

Table 3. *Maximum percentage variation in $I(\theta_1)/I(\theta_2)$ for a 5% variation of r_g/r in the range $0.4 < r_g/r < 0.5$ calculated for different sets of μr , $\theta_1 - \theta_2$ and kinds of rod materials*

$\theta_1 - \theta_2$	Common glass		Lindemann glass		Hair	
	$22\frac{1}{2}^\circ$	45°	$22\frac{1}{2}^\circ$	45°	$22\frac{1}{2}^\circ$	45°
$\mu r = 0.1$	1	2	1	1	1	1
$\mu r = 1$	1	2	1	1	1	1
$\mu r = 2$	1	2	2	3	4	4
$\mu r = 4$	1	2	4	5	6	8
$\mu r = 6$	1	2	1	1	1	1

By substitution of a glass rod, say, for a hair the intensities are decreased if equal times of exposure are applied. For μr values less than 4 the intensities are decreased 40–50% at small θ values ($\theta = 7\frac{1}{2}^\circ$) and about 10% at large θ values ($\theta = 90^\circ$).

The intensities in question are, however, usually within such a range that the intensity ratios are estimated with almost the same accuracy for the two rod materials.

The tables of absorption factors have been used in an investigation of the quantitative determination of quartz in clay materials (Jensen, 1951, p. 65). The quartz content was determined by mixing the sample with a known amount of magnesium oxide and comparing the intensity ratio $I(\theta_1)/I(\theta_2)$ with similar ratios obtained from standard quartz–magnesium oxide mixtures (the internal standard principle). Variations in mineralogical composition of the samples in question caused deviation in μr up to 0.5 from those

of the standard mixtures. A deviation of that magnitude required, according to Table 1, in some cases a correction amounting to 5% of the result. The analytical error of the quartz content after correction for absorption was 4–5%. Thus the correction has increased the analytical accuracy considerably.

As a last example on application of the tables an investigation of the relative intensities of hexametylenetetramine may be mentioned. The powder was mounted on a glass rod and the relative intensities were estimated by the multiple-film method and corrected according to Table 1. The resulting relative F values, multiplied by a suitable factor, turned out to lie between the absolute F values determined by Brill, Grimm, Hermann & Peters (1939) (single crystal measurements) and those determined by Wyckoff & Corey (1934) (measurements on single crystal and on powder).

The authors wish to thank Prof. A. Tovborg Jensen for advice and many helpful discussions during the course of this work.

References

- BRADLEY, A. J. (1935). *Proc. Phys. Soc.* **47**, 879.
 BRILL, R., GRIMM, H. G., HERMANN, C. & PETERS, C. (1939). *Ann. Phys., Lpz.* **34**, 393.
 CLAASSEN, A. (1930). *Phil. Mag.* **9**, 57.
 JENSEN, E. (1951). *Yearbook*. Copenhagen: Royal Veterinary Agricultural College.
 WYCKOFF, R. W. G. & COREY, R. B. (1934). *Z. Krysstallogr.* **89**, 462.

Acta Cryst. (1952). **5**, 348

Remarques sur la Technique d'Observation des Spectres K de l'Aluminium*

PAR Y. CAUCHOIS

Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 11 rue Pierre-Curie, Paris 5^e, France

(Reçu le 27 septembre 1951)

An account is given of improvements to a previously described vacuum bent-crystal spectrograph for soft X-rays. The special features necessary for studying aluminium K spectra are the use of crystals of mica or of gypsum (free from aluminium), and the replacement of the usual aluminium window either by thin lithium foils (down to 0.01 mm. thick) or by butterfly wings. Beryllium foils at present available are still too thick for use as windows, except for studying aluminium-rich samples.

Le spectre K de l'aluminium métallique a déjà été étudié par divers expérimentateurs: cela s'explique par le bon comportement de ce métal comme anti-cathode et la bonne position du spectre dans l'échelle des longueurs d'onde (vers 8 Å), pour la spectroscopie cristalline, sous une dispersion en énergie suffisamment élevée. Mais les alliages d'aluminium offrent un

domaine d'étude encore à peine exploré. L'état chimique ou d'alliage peut influencer fortement la bande de conductibilité $K\beta$, et même les émissions $K\alpha$. Il est donc utile de disposer d'une technique expérimentale adaptée spécialement à l'analyse du spectre K de l'aluminium, pur, en composé ou en alliages, et de bien préciser les conditions d'expérience, ce qui n'a pas toujours été le cas dans la littérature sur ce sujet.

