

# Les méthodes de quantification. Application à des microvolumes homogènes ou stratifiés

Jean-Louis POUCHOU  
O.N.E.R.A.

Département des Matériaux Métalliques et Procédés  
Unité de Recherche "Microanalyses, Analyses Chimiques et Cristallographie"

## 1ère partie: analyse de volumes homogènes

- Rappel des principes de base (R. Castaing)
- Concentrations apparentes et concentrations vraies
- Effets de numéro atomique, d'absorption, de fluorescence (modèle ZAF)
- Modèles de  $\phi(\rho z)$
- Principe du calcul itératif de quantification
- Conditions d'application (homogénéité, conduction, état de surface, liaisons)

## 2ème partie: analyse de volumes stratifiés

- Profondeur analysée, sensibilité à la surface
- Extension de l'approche  $\phi(\rho z)$ . Limites de validité.
- Exemples de variation des K-ratios avec la tension
- Méthode itérative
- Exemple de situation inextricable (éléments communs)
- Utilisation de plusieurs raies

1ère partie

*Analyse de volumes homogènes*

GN-MEBA - Paris - décembre 2005

## Rappels de notions de base

Echantillon → intensité caractéristique mesurée (émergente)  $I_{\text{éch}}$   
- hauteur de pic (WDS conventionnel)  
- aire de pic (EDS ou WDS rayonnements "mous")

Témoin → intensité caractéristique mesurée (émergente)  $I_{\text{tém}}$

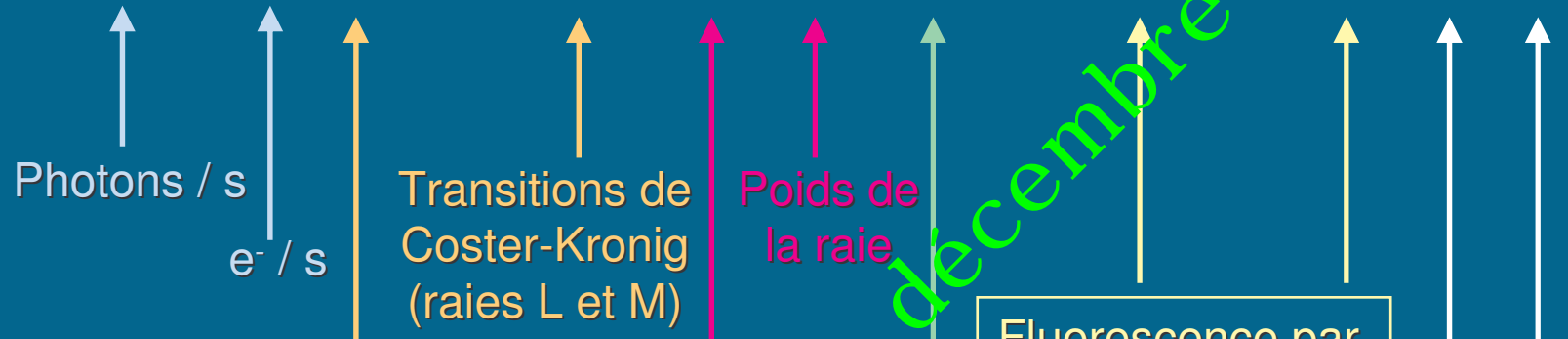
R. Castaing → la microanalyse est une méthode "absolue" ! (???)  
→ témoin quelconque (pur ou composé) → Intensité relative  $I_{\text{éch}} / I_{\text{tém}}$

Si témoin pur →  $I_{\text{éch}} / I_{\text{tém}} = \text{K-ratio}$   
ou concentration "apparente"  
ou concentration "de première approximation"

Si témoin complexe →  $I_{\text{éch}} / I_{\text{tém}} = \text{intensité relative ou K}$   
(dans les calculs, on se ramène toujours à un témoin pur)

# Expression générale de l'intensité X mesurée

$$I_A = n \cdot N_A^j \cdot (1 + p_{CK}) \cdot \omega_A^j \cdot P_{jl} \cdot f(\chi) \cdot (1 + f_r) \cdot (1 + f_c) \cdot \Omega \cdot \epsilon_d$$



Ionisations primaires

Rendement de fluorescence

Fluorescence par - les raies (?) - le fond continu

Absorption dans la cible

Angle solide de détection

Rendement du détecteur

Avec témoins, la plupart des facteurs physiques et instrumentaux s'éliminent...

il ne subsiste que les facteurs **[Z]** **[A]** **[F]**

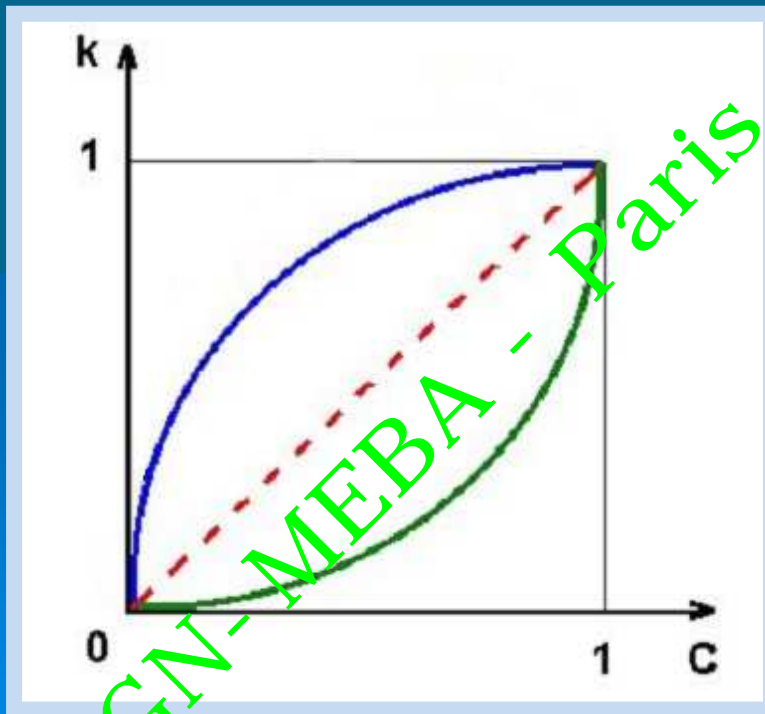
GN-MEBA - Paris / décembre 2005

## Principe de la quantification

$I_{\text{éch}} / I_{\text{tém}} = \text{K-ratio}$   
"concentration apparente"

Correction  
de matrice

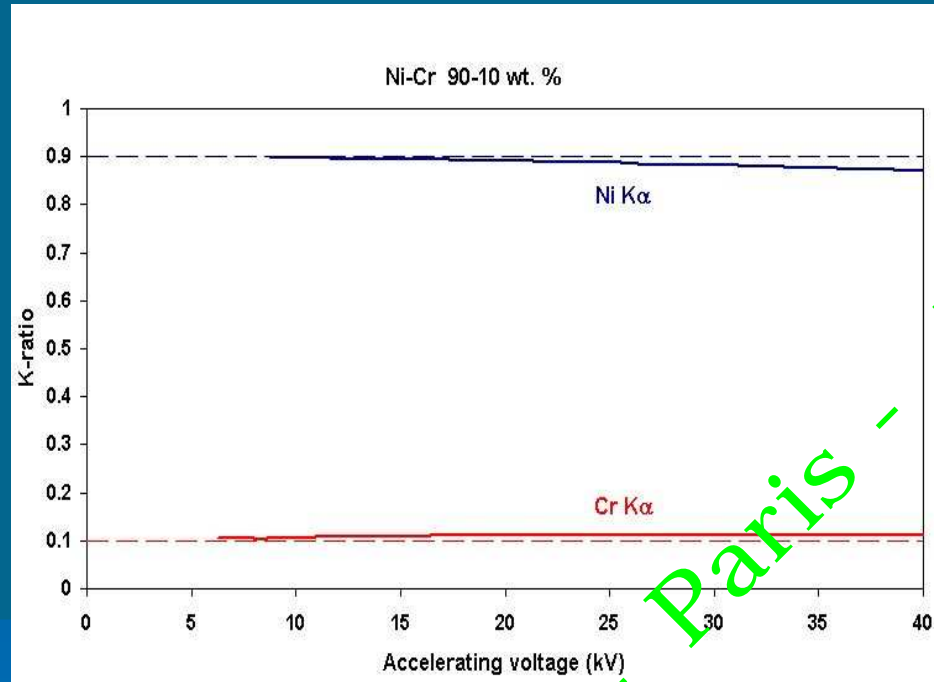
Concentration massique  
"concentration corrigée"



"Effets de matrice"

→ généralement pas de  
proportionnalité entre  
émission et concentration.

## Concentrations apparentes et concentrations vraies

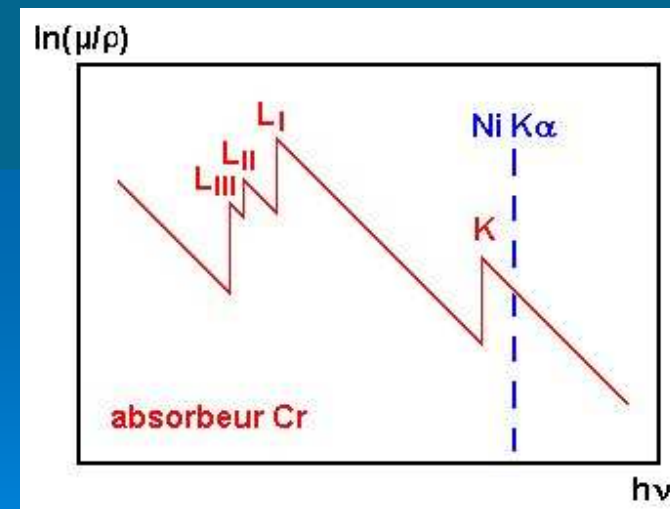


Correction globale < 10 %

$E(\text{Ni K}\alpha) > E(\text{Cr K})$

→ légère absorption pour Ni K $\alpha$

→ fluorescence pour Cr K $\alpha$



Exemple 1 : Ni-Cr 90-10 % poids

On peut parler de  
"corrections"...

