \text{ A/mm}^2$ (soit sensiblement 10^{18} électrons incidents par seconde et par mm^2).

3.3 DENSITÉ DE PHOTOÉLECTRONS ÉMIS. — 3.3.1 *Densité de photons reçue par l'objet*. — L'éclairement E_x que reçoit l'objet au centre O de la face inférieure de l'anticathode obéit à la relation :

$$E_x = \frac{N n_0}{2} \int_0^{\theta_0} \sin \theta \cdot e^{-\mu h \sec \theta} d\theta \quad (4)$$

dans laquelle $N n_0$ représente le produit de la densité électronique incidente (n_0) par le nombre N de photons émis (4π stéradian par électron incident et θ l'angle que fait le photon incident en O avec la normale à l'anticathode ($\tan \theta_0 = r_0/h$). Cette expression tient compte simultanément du rendement à l'émission, des paramètres géométriques et de l'auto-absorption (l'exponentielle) mais elle a été établie en supposant que l'émission X était localisée sur la face supérieure de l'anticathode. Un calcul plus élaboré faisant intervenir la profondeur d'émission des rayons X , incluerait la fonction $f(x)$ de Castaing et Descamps [16] et donnerait un résultat plus favorable surtout pour des anticathodes très minces.

On obtient numériquement un rendement quantique ($\eta_x = E_x/n_0$) de l'ordre de 7×10^{-4} en portant dans (4) les dimensions géométriques de l'anticathode en aluminium qui ont été déterminées plus haut et la valeur de N ($\simeq 4 \pi \times 10^{-3}$) déduite des expériences de Green et Coslett [24].

3.3.2 *Densité photoélectronique émise par l'objet*. — La section efficace de photoionisation des atomes et des molécules est de la forme [25] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4 \pi} \left[1 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right] \quad (5)$$

α étant l'angle que fait la direction du photon X incident (non polarisé) avec la direction que prend le photoélectron éjecté et β un paramètre d'asymétrie, susceptible de varier entre $+2$ (électrons s) et -1 , qui dépend du moment angulaire de l'électron sur son orbite atomique initiale.

Pour pouvoir évaluer la densité J des photoélectrons éjectés d'un solide, faute de théories et de mesures absolues concernant ce phénomène, nous allons admettre que la section efficace suit aussi la loi (5) (puisque'il s'agit d'exciter des niveaux profonds) mais que le flux des électrons d'ionisation va subir une atténuation (longueur d'atténuation λ_0) pendant son parcours dans l'échantillon avant d'atteindre la surface.

On obtient ainsi, compte tenu de la définition de la section efficace, le résultat suivant :

$$\frac{J}{D} = N_0 \int_0^\infty dz \int_0^{\pi/2} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot 2\pi \sin \theta \cdot \exp\left(-\frac{z \sec \theta}{\lambda_0}\right) d\theta \quad (6)$$

dans lequel N_0 représente le nombre d'atomes par cm^3 , D la densité de photons X incident tombant normalement ($\theta = \alpha$) sur la surface de l'échantillon et $(z \sec \theta / \lambda_0)$ l'atténuation des photoélectrons se propageant à incidence oblique. Or, dans notre montage, les rayons X n'ont pas tous la même direction (puisque'ils sont inclus dans un cône dont le demi-angle au sommet θ_0 est d'autant plus grand que l'échantillon est mince); en toute rigueur, il conviendrait donc de pondérer l'expression (6) par la divergence angulaire des photons incidents (déduite de (4) par exemple) puis de calculer le rapport I/D pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie β .

Par souci de simplification, nous admettrons que cette pondération conduit à une émission photoélectronique sensiblement isotrope dans l'échantillon, hypothèse qui nous permet d'obtenir le rendement quantique suivant :

$$\eta_{pe} = \frac{J}{D} = \frac{\mu \lambda_0}{4} \quad (7)$$

avec $\mu = N\sigma_T$: coefficient d'absorption linéaire des rayons X incidents pour l'objet considéré.