* Ce travail a été brièvement exposé au Congrès de Madison, Octobre 1950 et rédigé dès Juillet 1950.

Pour la bande $K\beta$, la discontinuité et toute la partie

du spectre d'émission ou d'absorption située du côté des grandes fréquences par rapport à celle-ci, il faut renoncer à séparer le tube à rayons X du spectrographe proprement dit par une fenêtre en aluminium mince,* ce qui est le procédé ordinaire dans ce domaine de longueur d'onde. En effet, l'absorption sélective de cette feuille peut perturber très fortement le spectre recherché. Il faut aussi se méfier des absorptions propres du brome (Br *L* premier ordre) et de l'argent (Ag *L* second ordre), de l'émulsion photographique; ainsi que de la présence d'aluminium dans le cristal analyseur. Nos micras montrent toujours la discontinuité *K* du fer, plus ou moins intense suivant les échantillons, lorsque nous les utilisons par transmission. On doit craindre que l'aluminium, présent en grande proportion dans tous les micras, ne puisse se manifester dans les spectres obtenus par réflexion, malgré la faible pénétration des rayonnements de grandes longueurs d'onde. On peut aussi s'attendre à un changement du pouvoir réflecteur et à une variation anormale de l'indice de réfraction, au voisinage de l'absorption *K* de l'aluminium sous l'état dans lequel il est présent dans le mica.

Je dispose, pour l'étude de l'aluminium *K*, d'un spectrographe à focalisation travaillant sous vide que j'ai déjà décrit (Cauchois, 1945), mais qui a subi quelques modifications:

Le plus petit angle de Bragg que l'on puisse atteindre est passé de 40° à 10°, par suite d'une retouche convenable de l'échancrure du plateau à travers lequel passe le corps du tube.

Le porte-plaque peut être maintenant placé soit tangentiellement au cylindre de focalisation, soit normalement à la direction moyenne du rayonnement, grâce à un support mobile orientable; cet arrangement convient mieux à la focalisation pour les petits angles de Bragg, mais il diminue la dispersion et la zone de 'mise au point'.

Pour travailler exclusivement par réflexion, les cristaux sont maintenus entre deux lentilles cylindriques d'acier inoxydable, la pièce convexe étant percée d'une fenêtre pour le passage du rayonnement, tandis que la contre-pièce concave n'est pas évidée. La surface libre du cristal, mieux soutenue que dans les supports évidés pour la transmission, réalise plus exactement une portion de cylindre. On évite l'éventualité de spectres parasites en prenant soin de ne pas orienter un axe de zone important suivant une génératrice du cylindre. (Au contraire, cette précaution est indispensable pour pouvoir employer la lame cristalline par transmission.) On obtient aussi une meilleure intensité. Les porte-cristaux sont amincis à la hauteur de la fenêtre, afin d'être utilisables sous faible incidence de Bragg.

De nouvelles cathodes ont été construites pour réaliser des foyers linéaires homogènes de longueur

variable jusqu'à 25 mm. (diamètre de l'anticathode), afin de permettre la photométrie d'une zone spectrale aussi étendue que possible.* L'amélioration est bien visible d'après les courbes des Figs. 2 et 3, respectivement, relatives au spectre d'absorption de l'aluminium, dans la deuxième partie de ce mémoire (Cauchois, 1952). La pièce de concentration et le filament sont faits de métaux divers que l'on peut choisir suivant le problème à l'étude. Pour l'aluminium *K*, nous pouvons employer un filament de tungstène.