## Concentrations apparentes et concentrations vraies

### Exemple 2 : Ni-Al 70-30 % poids

Fort effet d'absorption pour Al  $K\alpha$   
 $(\mu/\rho \text{ Al } K\alpha/\text{Ni} = 4542 \text{ cm}^2/\text{g})$

→  $K \sim C/3$  à  $E_0 = 20 \text{ kV}$

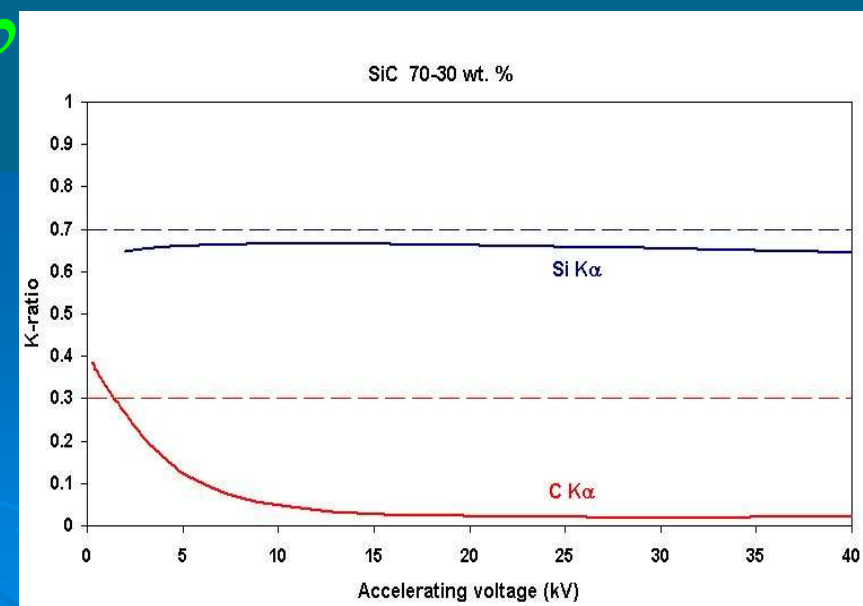
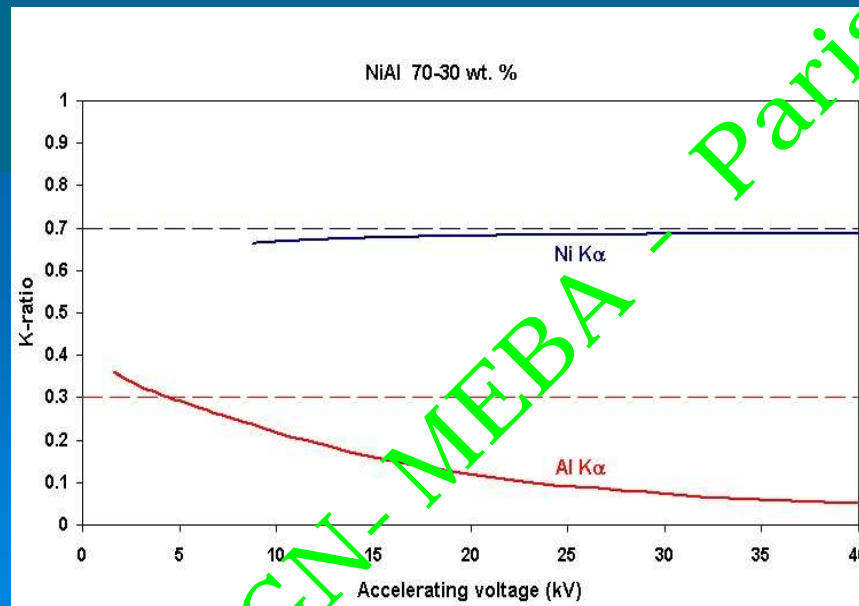
Peut-on encore parler de  
 "corrections" pour Al  $K\alpha$  ?

### Exemple 3 : Si-C 70-30 % poids

Très forte absorption pour C  $K\alpha$   
 $(\mu/\rho \text{ C } K\alpha/\text{Si} \sim 35000 \text{ cm}^2/\text{g})$

→  $K \sim C/10$  à  $E_0 > 15 \text{ kV}$

Il ne s'agit vraiment plus de  
 "corrections" pour C  $K\alpha$ ...



# Concentrations apparentes et concentrations vraies... autres situations typiques

## Exemple 4 : composé $\text{ReSi}_2$

Re  $M\beta$

Effet de Z + absorption  
→  $k < C$  à toute tension

Si  $K\alpha$

Effet de Z →  $k > C$  à basse tension  
Absorption →  $k < C$  à haute tension

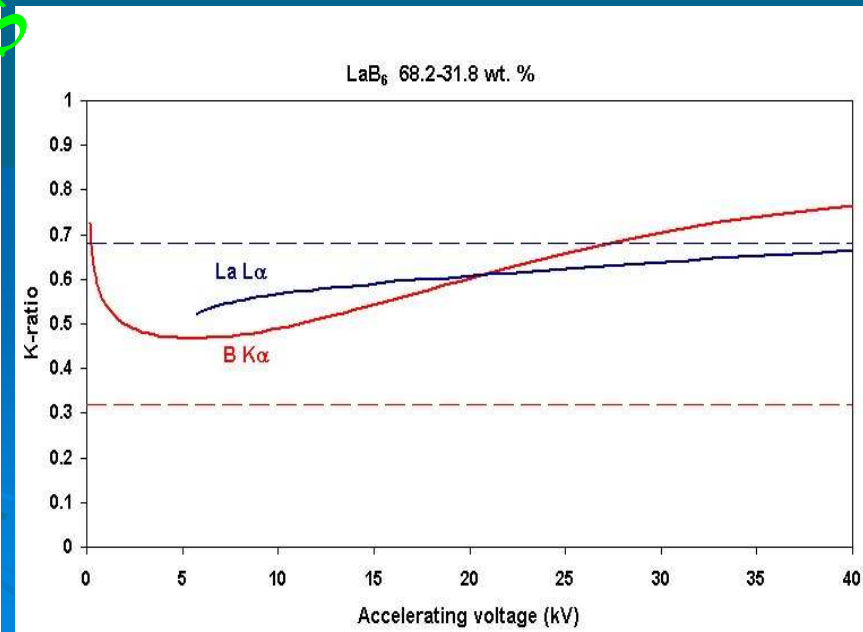
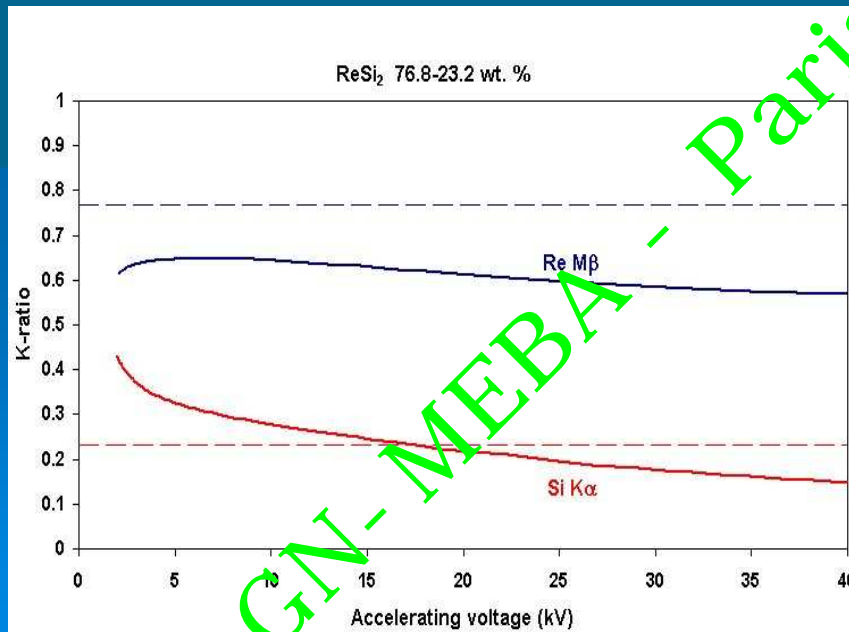
## Exemple 5 : composé $\text{LaB}_6$

La  $L\alpha$

Effet de Z + faible absorption  
→  $k < C$ , ↗ C à haute tension

B  $K\alpha$

Effet de Z + faible absorption  
→  $k > C$  à toute tension



GN-MEBA - Paris - décembre 2005

## Effet de numéro atomique (Z)

Nbre d'ionisations engendrées sur l'élément de parcours  $ds$  de l'électron:

$$\begin{aligned} dN_A^j &= n_A \cdot Q_A^j(E) \cdot ds & n_A &= \text{nbre at./unit vol.} & N^o &= \text{nbre d'Avogadro} \\ &= C_A \cdot \rho \cdot N^o/A \cdot Q_A^j(E) \cdot ds & C_A &= \text{conc. massique} & A &= \text{masse atomique} \\ &= C_A \cdot N^o/A \cdot Q_A^j(E) \cdot dps & \rho &= \text{masse volumique} \end{aligned}$$

Nbre total d'ionisations engendrées au long du parcours complet:

$$N_A^j = C_A \cdot N^o/A \cdot \int_0^{\text{path}} Q_A^j(E) \cdot dps$$

$$N_A^j = C_A \cdot N^o/A \cdot \int_{E_0}^{E_c} [Q_A^j(E) / (dE / dps)] \cdot dE = C_A \cdot N^o/A \cdot (1/S)$$