Pour un film d'or éclairé par la radiation AlK_α , l'expression (7) conduit à un rendement quantique

$$\eta_{pe} \simeq 10^{-3}$$

(en prenant $\lambda_0 \simeq 10 \text{ \AA}$ [10] et $\mu = 36 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [26], [27]).

Remarques. — a) L'effet photoélectrique est le principal responsable de l'absorption X aux longueurs d'onde considérées et l'expression (7) traduit le fait que la profondeur utile d'absorption X est limitée à la couche superficielle dont l'épaisseur λ_0 permet l'éjection dans le vide des photoélectrons. La moitié des photoélectrons créés dans cette couche superficielle vont avoir une direction préférentielle qui les conduit vers la surface mais 50 % d'entre eux ayant un trajet oblique par rapport à la normale de l'échantillon vont être atténués avant de pouvoir sortir de l'objet.

b) L'atténuation plus marquée qui affecte les électrons se propageant à incidence oblique est responsable

de la non-isotropie de l'émission photoélectronique dans le vide et explique la décroissance rapide, observée par Fadley et Bergström [28], de la distribution angulaire de l'intensité quand l'angle d'émergence dépasse 70° .

Dans notre cas, l'expression (6) conduit à une répartition de l'intensité $I(\theta)$ dans un plan normal en O à l'échantillon, de la forme :

$$I(\theta) \propto \cos \theta. \quad (8)$$

c) L'hypothèse consistant à admettre que tous les photoélectrons sont émis isotropiquement à la profondeur constante λ_0 de la surface de l'échantillon entraînerait un rendement quantique :

$$\frac{J}{D} = \frac{e_\mu \lambda_0}{2} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \exp - \sec \theta d\theta \quad (9)$$

formellement analogue à l'expression correspondante (4) établie pour les X.

Elle implique une répartition de l'intensité photoélectronique de la forme :

$$I(\theta) \propto \exp - \sec \theta \quad (10)$$

et conduit à un résultat ($\eta_{pe}^i = 0,20 \mu \lambda_0$) très peu différent de celui obtenu précédemment ($\eta_{pe}^i = 0,25 \mu \lambda_0$).

d) Signalons que l'ordre de grandeur de ce rendement quantique n'est pas spécifique de l'or seul mais que la plupart des autres éléments (à l'exception toutefois de Be, B et C) ont des sections efficaces comparables, voire supérieures, à celle que nous avons prise en compte [26], [27].

e) Fadley et Bergström [28] ont expérimentalement mis en évidence des effets de canalisation (diffraction d'électrons lents) qui modulent légèrement la répartition angulaire des électrons émis par le réseau cristallin et ont en outre observé que la forme de cette distribution pour des électrons issus d'impuretés de surface différerait de celle due aux photoélectrons éjectés d'atomes situés à une profondeur comprise entre 15 et 25 Å.

Les calculs que nous venons de développer ne sont valables que pour un milieu continu et notre seul souci, en les faisant, était d'obtenir un rendement quantique de l'effet photoélectrique qui soit réaliste et une répartition radiale qui tienne compte du phénomène le plus marquant : l'atténuation des photoélectrons se propageant à incidence oblique.

f) Enfin, l'amplitude des discontinuités d'absorption et de façon plus précise les travaux expérimentaux de Wuillemier et Krause [12], [13] sur le néon (portant sur la répartition de la section efficace totale de photo-ionisation entre les contributions dues aux processus multiples et celles dues aux différentes sous-couches) montrent que l'on peut trouver une sous-couche dont le coefficient d'absorption partiel soit à peine différent du coefficient d'absorption global μ que nous avons considéré jusqu'ici. Cette constatation sera d'autant

plus exacte que l'énergie de la radiation incidente sera proche de l'énergie du seuil d'absorption considéré : nous verrons par la suite (cf. résolution) que nous devrons effectivement nous placer dans cette situation ($h\nu - E_L = \varphi_0 < 50 \text{ eV}$).