Nous disposons maintenant d'un générateur de tension constante bien adapté à la spectroscopie des rayons mous, avec lequel les conditions d'excitation sont stables, précises, fidèles et reproductibles.† Il permet de couvrir, sous une puissance de 1 kW., une gamme de tensions entre 250 et 20.000 V. L'ondulation ne dépasse pas 1‰. Il comporte un circuit auxiliaire pour tension de polarisation positive ou négative. Il est alimenté par un régulateur de tension (Réguvolt 'véritable Alter'), branché sur le secteur, qui stabilise l'alimentation à ±1% près. Finalement, le débit a été stabilisé par réaction sur le chauffage du filament, à l'aide d'un dispositif électronique. Les émissions parasites peuvent souvent être évitées par un choix convenable de la tension de travail.

La qualité des spectres est grandement améliorée par une émulsion photographique qui réponde 'sélectivement' au rayonnement X mou. J'ai tout d'abord employé des émulsions nucléaires Kodak ou Ilford (type Q); mais après une étude systématique d'un grand nombre d'émulsions diverses, j'ai choisi, pour le domaine de 2 à 20 Å, l'émulsion Kodak 1357. Peu sensible à la lumière et aux rayons X durs, elle convient très bien pour l'aluminium *K*.

Mes recherches sur l'aluminium ont été faites jusqu'ici avec des cristaux de mica en second ordre et de gypse en premier ordre. Le gypse présente de grands avantages et malheureusement un inconvénient: il se déshydrate sous vide, parfois très rapidement en présence de substances déshydratantes; l'altération superficielle inhomogène introduit dans le spectre des irrégularités d'intensité très gênantes, avant même que le pouvoir réflecteur devienne, dans l'ensemble, trop faible. On peut aussi employer le quartz. Avec le mica (second ordre) la dispersion sur plaque tangente au cylindre de focalisation est de 4,5 eV. mm.⁻¹; on risque d'être gêné par les émissions de premier ordre qui se superposent au spectre, mais on peut les affaiblir par filtration. Pour éviter l'altération éventuelle du spectre par l'absorption propre de l'aluminium présent dans le mica, tous nos spectres sont étudiés aussi à l'aide de gypses en premier ordre; dans ce cas la plaque est généralement placée normalement à la direction moyenne du faisceau; la dispersion tombe ainsi à 18 eV. mm.⁻¹; mais le pouvoir de

* Ces cathodes ont été étudiées par M. Poitevin et construites par la Sté Tubix.

† Le générateur a été construit pour nous par la Maison Chenaille.

* On emploie souvent des feuilles d'épaisseur inférieure au micron, obtenues par battage

résolution reste bon: les doublets $K\alpha$ de l'aluminium ou du silicium dont les composantes sont séparées de 0,0024 Å, sont résolus.

Il y a intérêt à choisir une tension d'excitation aussi basse que possible pour limiter le nombre des émissions parasites possibles et pour supprimer le rayonnement susceptible de se réfléchir par exemple en second ordre sur le premier ordre étudié, afin d'améliorer le contraste. En pratique, cela n'est pas toujours réalisable. Ainsi, pour les alliages d'aluminium dans un métal lourd, nous avons obtenu de meilleurs résultats à 6000 ou 8000 V. qu'à 2000 ou 3000 V. Il arrive même que les émissions d'alliages dilués ne soient pas observables à basse tension.

En ce qui concerne la fenêtre du tube:

Il faut réaliser une feuille mince homogène opaque à la lumière, aussi transparente que possible au rayonnement K de l'aluminium et exempte d'aluminium. Le Tableau I montre les affaiblissements respectifs à attendre pour les métaux auxquels on peut penser, par comparaison avec l'aluminium. Il est clair que

Tableau I: Région spectrale au voisinage de $Al K\beta$

Affaiblissement du rayonnement incident par l'aluminium pour les longueurs d'onde (1) légèrement supérieures et (2) légèrement inférieures, à la discontinuité de l'aluminium:

Épaisseur (μ)	Affaiblissement (%)	
	(1)	(2)
10	53	100
5	32	100
2	14	86
1	7	62
0,5	4	39

Épaisseurs équivalentes à 1μ d'aluminium pour l'absorption dans la région de $Al K\beta$:

C	0,6 μ
Be	2,4 μ
Li	20 μ

Affaiblissement par 25μ de Be: environ 55%

Affaiblissement par 10μ de Li: environ 4%

l'on réalise difficilement des épaisseurs assez faibles pour que la transparence soit comparable à celle de l'aluminium lui-même, du côté des petites fréquences par rapport à sa discontinuité.