$Q_A^j(E)$  → section efficace d'ionisation

DEPEND de l'ELEMENT analysé et de la RAIE

$dE / dps$  → perte moyenne d'énergie par unité de parcours massique

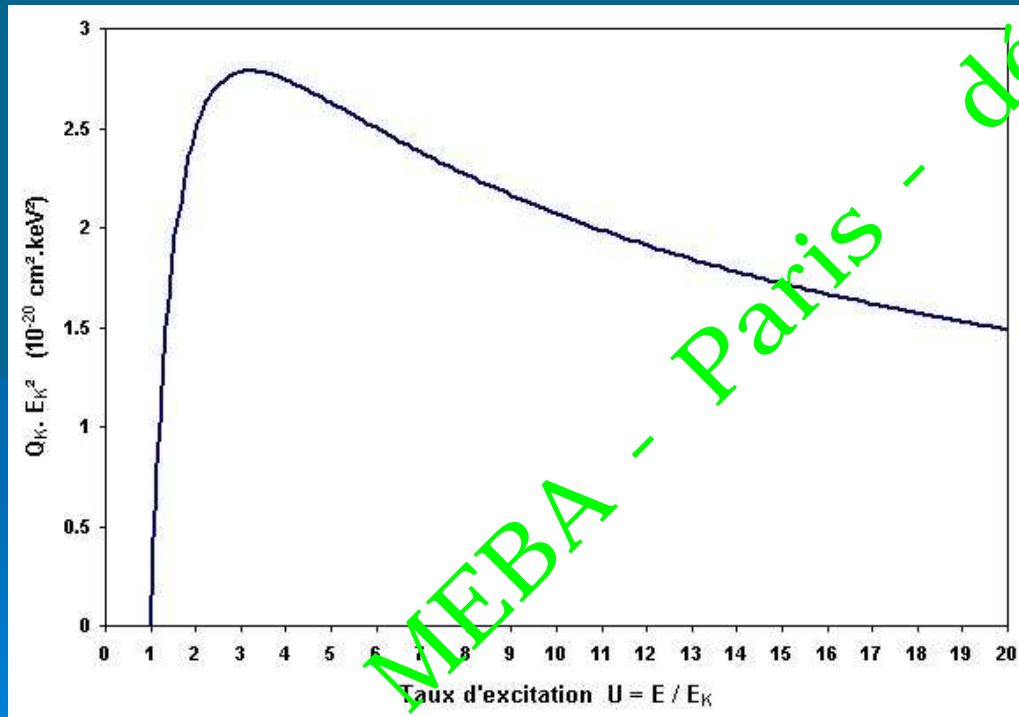
DEPEND de la CIBLE ( ↘ quand  $Z_{\text{éch}}$  ↗ )

Rétrodiffusion ⇒ perte d'ionisations ⇒ facteur de rétrodiffusion **R**

$$N_A^j = C_A \cdot N^o/A \cdot (R/S)$$

## Effet de Z - Section efficace d'ionisation

$Q_A^j(E)$  → section efficace d'ionisation  
 DEPEND de l'ELEMENT analysé et de la RAIE



Formulation approximative  
 $Q_A^j(E) \sim b_j / E_j^2 \cdot [\ln(U) / U^m]$

avec

$U = E / E_j$  (taux d'excitation)

$0.7 < m < 1$

## Effet de Z – Loi de ralentissement

**dE / dps** → perte moyenne d'énergie par unité de parcours massique  
**DEPEND de la CIBLE** ( ↘ quand  $Z_{\text{éché}}$  ↗ )

Loi de Bethe (approximation de Born  $V_{\text{incidents}} \gg V_{\text{orbitaux}}$ )  

$$dE/dps = - (2 \pi e^4 N^o / E) \cdot \sum C_i \cdot Z_i / A_i \cdot \ln [(e/2)^{1/2} E / J_i]$$

avec E en keV et ps en mg/cm<sup>2</sup>

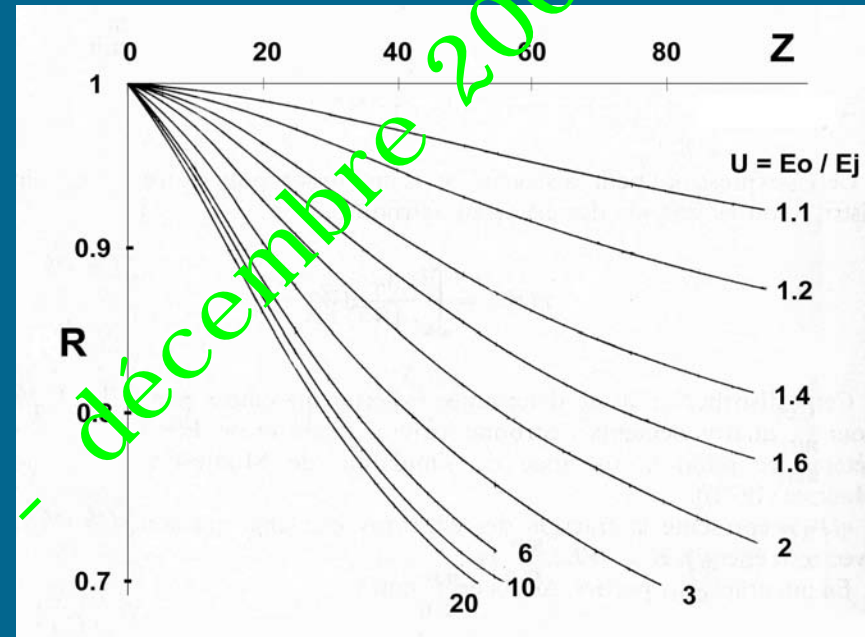
$$dE/dps = - (78500 / E) \cdot \sum C_i \cdot Z_i / A_i \cdot \ln (1.166 E / J_i)$$

$J_i$  (keV)  $\sim 11.5 \cdot 10^{-3} Z_i$       potentiel moyen d'ionisation

Loi de Bethe → problème quand E approche  $J_i$  de l'élément le + lourd

## Effet de Z – Facteur de rétrodiffusion

**R** → facteur de rétrodiffusion < 1  
**DEPEND de la CIBLE**  
**et du TAUX d'EXCITATION**



Avec  $W = E_r / E_0$  énergie réduite des rétrodiffusés  
 $\eta$  = coefficient de rétrodiffusion  
 $d\eta / dW$  = spectre en énergie des rétrodiffusés

$$R = 1 - \left\{ \int_1^{W_j} (d\eta/dW) \cdot [Q_j(E)/(dE/dps)] \cdot E_0 \cdot dW \right\} / \int_{E_0}^{E_j} [Q_j(E)/(dE/dps)] \cdot dE$$

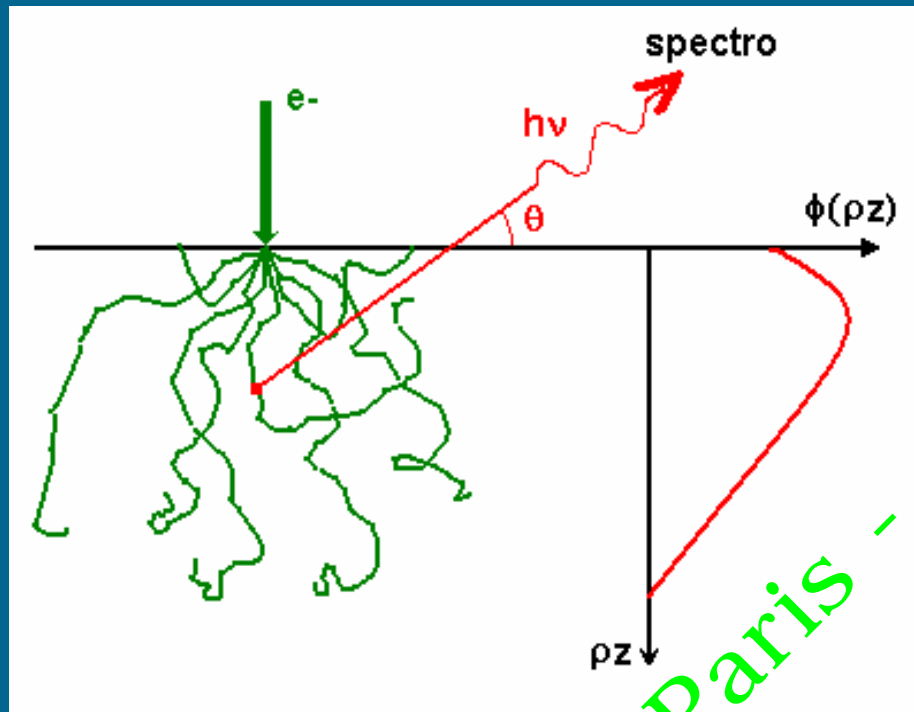
## Résumé : correction de Z

$$K_A = I_{\text{éch}} / I_{\text{tém}} = C_A \cdot (R/S)_{\text{éch}} / (R/S)_{\text{tém}}$$

$$K_A = C_A \cdot \underline{ZAF}(C_A, C_B, \dots, C_i, \dots)$$

GN-MEBA - Paris - décembre 2005

## Effet d'absorption (A)



Probabilité d'émerger pour un photon X généré :

$$\exp [-(\mu/\rho) \cdot \rho z / \sin(\theta)]$$

avec  $\chi = \mu/\rho \cdot \operatorname{cosec}(\theta)$

$$\exp [-\chi \cdot \rho z]$$

Les paramètres qui influent:

- le coefficient d'absorption  $\mu/\rho$  du rayonnement dans la cible  

$$\mu/\rho = \sum C_i \cdot (\mu/\rho)_i$$
- l'énergie des électrons ( $\rho z \nearrow$  quand  $E \nearrow$ )
- l'angle d'émergence  $\theta$  des rayons X collectés

## Effet d'absorption – Facteur d'absorption

Expressions très simples de distribution en profondeur du rayonnement:

- Créneau (Love & Scott)
- Dble exponentielle (Philibert)

Exemple du créneau:

Paramètre de base = profondeur moyenne d'ionisation  $\rho z_m$

Fraction émergente:

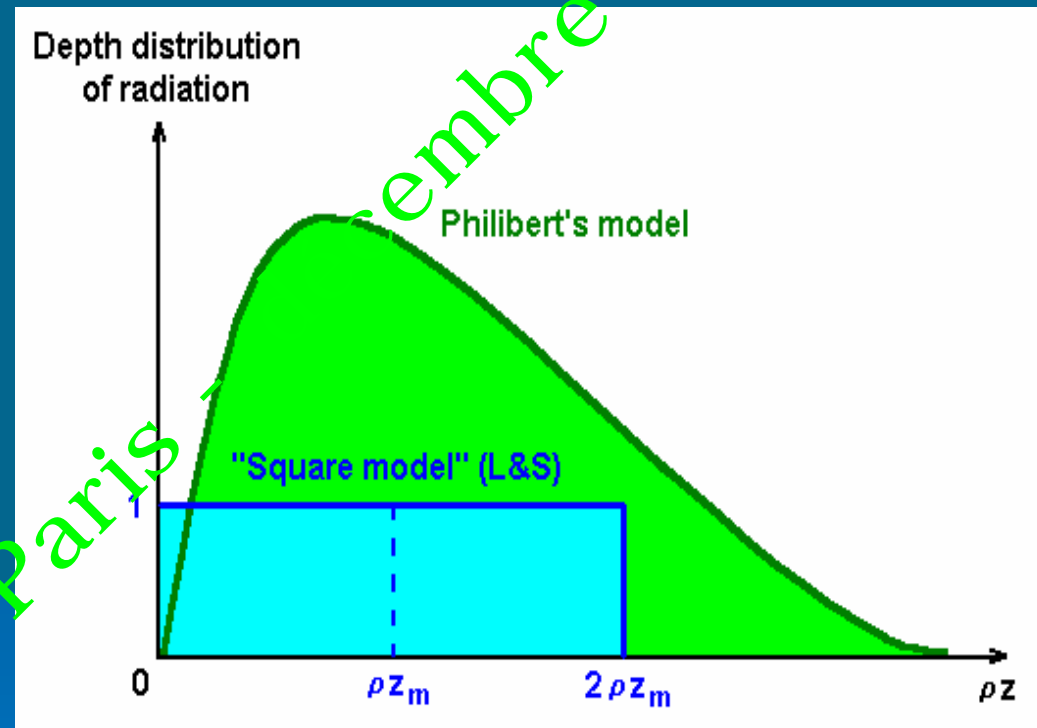
$$F(\chi) = \int_0^{2\rho z_m} \exp(-\chi \cdot \rho z) \, d\rho z$$

$$= 1/\chi \cdot [1 - \exp(-2\chi\rho z_m)]$$

Facteur d'absorption:

$$f(\chi) = F(\chi) / F(0)$$

$$= [1 - \exp(-2\chi\rho z_m)] / 2\chi\rho z_m$$



## Résumé : corrections de ZA

$$K_A = I_{\text{éch}} / I_{\text{tém}} = C_A \cdot (R/S)_{\text{éch}} \cdot f(\chi)_{\text{éch}} / (R/S)_{\text{tém}} / f(\chi)_{\text{tém}}$$

$$K_A = C_A \cdot \underline{ZAF}(C_A, C_B, \dots, C_i, \dots)$$

GN-MEBA - Paris - décembre 2005

# Effet de fluorescence

D'autant + fort que:

- le rayonnement est dur
- la cible est peu absorbante
- l'angle d'émergence est grand

Fluorescence par les raies:

Castaing (1951)

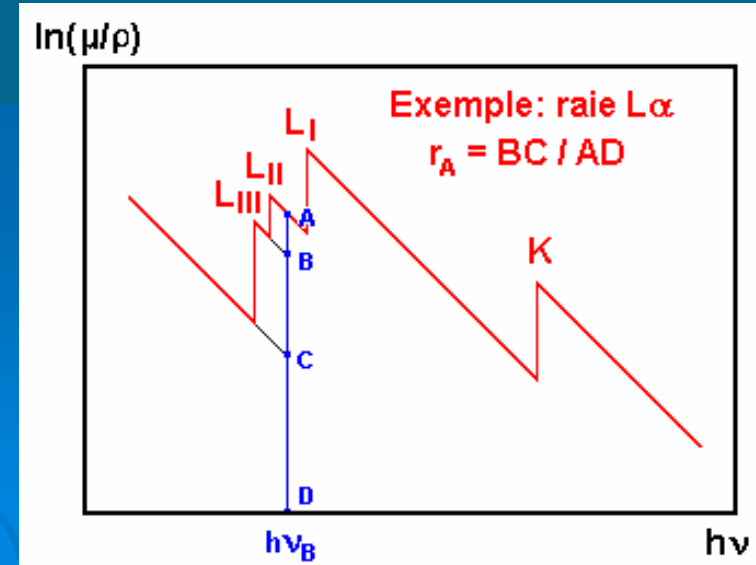
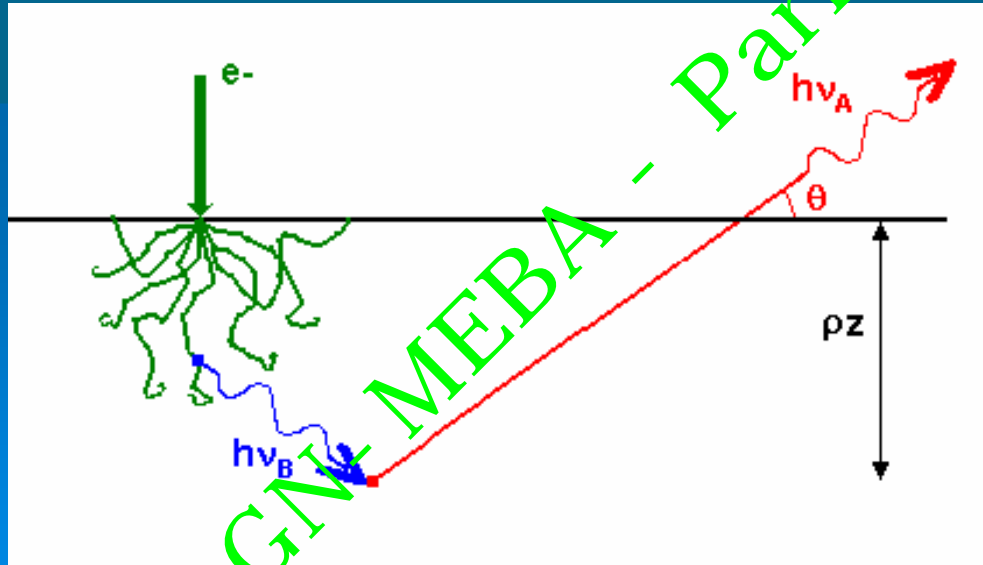
Reed (1965)

→ formulation simple la + courante

$$I_A^f / I_A = C_B \cdot P_{ij} \cdot (A/B) \cdot [(U_B - 1) / (U_A - 1)]^{1.67} \cdot [(r_A - 1) / r_A] \cdot (\omega_B / 2) \cdot (\mu / \rho_B^A / \mu / \rho_B^{AB}) \cdot [\ln(1+u) / u + \ln(1+v) / v]$$

$$u = \mu / \rho_A^{AB} \cdot \text{cosec} \theta / \mu / \rho_B^{AB} \quad P_{ij} = 1 \text{ (K-K ou L-L)} \quad 4.2 \text{ (L-K)} \quad 0.24 \text{ (K-L)}$$

$$v = \sigma / \mu / \rho_B^{AB} \quad \sigma = 2.39 \cdot 10^5 / (E_0^{1.5} - E_B^{1.5})$$



## Résumé : corrections de ZAF

$$\begin{aligned} K_A &= I_{\text{éch}} / I_{\text{tém}} \\ &= C_A \cdot (R/S)_{\text{éch}} \cdot f(\chi)_{\text{éch}} \cdot (1+f_r)_{\text{éch}} / (R/S)_{\text{tém}} / f(\chi)_{\text{tém}} / (1+f_r)_{\text{tém}} \end{aligned}$$

$$K_A = C_A \cdot \underline{\text{ZAF}}(C_A, C_B, \dots, C_i, \dots)$$

## Limitations et insuffisances de l'approche ZAF

ZAF = approche de "corrections"

- applicable à des effets d'absorption limités  
(distributions en profondeur du rayonnement très grossières)
- incertaine à faible énergie  
(insuffisances de la loi de ralentissement de Bethe)
- limitée à l'analyse de microvolumes homogènes  
(impossible d'analyser correctement des couches superficielles ou des échantillons stratifiés)