3.3.3 Grandissement direct. — A la lumière des évaluations précédentes, qui tiennent compte simultanément des paramètres géométriques et des mécanismes physiques intervenant dans le double processus émission X, émission photoélectronique, on peut estimer à quelque 10^{-7} le rendement quantique global (électrons incident $\xrightarrow{\eta_x}$ photons X $\xrightarrow{\eta_{pe}}$ photoélectrons) et ainsi affirmer que la valeur obtenue par Ichinokawa et Tochigi [6] ($\eta_x \eta_{pe} = 2 \times 10^{-2}$) est irréaliste.

Pour calculer le grandissement direct que l'on peut obtenir sans diaphragme avec un tel dispositif, il suffit de comparer les $5 \times 10^{11} \text{ e/mm}^2 \text{ s}$ émis par l'objet (et correspondant à $0,18 \text{ A/mm}^2$ admissibles sur une anticathode d'aluminium) à la densité de charges donnant un noircissement unitaire sur la plaque photographique (c'est-à-dire entre $0,5 \text{ e}/\mu\text{m}^2$ pour les plaques de sensibilité moyenne et $0,07 \text{ e}/\mu\text{m}^2$ pour les plaques les plus sensibles) [29]. Pour un temps de pose de 10 s, ce grandissement sera compris entre 3 000 et 8 000 et pourra être porté à 30 000 si on utilise comme détecteur la chaîne complète d'un amplificateur de brillance dont la sensibilité est de l'ordre de $6 \times 10^2 \text{ e/mm}^2$ [30].

3.4 POUVOIR SÉPARATEUR. — **3.4.1 Introduction.** — La résolution de l'appareil projeté sera essentiellement celle de l'objectif électrostatique à immersion qui, comme dans tous les microscopes à émission, accélère les électrons éjectés de l'échantillon. Ce type d'objectif a été étudié en détail par de nombreux auteurs [31], [32], [33] : son pouvoir séparateur sans diaphragme est limité par l'aberration chromatique due à la distribution angulaire de la vitesse initiale des électrons et est de l'ordre de grandeur du rapport $\delta_0 = \varphi_0/E_0$ (φ_0 énergie cinétique initiale des photoélectrons ; E_0 , champ électrique, de l'ordre de 10^5 V/cm , appliqué à l'échantillon).

Cette énergie cinétique peut varier entre 0 et $h\nu$ car elle dépend ($\varphi_0 = h\nu - E_L$) simultanément de la radiation utilisée et de l'énergie de liaison du niveau excité (le pouvoir séparateur suivant une évolution parallèle) ; elle prendra par exemple une valeur proche de 1 300 eV pour les électrons 2s du phosphore éjectés par AlK_α ($\delta_0 \simeq 100 \mu\text{m}$?), alors qu'avec la même radiation l'énergie cinétique des électrons $3s^{1/2}$ du cérium sera de 50 eV ($\delta_0 \simeq 5 \mu\text{m}$) et celle des électrons $3p^{3/2}$ de l'euporium n'atteindra pas 5 eV ($\delta_0 \simeq 0,5 \mu\text{m}$).

Ces trois exemples caractéristiques vont nous permettre d'aborder successivement les trois points suivants :

a) En tenant compte de la distribution particulière de l'intensité émise radialement par l'objet, nous

allons d'abord chercher à préciser le pouvoir séparateur de l'objectif à immersion et à estimer jusqu'à quelle énergie cinétique ce pouvoir séparateur sera inférieur au micron ;

b) Nous calculerons ensuite l'influence des diaphragmes en appréciant le gain en résolution qu'ils introduisent et la diminution concomittente en intensité qu'ils entraînent ;

c) Enfin, sur l'exemple du phosphore, il est clair que la solution ne réside pas toujours dans un choix des diaphragmes mais dans la substitution de l'anticathode d'aluminium par une autre anticathode : M_0M_ζ communique aux électrons $2s^{1/2}$ de P une énergie cinétique de 3 eV et ZrM_ζ une énergie cinétique de 15 eV aux électrons $2p^{1/2}$.

Nous apprécierons les possibilités qu'offrent de telles substitutions et leurs influences sur les rendements quantiques et les grandissements.