Je n'ai pas réussi jusqu'à présent à me procurer des feuilles de béryllium assez minces, avec du métal assez pur* pour être efficacement utilisées pour l'étude d'émissions faibles, celles d'alliages dilués, par exemple. Cependant une petite lame de 25μ † d'épaisseur m'a permis quelques expériences de contrôle dans le cas de l'émission de l'aluminium pur et de l'absorption propre du mica, en travaillant au voisinage de la tension d'excitation. Quoiqu'elle ne réduise que d'environ 55% l'intensité de la bande $K\beta$ de l'aluminium, elle ne convient pas pour observer celle-ci en prove-

* Le béryllium contient souvent de l'aluminium et de plus, des traces de métaux lourds introduites pour en faciliter l'usinage.

† Cette petite lame m'a été donnée par Mesrs Parratt et Jossem à qui j'adresse mes remerciements.

nance d'alliages comme Cu_3Al ; dans ce cas, en effet, on doit exciter une épaisseur suffisante d'alliage, c'est-à-dire un nombre d'atomes d'aluminium suffisant. Mais alors on provoque aussi l'émission de rayonnement beaucoup plus pénétrant que $Al K\beta$; il ne s'affaiblit à peu près pas dans la fenêtre et le contraste de l'émission $Al K\beta$ sur le cliché devient très mauvais. Le problème de la fenêtre est plus compliqué encore si l'on doit maintenir l'étanchéité du tube par rapport au spectrographe. J'ai supprimé cette difficulté en assurant un vide élevé: 10^{-5} mm. de mercure, dans l'ensemble de l'enceinte spectrographique; le pompage est cependant plus rapide et la pression limite plus faible dans le tube (probablement 10^{-6} mm.), même lorsque la fenêtre 'fuit' légèrement. Il est nécessaire d'éviter la formation de films d'impuretés à la surface de l'anticathode.

Dans les conditions actuelles de travail, j'ai pu faire usage de trois sortes de fenêtres pour l'étude de l'aluminium; des feuilles de 0,5 à 1μ d'aluminium, pour l'analyse des émissions de grande longueur d'onde et pour l'obtention du spectre d'absorption; des lamelles de lithium métallique écrasées jusqu'à environ 0,01 mm. d'épaisseur; des lambeaux d'ailes de papillon opaques à la lumière; dans ce cas, il faut étudier d'avance l'échantillon pour veiller à ce que sa composition, variable d'un échantillon à l'autre, n'entraîne pas d'apparences gênantes pour le spectre à observer. L'aile de papillon est formée de nervures très rigides (plus absorbantes) qui soutiennent une pellicule très ténue dont la densité superficielle peut descendre à quelques dixièmes de milligramme par $cm.^2$; l'ensemble résiste parfaitement au bombardement électronique, comme nous l'avons contrôlé sous des faisceaux d'électrons jusqu'à 200 kV.; ainsi, la fenêtre d'aile de papillon résiste bien au bombardement par les électrons réfléchis ou émis par l'anticathode. Je préfère cependant employer le lithium qui constitue un milieu plus défini. En fait, on emploie une pellicule de lithium plus ou moins oxydée en surface; quelles que soient les précautions prises pendant la préparation et la manipulation de la lame, il est impossible d'éviter complètement cette oxydation; il faut changer très fréquemment la lame qui s'altère au moment des rentrées d'air dans l'appareil pour les changements d'anticathode ou de film. Un autre inconvénient vient de la difficulté de réaliser des feuilles homogènes sans perforations. Cependant, si je pouvais disposer d'un petit outillage parfaitement adapté, tel qu'un laminoir travaillant à l'abri de l'air, la préparation de très bonnes feuilles de lithium deviendrait facile.

A l'aide du montage ainsi modifié, j'ai analysé le spectre K d'absorption dans le métal, l'oxyde et le mica; j'ai passé ensuite à des alliages divers, entre autres Cu_3Al .

Bibliographie

- CAUCHOIS, Y. (1945). *J. Phys. Radium* (8), 6, 89.
CAUCHOIS, Y. (1952). *Acta Cryst.* 5, 351.