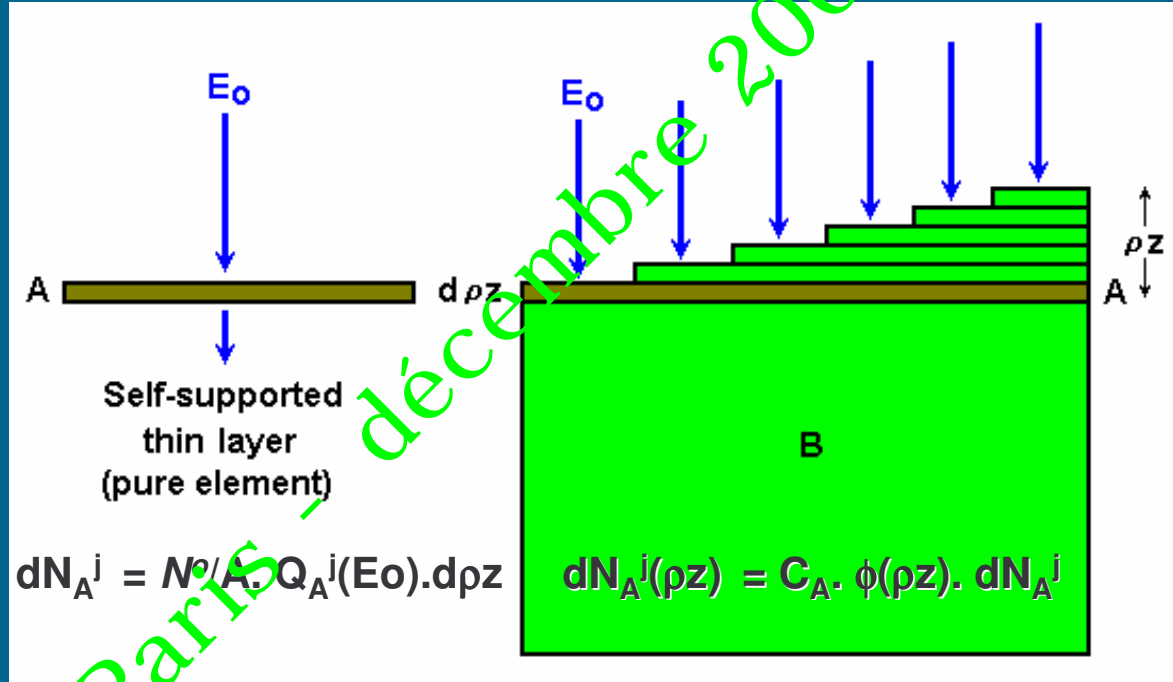
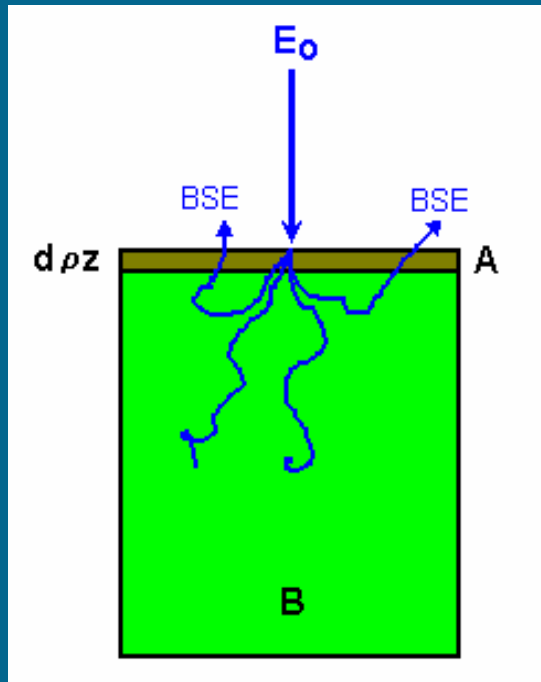
→ Besoin d'une approche plus générale

→ calcul des intensités X émergeant d'une tranche d'épaisseur quelconque du matériau

⇒ approche de  $\phi(\rho z)$

$\phi(\rho z)$  = distribution en profondeur du rayonnement primaire engendré (définition R. Castaing, Thèse)

# Définition de $\phi(\rho z)$ – Méthode des traceurs



$$dN_A^j = N/A \cdot Q_A^j(E_0) \cdot d\rho z$$

$$dN_A^j(\rho z) = C_A \cdot \phi(\rho z) \cdot dN_A^j$$

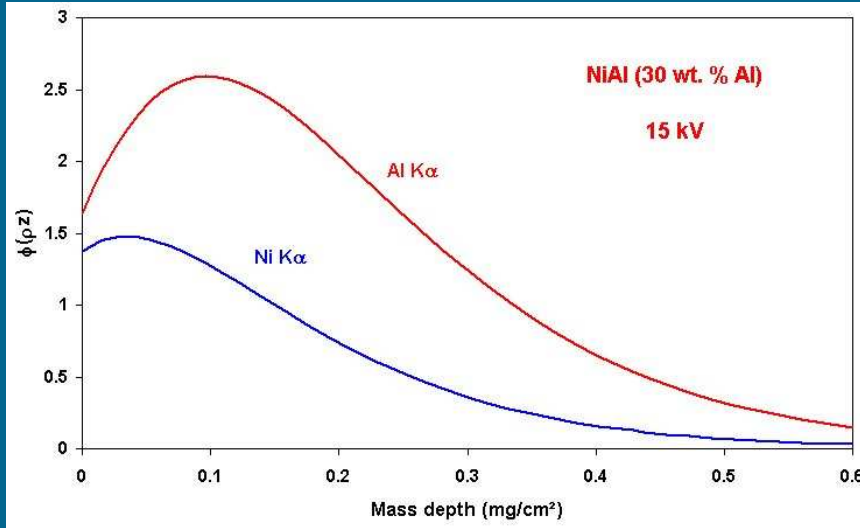
$\phi(\rho z)$  = rapport de l'intensité engendrée à la profondeur  $\rho z$  à l'intensité engendrée dans un film isolé d'épaisseur massique unité.

Notes: Même définition pour échantillon incliné, avec référence inclinée  
 → facteur  $1/\cos(\beta)$

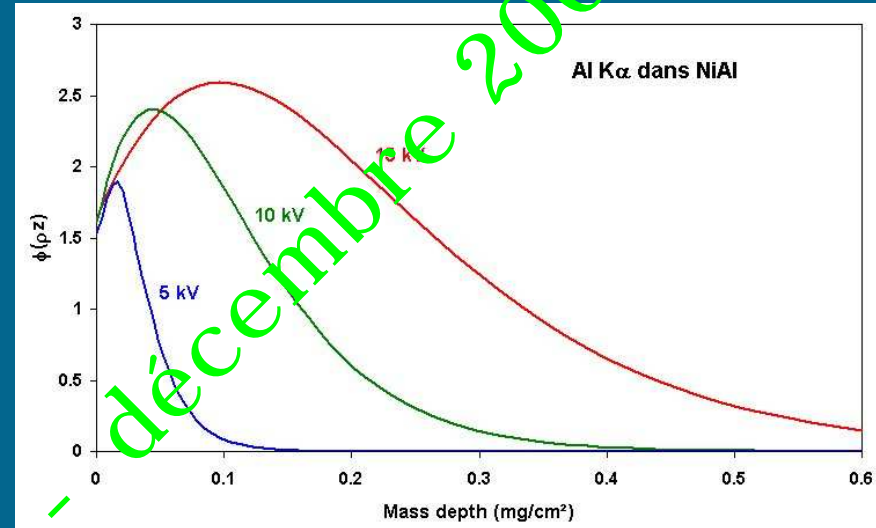
$\phi(\rho z)$  n'inclut pas la concentration

⇒ peut être défini même si l'élément d'intérêt n'est pas présent.

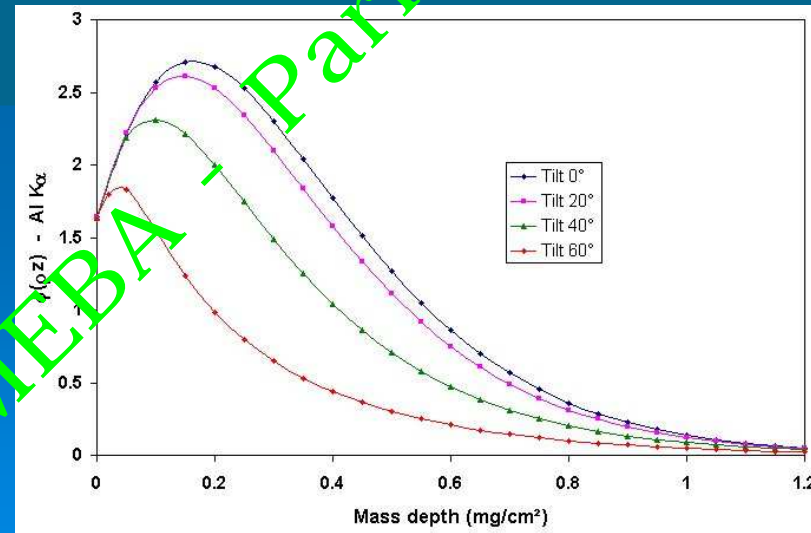
# Allure générale des fonctions $\phi(\rho z)$



Ni K $\alpha$  et Al K $\alpha$  dans NiAl - 15 kV



Al K $\alpha$  dans NiAl - 5, 10, 15 kV



Al K $\alpha$  dans NiAl - 20 kV - Tilt 0-60°

GN-MEBA - Paris - décembre 2005

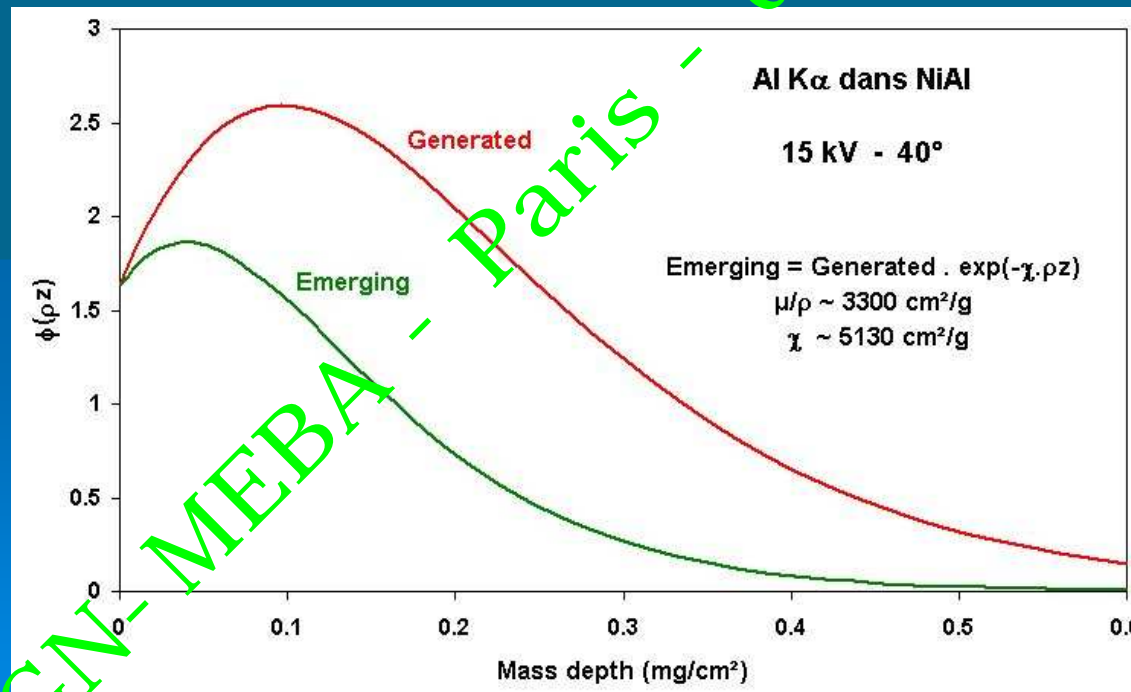
## Propriété essentielle de $\phi(\rho z)$

L'aire sous la courbe  $\phi(\rho z)$  représente à quelques facteurs près le nombre d'ionisations primaires engendrées:

$$N_j^A = C_A \cdot (N^{\circ}A) \cdot Q_j^A(E_0) \cdot (1/\cos\beta) \cdot \int \phi(\rho z) \cdot d\rho z$$

⇒ l'intensité émergente est proportionnelle à:

$$I_A \propto C_A \cdot (N^{\circ}A) \cdot Q_j^A(E_0) \cdot (1/\cos\beta) \cdot \int \phi(\rho z) \cdot \exp(-\chi \cdot \rho z) \cdot d\rho z$$



## Caractéristiques des modèles de $\phi(\rho z)$

Comment construire un modèle de  $\phi(\rho z)$  risquant de **mal** fonctionner ?