3.4.2 Pouvoir séparateur sans diaphragme. — Si l'on assimile l'objectif à immersion à 2 électrodes parallèles entre elles distantes de « z_1 » entre lesquelles règnent un champ uniforme E_0 , on peut observer l'image virtuelle d'un objet ponctuel situé en C sur la cathode, soit dans le plan image π_0 symétrique de l'anode par rapport à l'objet, soit dans le plan π_1 décalé par rapport au précédent de la quantité $2(z_1 \varphi_0/E)^{1/2}$ (voir encart dans la figure 3).

En suivant Fert [32], on peut évaluer, dans ces 2 plans, l'ordonnée ρ de la trace relative à un électron émis avec une énergie cinétique initiale φ_0 et faisant un angle initial θ_0 avec l'axe de révolution ; on obtient :

$$(\pi_0) \quad \rho_0 = \frac{\varphi_0}{E_0} \sin 2\theta_0 \quad (11)$$

$$(\pi_1) \quad \rho_1 = \frac{2\varphi_0}{E_0} \sin \theta_0 (1 - \cos \theta_0) \quad (12)$$

L'éclairement de l'image photoélectronique dans chacun de ces deux plans sera obtenue en combinant successivement (11) et (12) avec la répartition de l'intensité $I(\theta)$ évaluée en 3.3.2 (soit les relations (8) ou (10)).

On observera sur la figure 3 que la résolution est assez sensible au choix de la distribution adoptée puisqu'elle varie approximativement de δ_0 à $2\delta_0$ dans le plan π_1 quand on passe d'une évolution radiale en $\exp(-\sec \theta)$ à une évolution en $\cos \theta$. En retenant l'hypothèse la plus défavorable, le pouvoir séparateur de $1 \mu\text{m}$ ne pourra être atteint que pour des photoélectrons dont l'énergie cinétique sera inférieure à 5 eV.

3.4.3 Pouvoir séparateur en présence de diaphragme. — On constate sur la double abscisse de la figure 3 — ou sur l'expression correspondante (12) — que l'on peut nettement améliorer le pouvoir séparateur en diaphragmant les faisceaux électroniques de telle manière que l'image ne soit formée qu'à partir des électrons dont l'angle d'émission est compris entre 0

charge admissible plus faible sur l'anticathode (et qui peut être améliorée par un court-circuit thermique) et une émission X probablement moins intense que la radiation AlK_{α} . Cette estimation trouve une confirmation dans les travaux de Green et Coslett [24] qui observent que l'émission M_{α} de l'or suit une évolution parallèle à l'émission K_{α} de l'aluminium et surtout dans les expériences de Krause [11] qui obtient un rendement quantique global $\eta_x \eta_{pe}$ de 2,5 (Mo) à 6 (Zr) fois supérieur à l'aide des radiations M_{γ} qu'avec MgK_{α} .

3.5 REMARQUES DIVERSES — 3.5.1 Concernant le tableau III. — Il convient d'abord de signaler que, pour simplifier la présentation du tableau III, nous n'avons associé, à chacun des 64 éléments pouvant être étudiés, qu'une sous-couche électronique et la radiation excitatrice correspondante. En réalité, plusieurs d'entre eux (une trentaine) possèdent au moins une autre sous-couche susceptible d'émettre des photoélectrons ayant une énergie cinétique initiale inférieure à 40 eV sous l'action d'une des radiations du tableau II ; on peut citer, à titre d'exemple, les cinq éléments déjà mentionnés avec AlK_{α} (Eu, Se, Pm, Er, Tm) au paragraphe 3.4.4.

— Par contre, l'énergie de liaison des sous-couches de 2 (ou plusieurs) éléments peuvent être égales ; cette situation se présente, en particulier, dans le sélénium et le tellure [$E_L(Se\ 3p^{1/2}) = E_L(Te4s)$] qui donnent donc tous les deux avec NbM_{γ} des électrons ayant une énergie cinétique initiale de 3 eV. Ce phénomène est gênant car il risque de provoquer des confusions sur la nature des éléments qui constituent la préparation ; comme, en outre, la fréquence de telles coïncidences est accrue par le mécanisme de glissement (un état d'oxydation du cuivre peut conférer par exemple un décalage de 2 eV aux électrons 3s de ce métal et faire ainsi correspondre leur énergie cinétique avec celle des électrons 5s de l'or), il faut adopter une démarche susceptible de lever les ambiguïtés possibles ; pour éviter de telles erreurs d'interprétation, il suffit de procéder à l'identification des éléments de la préparation avant la formation de son image filtrée. Cette microanalyse superficielle sera aisément effectuée en faisant fonctionner le microscope photoélectronique en spectroscopie photoélectronique (voir § 3.5.5 versatilité de l'instrument) et en examinant le spectre complet des photoélectrons émis par l'échantillon avec, si nécessaire, une anticathode en aluminium car la limitation imposée sur l'énergie cinétique ($\phi_0 \leq 40$ eV) est sans objet dans ce mode de fonctionnement (on notera l'analogie de cette démarche avec celle suivie en spectroscopie optique à émission).

A l'issue de cet examen, les coïncidences possibles pourront être dénombrées, facilitant ainsi le choix de la sous-couche excitée (et donc de l'anticathode à utiliser) : En reprenant l'exemple cité plus haut, on mettra en évidence la répartition spatiale du sélénium (et de ses divers états d'oxydation) en utilisant la radiation AlK_{α} si l'échantillon contient à la fois du

sélénium et du tellure, alors que l'on pourra adopter indifféremment l'aluminium ou le niobium comme anticathode si le tellure est absent de la préparation.

3.5.2 Concernant l'objet. — La partie utile de l'échantillon est limitée à la couche superficielle inférieure ayant une épaisseur comprise entre 10 Å et 40 Å : or, la radiation X doit traverser tout l'objet avant d'atteindre cette zone utile, on limitera l'auto-absorption X inutile dans l'échantillon en prenant des objets aussi minces que possible ($e \simeq 100$ Å par exemple).

3.5.3 Concernant les radiations X parasites. — Les radiations X parasites (fond continu, raies satellites) créent aussi des photoélectrons. Pour que ceux-ci perturbent l'image finale, il faut d'une part que leur densité soit comparable à celle des photoélectrons « utiles » et d'autre part qu'ils aient une énergie cinétique ϕ_0 (compte tenu de l'action de l'analyseur de vitesse) égale à celle de ces mêmes électrons utiles, donc que la relation :

$$h\nu_p - E'_L(y) = h\nu - E_L(a) \quad (13)$$

soit satisfaite ($E_L(a)$ et $E'_L(y)$ étant respectivement l'énergie de liaison des photoélectrons utiles et nuisibles issus des éléments a et y , $h\nu$ et $h\nu_p$, l'énergie des photons excitateurs correspondants).

Certaines radiations du spectre continu obéiront à l'égalité (13) et provoqueront une diminution du contraste de l'image finale mais l'amplitude de cet effet (égale en première approximation au rapport entre l'intensité de ces radiations parasites particulières et celle de la radiation caractéristique utilisée) sera certainement faible et pourra être encore atténuée en agissant sur le réglage du contraste de l'amplificateur de brillance.

Par contre, l'existence des raies satellites risque de provoquer une confusion entre éléments car une raie satellite ($h\nu_p$) peut exciter les électrons d'un élément « y » avec une intensité suffisante pour que l'image caractéristique obtenue soit attribuée à l'élément « a » excité par la radiation principale $h\nu$. Comme dans le cas d'une confusion possible entre les éléments excités par la même radiation caractéristique (3.5.1), on lèvera l'ambiguïté en effectuant au préalable la microanalyse de l'échantillon avant de choisir la radiation la plus propice à la formation des images spécifiques de l'élément « a » ou de l'élément « y » (s'ils coexistent).

3.5.4 Sur le contraste. — Dans la mesure où les sections efficaces différentielles de photoionisation sont assez mal connues dans les solides, il serait vain de supputer sur la nature du contraste que l'on doit obtenir avec le microscope photoélectronique ; les effets cristallins observés par Fadley et Bergström [28], nous incitent à penser que ce contraste serait de même nature que celui que l'on obtiendrait à l'aide d'un microscope à électrons lents.