En cherchant à restituer uniquement la forme de la distribution  $\phi(\rho z)$  en fonction des conditions opératoires (raie, nature de la cible, tension d'accélération, inclinaison)

*Pouchou & Pichoir (1980), Packwood & Brown (1981)*

Comment construire un modèle de  $\phi(\rho z)$  qui puisse **bien** fonctionner ?

1- En faisant en sorte que l'aire sous la distribution  $\phi(\rho z)$  soit correcte, c'est à dire soit bien représentative de l'intensité engendrée

2 - En choisissant pour  $\phi(\rho z)$  une forme mathématique suffisamment réaliste

3 - En décrivant au mieux les paramètres de forme de la distribution en fonction des conditions opératoires

*Pouchou & Pichoir (PAP, 1983) et modèles ultérieurs (ProZA, XPP, XPhi)*

## Principales procédures de $\phi(\rho z)$ disponibles

### PAP *Pouchou & Pichoir (1983)*

- Paramètre d'aire: même principe de calcul que l'effet de Z, mais avec des lois différentes optimisées (ralentissement, section efficace, rétrodiffusion)
- Forme mathématique : 2 branches paraboliques raccordées en valeur et pente (+forme exponentielle alternative à très faible U)
- Paramètres de forme: ionisation superficielle, profondeur maxi d'ionisation, profondeur du maximum
- Solution analytique

### PROZA *Bastin (1986)*

- Paramètre d'aire : identique au modèle PAP
- Forme mathématique : identique au modèle de Packwood et Brown ("Modified Surface Centered Gaussian")
- Paramètres de forme: ionisation superficielle, largeur de la gaussienne, exposant de l'exponentielle agissant près de la surface.
- Solution numérique

Nota: *modèles étendus à l'analyse d'échantillons stratifiés*

## Principales procédures de $\phi(\rho z)$ disponibles

### XPP *Pouchou & Pichoir (1988)*

- Paramètre d'aire: identique au modèle PAP
- Forme mathématique : combinaison de fonctions exponentielles et linéaire
- Paramètres de forme: ionisation superficielle, pente initiale de la distribution, profondeur moyenne d'ionisation
- Adapté aux conditions d'incidence oblique
- Solution analytique

### XPhi *Merlet (1992)*

- Paramètre d'aire : même principe que les précédents
- Forme mathématique : 2 gaussiennes de largeurs différentes raccordées au maximum de la distribution
- Paramètres de forme: ionisation superficielle, position du maxi, largeurs des gaussiennes
- Solution numérique

Nota: modèles étendus à l'analyse d'échantillons stratifiés

## Quantification par méthode $\phi(\rho z)$

$$K_A = I_{\text{éch}} / I_{\text{tém}}$$

$$= C_A \cdot \int \phi(\rho z) \cdot \exp(-\chi \cdot \rho z)_{\text{éch}} / \int \phi(\rho z) \cdot \exp(-\chi \cdot \rho z)_{\text{tém}} \cdot (1+f_r)_{\text{éch}} / (1+f_r)_{\text{tém}}$$

$$K_A = C_A \cdot [ZA]F(C_A, C_B, \dots, C_i, \dots)$$

Remarque: on peut faire apparaître la "correction" de Z

$$(R/S)_{\text{éch}} / (R/S)_{\text{tém}} \Leftrightarrow \int \phi(\rho z)_{\text{éch}} / \int \phi(\rho z)_{\text{tém}}$$

## Conduite du traitement itératif de quantification

$$k_A = C_A \cdot \text{"ZAF"}(C_A, C_B, \dots, C_i, \dots) \Rightarrow \text{méthode itérative}$$

### Initialisation

$$C_i^{0*} = k_i / \sum k_i \quad (\text{normalisation})$$

$$k_i^0 = C_i^{0*} \cdot \text{ZAF}(\dots, C_i^{0*}, \dots)$$

$$\rightarrow C_i^1 = C_i^{0*} \cdot k_i / k_i^0 \quad (\text{itération simple})$$

### 1<sup>ère</sup> boucle

$$C_i^{1*} = C_i^1 / \sum C_i^1 \quad (\text{normalisation})$$

$$k_i^1 = C_i^{1*} \cdot \text{ZAF}(\dots, C_i^{1*}, \dots)$$

$$\rightarrow C_i^2 = C_i^{1*} \cdot k_i / k_i^1 \quad (\text{itération simple})$$

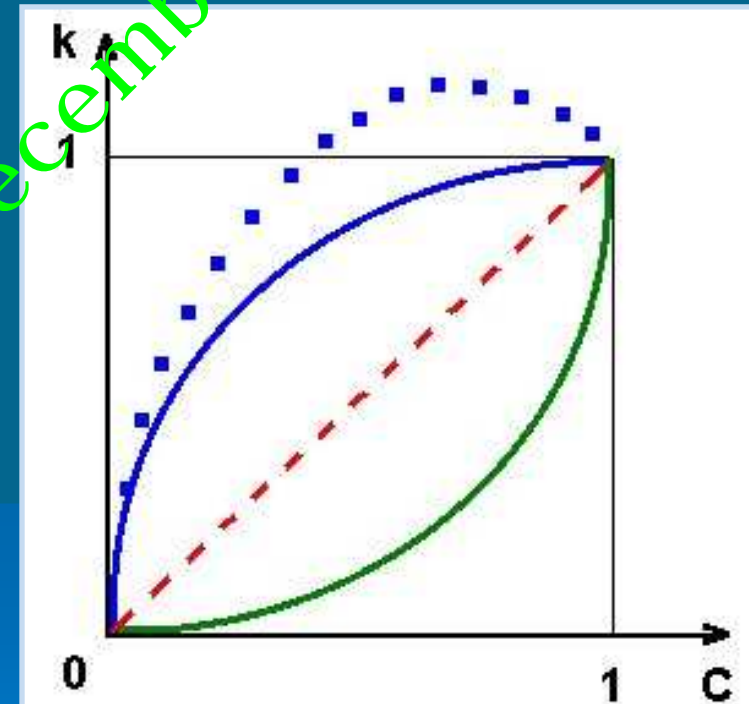
### 2<sup>ième</sup> boucle

$$C_i^{2*} = C_i^2 / \sum C_i^2 \quad (\text{normalisation})$$

.....

### Critère de fin

$$|C_i^j - C_i^{j-1}| < \varepsilon \quad \forall i$$



**En pratique, on n'utilise pas l'itération simple :**

- approximation hyperbolique  $C / k = \alpha + (1 - \alpha) \cdot C$

- approximation parabolique  $k / C = \alpha + (1 - \alpha) \cdot C$

## Quelques remarques supplémentaires...

$$k_A = C_A \cdot \text{"ZAF"} (C_A, C_B, \dots, C_i, \dots)$$

A chaque boucle itérative, le facteur "correctif" est fonction des concentrations trouvées pour tous les éléments → une erreur sur 1 élément induit un biais pour tous les autres.

En analyse EDS sans témoins, les concentrations sont nécessairement normalisées → impossible de contrôler le "bouclage" à 100 % → l'omission d'un élément crée un biais sur toutes les concentrations corrigées.

En analyse EDS, il peut être intéressant d'utiliser un "pseudo-standard" → calcul théorique des intensités des autres standards non mesurés → pas de normalisation des résultats.

En analyse EDS, l'analyse sans témoins (calcul théorique des standards purs) est plus sûre pour des raies K que pour des raies L et M (incertitudes sur les effets de Coster-Kronig)

**Si l'itération n'aboutit pas rapidement, c'est généralement que la déclaration du problème est erronée (élément absent, tension fausse, etc)**

# Conditions d'application correcte des calculs de quantification

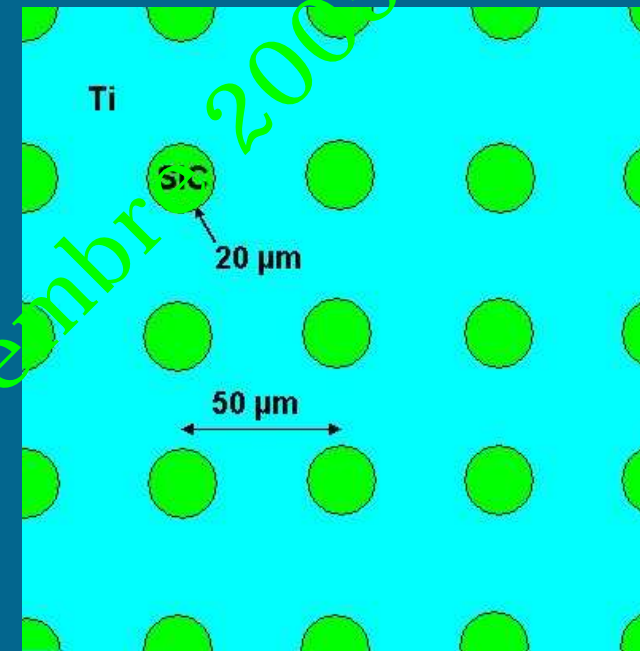
## 1 – Le volume analysé doit être homogène