3.5.5 Concernant la versatilité de l'appareil. — L'appareil dont le schéma de principe a été indiqué

sur la figure 1 peut avoir d'autres fonctions que celles pour lesquelles il a été initialement prévu :

a) Microscope à émission thermoélectronique.

La température à laquelle peut être portée l'anticathode est suffisante pour provoquer une émission thermoionique de l'échantillon et l'image électronique correspondante sera obtenue en réglant l'analyse en énergie sur les électrons ayant une vitesse initiale très faible ($\varphi_0 \leq 1$ eV).

b) Dans le spectre des électrons émis, certains auront été excités par effet Auger ; il est toutefois peu probable que la densité électronique correspondante soit suffisante pour obtenir une image de qualité satisfaisante.

c) Microscope à émission électronique secondaire.

En supprimant l'anticathode et en utilisant un échantillon ayant une épaisseur judicieusement choisie, il sera possible d'obtenir, suivant le procédé mis au point par Behne [34] des micrographies formées à l'aide d'électrons secondaires.

d) Enfin l'appareil a toutes les propriétés d'un microscope électronique équipé d'un analyseur de vitesse et fonctionnant en transmission [1].

Mais, plus que le fait de pouvoir fournir aussi des images filtrées en microscopie conventionnelle (car il n'est pas spécialement conçu à cet effet), un des attraits essentiels qu'il emprunte à cet instrument, c'est l'aptitude de passer, par simple modification des réglages, d'un fonctionnement en microscope en fonctionnement en spectrographe. Cette possibilité de se transformer simplement en spectroscopie à photoélectrons lui confère des propriétés de microanalyse locale beaucoup plus fines — quelques microns carrés — que celles des appareils commerciaux actuellement existants — quelques mm^2 — (étant entendu que si les problèmes d'intensité sont résolus en fonctionnement en microscope, ils le seront, *a fortiori*, en fonctionnement en analyseur de spectres).

3.5.6 *Améliorations prévisibles.* — Nous ne pensons pas qu'il soit possible d'améliorer le grandissement et la résolution en persévérant dans l'emploi de radiations X caractéristiques et les progrès dans ce domaine sont liés à l'emploi de sources X non conventionnelles susceptibles de délivrer une densité de photons monochromatiques sur l'objet supérieure à 10^{14} P/ mm^2 .

L'utilisation de telles sources est encore problématique, par contre la mise en œuvre de nouvelles radiations caractéristiques émettant dans la gamme 200-500 eV, à défaut d'améliorer la résolution, permettrait d'étendre la liste des éléments susceptibles d'être observés. Les radiations qui émettent actuellement dans cet intervalle d'énergie (CK-OK) rendent possible la microanalyse des éléments mais leur définition en énergie est trop mauvaise ($\Delta E > 1,5$ eV) pour qu'elles permettent la mise en évidence du glissement chimique. Toutefois, il ne fait pas de doute, en observant que ce n'est que très récemment que l'on a songé à utiliser les radiations du type M_γ que, à l'instigation de

Krause, d'autres radiations caractéristiques bien définies puissent être utilisées en spectroscopie des photoélectrons et en microscopie photoélectronique.

3.5.7 *Microscope photoélectronique à balayage.* —

On peut enfin imaginer une version du microscope photoélectronique qui se présenterait comme un compromis entre le microscope à balayage et le projet que nous venons de présenter : une sonde électronique de petit diamètre balaierait la partie supérieure de l'anticathode en synchronisme avec la détection des photoélectrons émis par l'objet (placé sous celle-ci), un écran de télévision restituant l'image photoélectronique finale.

Le pouvoir séparateur serait alors indépendant, dans ce mode de fonctionnement, de l'énergie cinétique initiale des photoélectrons émis ; de ce point de vue, l'avantage essentiel que l'on en retirerait serait l'aptitude potentielle à étudier tous les éléments avec une seule anticathode (aluminium ou magnésium).

La résolution serait donnée par les dimensions de la zone éclairée au niveau de l'objet par les rayons X créés par une sonde électronique de diamètre donné. Si l'on estime grossièrement que l'ordre de grandeur de cette zone est de un micron carré, pour une épaisseur d'anticathode de 1μ (ce qui correspond sensiblement à l'épaisseur critique de production des rayons X) et pour une sonde électronique de $0,25 \mu\text{m}$ de rayon (r_0), l'intensité thermiquement admissible sur cette anticathode (en aluminium) sera de $3 \mu\text{A}$ (voir formule (1) avec $r_1 = 10 \text{ mm}$ et $U_0 = 25 \text{ kV}$) et ce sera la limite électronique ($0,05 \mu\text{A}$, formule (2)) qui fixera désormais l'intensité du faisceau incident.

Pour évaluer le nombre de photoélectrons n susceptibles d'être émis par un point de l'objet, il suffit, à partir de cette valeur de l'intensité, de tenir compte d'une part du rendement quantique $\eta_x \eta_{pe}$ (électrons incidents $\rightarrow$ photoélectrons) qui a été estimé au paragraphe 3.3 et d'autre part du temps maximum t_m de balayage de l'objet dans un microscope commercial ($t_m = 1\,000 \text{ s}$ avec 1 000 points par ligne et 1 000 lignes [35]) et on obtient $n = 150$ photoélectrons (en 10^{-3} s).

Les estimations ci-dessus ne sont données qu'à titre indicatif car il conviendrait d'effectuer des calculs plus rigoureux à propos de la résolution (afin d'optimiser les paramètres géométriques concernant l'épaisseur de l'anticathode et le diamètre de la sonde) et il faudrait adopter un autre dispositif d'analyse en énergie mais nous pensons que, compte tenu de son intérêt et de ses performances (définition de l'image : $1\,000 \times 1\,000$, possibilité d'étudier la plupart des éléments sans changement d'anticathode), un tel projet mérite l'examen plus approfondi que nous envisageons de faire.

4. **Conclusion.** — Nous venons de décrire le principe d'un microscope photoélectronique de conception originale puisqu'il est susceptible de fournir une image caractéristique de la liaison chimique des éléments qui constituent la surface de la préparation observée.

La crédibilité d'un tel instrument pouvait paraître sujette à caution à cause de la faible densité des photoélectrons émis et de la mauvaise résolution de l'objectif électrostatique à immersion qui les accélère. Nous avons pu néanmoins établir que, par l'emploi de différentes radiations (du type ZrM_{α}), il serait possible de localiser spatialement la nature et l'état d'oxydation de plus de soixante éléments avec une résolution en énergie de l'ordre de 1,5 eV, un pouvoir séparateur inférieur au micron et un grandissement direct compris entre 10^3 et 10^4 .

Si ces deux dernières performances sont comparables à celles de la plupart des instruments de microanalyse existant actuellement, le caractère spécifique de son principe (utilisation du phénomène de glissement chimique pour l'étude des états de surface) et la versatilité de sa conception (aptitude à fonctionner en

microscope thermoionique et surtout en spectroscopie photoélectronique ponctuel) nous ont incité à entreprendre sa réalisation.

Les expériences préliminaires que nous avons effectuées avec C. Menu [36] et dont les résultats confirment les estimations effectuées au cours de cet article, nous permettent d'envisager avec optimisme la concrétisation de ce projet.

Remerciements. — L'auteur tient à exprimer sa gratitude au Professeur Castaing pour les conseils éclairés que celui-ci lui a prodigués et pour l'intérêt qu'il a bien voulu manifester à ce projet.

Il remercie aussi vivement F. Wuillemier pour les informations qu'il lui a communiquées concernant les performances des radiations du type M_{α} et pour les tirés à part d'articles avant publication.