Fractions volumiques: 12.56 % SiC 87.44 % Ti

% poids réels:  
 Si 0.0750  
 C 0.0321  
 Ti 0.8929

SiC massif: PAP →  $k(\text{Si}) = 0.6642$   $k(\text{C}) = 0.0272$

Composite: PAP →  $k_{\text{attendus}}$   
 Si 0.08342  
 C 0.003416  
 Ti 0.8744



200 x 200 μm – 15 kV – 40°

## Analyse globale (hypothèse d'homogénéité) : calculs $k_{\text{attendus}} \rightarrow \text{C}$

% poids	PAP	XPP	ZAF
<b>Si</b>	0.0644	0.0641	0.0611
<b>C</b>	0.0117	0.0117	0.0135
<b>Ti</b>	0.8700	0.8699	0.8811
<b>Somme</b>	0.9461	0.9457	0.9557

Erreur rel.	PAP	XPP	ZAF
<b>Si</b>	-14.1 %	-14.5 %	-18.5 %
<b>C</b>	-63.6 %	-63.6 %	-57.9 %
<b>Ti</b>	-2.6 %	-2.6 %	-1.3 %

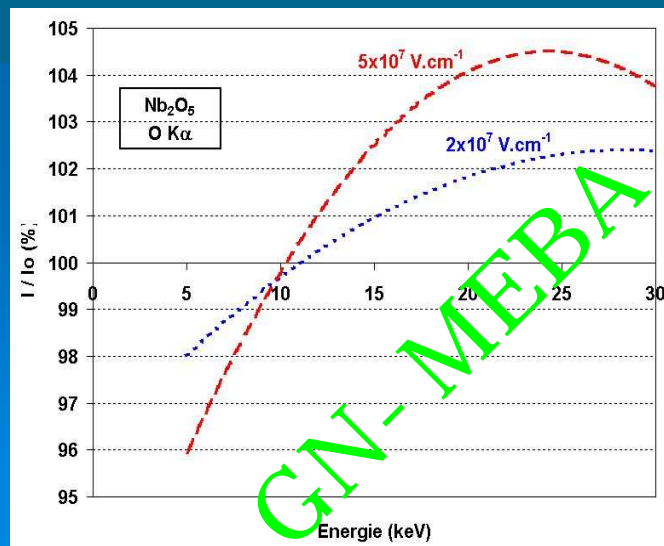
# Conditions d'application correcte des calculs de quantification

## 2 – L'échantillon analysé doit être conducteur

a/ Isolant  $\rightarrow$  charge  $\rightarrow V_{\text{surface}}$  augmente  
 $\rightarrow e^-$  incidents pénètrent avec une énergie cinétique  $E_{\text{eff}} < E_0$  nominale  
 (voir limite haute énergie du spectre continu).

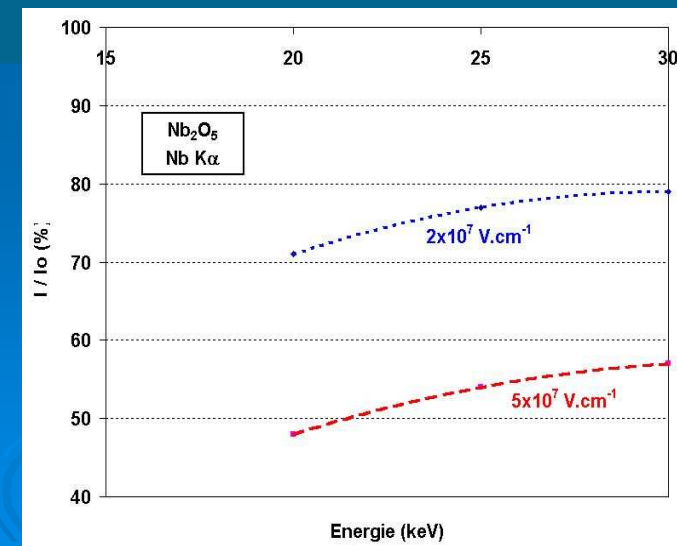
b/ Couche de métallisation (reliée à la masse)  $\rightarrow E_0$  correcte, mais accumulation de charges en profondeur  $\rightarrow$  champ électrique interne  
 $\rightarrow$  trajectoires et intensité X émergente modifiées:

- Rétrodiffusion accrue  $\rightarrow$  perte d'ionisations
- Profondeur moy. d'ionisation réduite  $\rightarrow$  moins d'absorption.



Exemple:  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Simulation de Monte-Carlo  
 (d'après Jbara, Cazaux & al., XRS 1997)

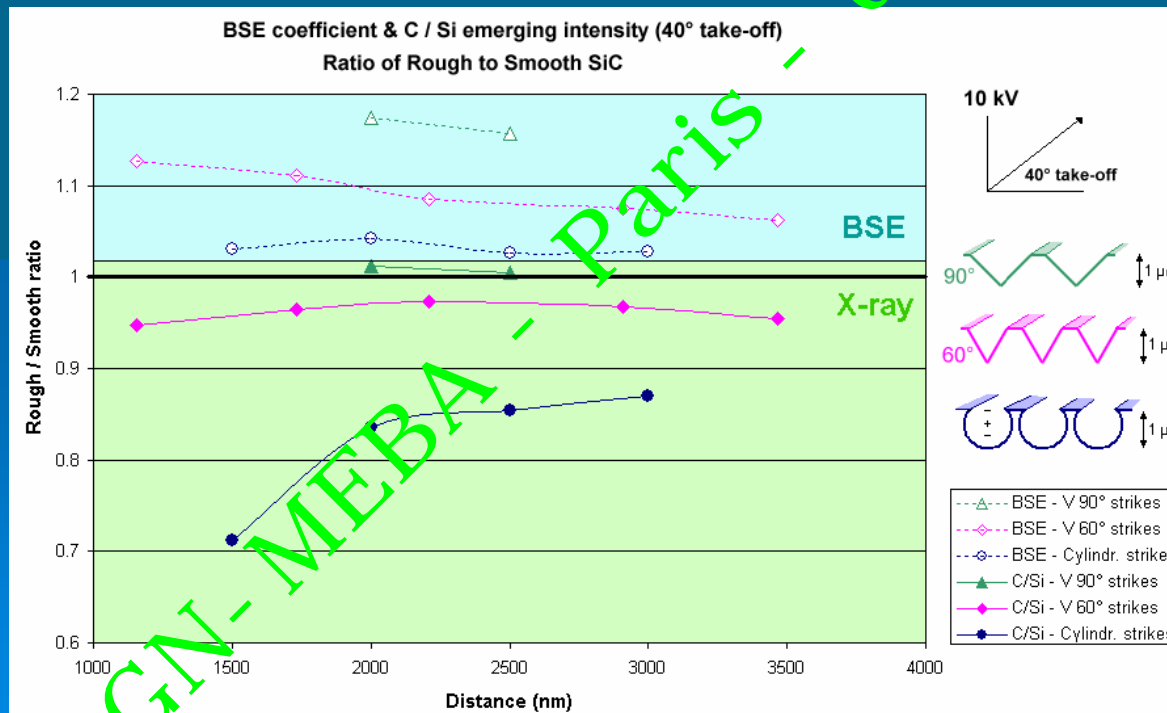


## Conditions d'application correcte des calculs de quantification

### 3 – L'échantillon analysé doit être plan poli

La rugosité de l'échantillon peut conduire à une modification sensible de l'intensité X émergente.

Une certaine compensation des effets de rugosité peut être obtenue par des approches de quantification dites "P/B" (Peak/Background).



Exemple: SiC

Simulation de  
Monte-Carlo  
(Pouchou,  
2005)

## Conditions d'application correcte des calculs de quantification

4 – "La microanalyse X est une méthode absolue !" (R. Castaing)  
→ l'émission et l'absorption spécifiques des atomes considérés ne doivent pas être modifiées par les liaisons chimiques.

Problème pour les éléments très légers et pour les éléments de transition (raies L dans la série 3d, raies M des séries 4d et 4f)

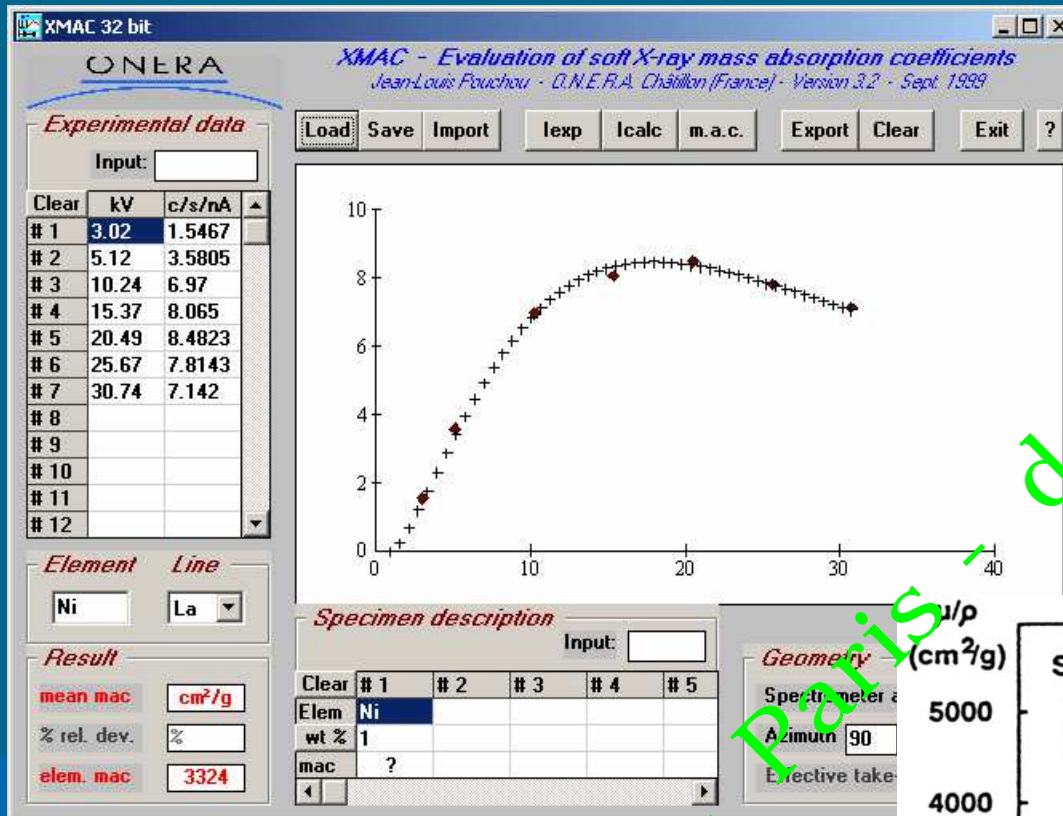
Echantillon-test Cu-Ni-Zn → inconsistance des résultats en raies L

1 - Le coefficient d'absorption effectif de la raie Ni  $L\alpha$  dans l'atome de Ni n'est pas le même dans Ni pur et Ni allié. L'anomalie d'auto-absorption de Ni  $L\alpha$  s'atténue lorsque l'atome est allié.