Bibliographie

- (*) ERA n° 376.
- [1] CASTAING, R., *Méthodes et techniques nouvelles d'observation en métallurgie physique*. Société française de Microscopie Electronique. (Jouffey Editeur), 1972, 295.
 - [2] PHILIBERT, J. et TEXIER, R., *Méthodes et techniques nouvelles d'observation en métallurgie physique*, 1972, 419.
 - [3] SLODZIAN, G., *Méthodes et techniques nouvelles d'observation en métallurgie physique*, 1972, 385.
 - [4] MAC DONALD et WALDROP, *Appl. Phys. Lett.* **9** (1971) 315.
 - [5] MARTON, L., *U. S. Patent* **2** (1948) 440-640.
MARTON, L., *Electron Probe Microanalysis* (Electronics and electron physics supp) 6.1. (1969).
 - [6] ICHINOKAWA, T. et TOCHIGI, H., Septième Congrès International de Microscopie électronique (Grenoble 1970) 117.
 - [7] SIEGBAHN et coll., *Nova Acta Regia Societatis Scientianium Upsalienses* **20** (1967) Série IV.
 - [8] *Electron Spectroscopy*, Congrès d'Asilomar, North Holland (Shirley Editeur) (1972).
 - [9] HERCULES, D. M., *Analytical Chemistry* **42** (1970) 20.
 - [10] KLASSON, N. M., HEDMAN, J., BERNDISSON, A., NILSSON, R. et NORDLING, C., *Phys. Scripta* **5** (1972) 93.
 - [11] KRAUSE, M. O., *Chem. Phys. Lett.* **10** (1971) 65.
KRAUSE, M. O., *Advances in X-Ray Analysis* **16** (1973) à paraître.
 - [12] WUILLEMIER, F., *Advances in X-Ray Analysis* **16** (1973) à paraître.
 - [13] WUILLEMIER, F. et KRAUSE, M. O., *Electron Spectroscopy* (déjà cité) (1972) 266.
 - [14] COOKE, B. A. et STEWARDSON, E. A., *J. Appl. Phys.* **15** (1964) 1315.
 - [15] MATSUKAWA, T., MURATA, K., SHIMIZU, R., *Phys. Stat. Sol. B* **55** (1973) 371.
 - [16] CASTAING, R. et DESCAMPS, J., *J. Physique et le Radium* **16** (1955) 304.
 - [17] CASTAING, R., Thèse Paris (1952).
 - [18] SMITHELLS, C. J., *Metals Reference Book* (1967) III, 685.
 - [19] GUINIER, A., *Théorie et Technique de la radiocristallographie* (Dunod Editeur) 1964, 59.
 - [20] LANGMUIR, D. B., *Proceeding IER* **25** (1937) 977.
 - [21] MULVEY, T., *Focusing of charged particles*, Academic Press (Septier Editeur), 1967, 1-469.
 - [22] HAWKES, P. W., *Electron Optics and Electron Microscopy* (Taylor et Francis), 1972.
 - [23] VENEKLASSEN, L. H., *Optik* **36** (1972) 410.
 - [24] GREEN, M. et COSLETT, V. E., *J. Appl. Phys.* **1** (1968) 429.
 - [25] GRIMM, F. A., *Electron Spectroscopy*, Congrès d'Asilomar (Shirley Editeur), 1972, 199.
 - [26] HUBELL, L., *Atomic Data* **3** (1971) 241.
 - [27] VEIGELE, W. M. J., *X Ray Cross section Compilation*, KAMAN Science Corp. Report n° 24133 F Defense Nuclear Agency (1971).
 - [28] FADLEY, C. S. et BERGSTROM, S. A. L., *Electron Spectroscopy* (déjà cité), 1972, 233.
 - [29] VALENTINE, R. C., *Advances in optical and electron microscopy* **1** (1966) 180.
 - [30] GENTY, B., *Méthodes et Techniques nouvelles et observation en métallurgie physique* (déjà cité) 1972, 23.
 - [31] SEPTIER, A., *J. Physique et le Radium* **15** (1954) 573.
 - [32] FERT, C., *Traité de Microscopie Electronique* (Magnan Editeur) 1961, 297.
 - [33] UCHIKAWA et MARUSE, S., *J. of Electron Microscopy* **19** (1970) 12.
 - [34] BEHNE, C., *Annalen der Phys.* **26** (1936) 385.
 - [35] BOOKER, C. R., *Modern diffraction and imaging techniques in material science*. (Edite par Amelinckx et al. North Holland), 1970, 553.
 - [36] CAZAUX, J. et MENU, C., à paraître.