2 – La variation de la densité d'électrons dans la bande de valence peut aussi modifier les probabilités de transition  $3d \rightarrow 2p$ , et donc l'intensité d'émission  $L\alpha$  spécifique de l'atome

Analyses avec les raies L des éléments de transition 3d seulement si le témoin est de même nature chimique que l'échantillon et si l'on en a déterminé le coefficient d'absorption effectif → intérêt pour stratifiés.

# Evaluation d'un coefficient d'absorption



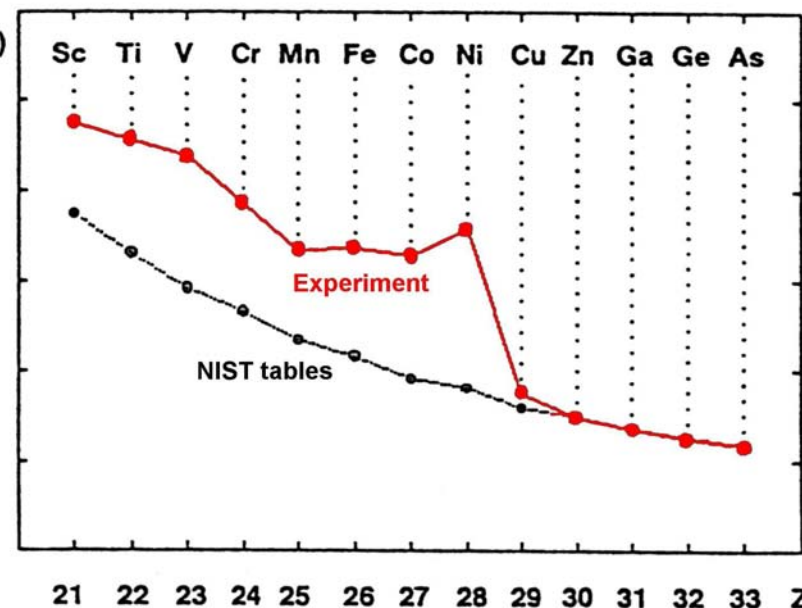
Mesure de l'intensité émergente à tension variable et courant constant (ou connu)

+ ajustement par logiciel adapté

Exemple: Ni L $\alpha$  (aire) avec XMAC (téléchargeable sur [www.gn-meba.org](http://www.gn-meba.org))

décembre 2005

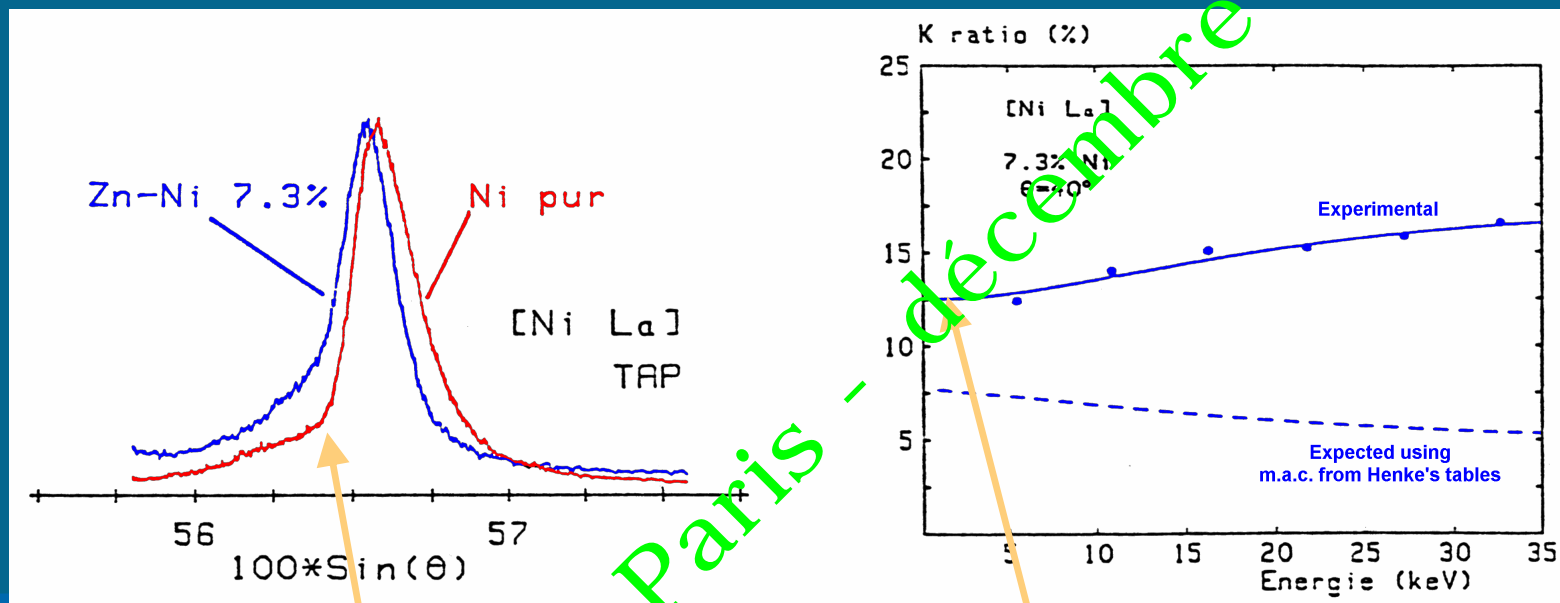
Anomalies d'auto-absorption L $\alpha$  des métaux de transition 3d → (Pouchou & al, Microbeam Anal. 1988)



GN-MEBA Paris

## Rappel de résultats relatifs à Ni L $\alpha$

(Pouchou & Pichoir, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 10, 279, 1985)



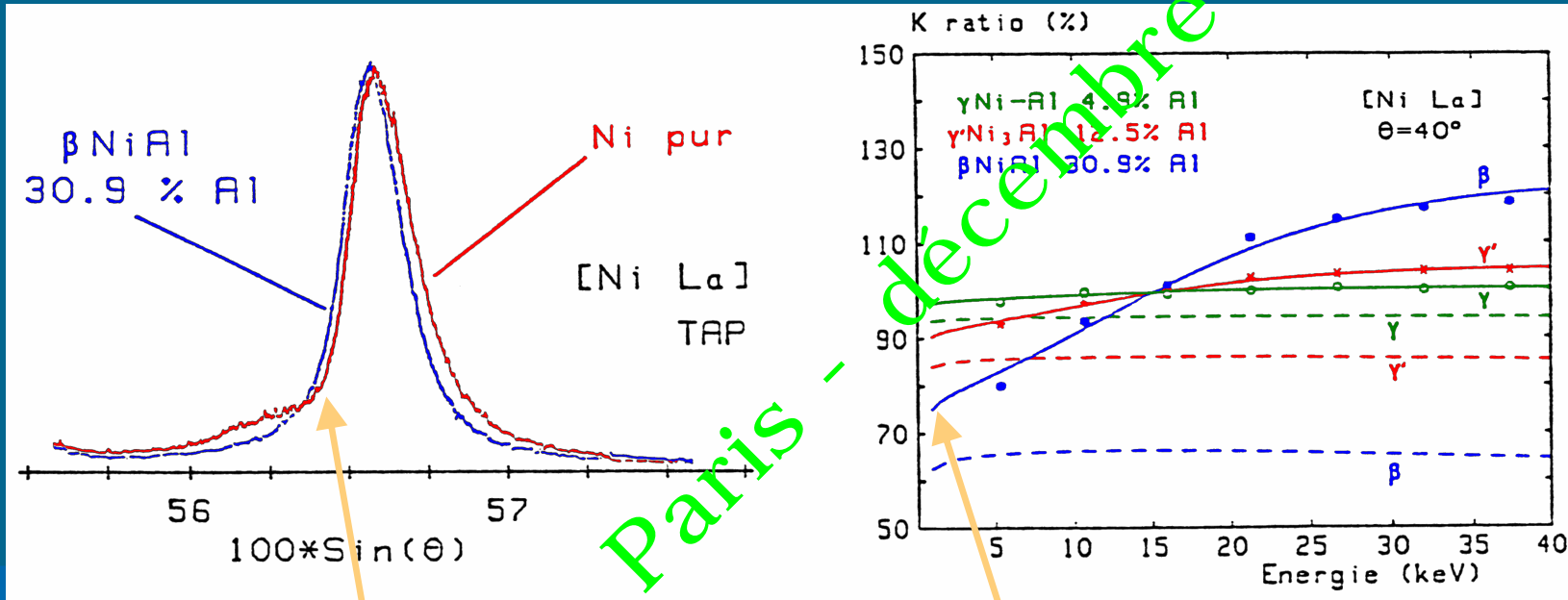
Alliage Zn-Ni 7.3 %

Anomalie d'absorption  
de Ni L $\alpha$  dans Ni pur

Emission Ni L $\alpha$  anormalement  
élevée dans l'alliage

# Rappel de résultats relatifs à Ni L $\alpha$

(Pouchou & Pichoir, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 10, 279, 1985)



Alliages Ni-Al

Emergence  $40^\circ$

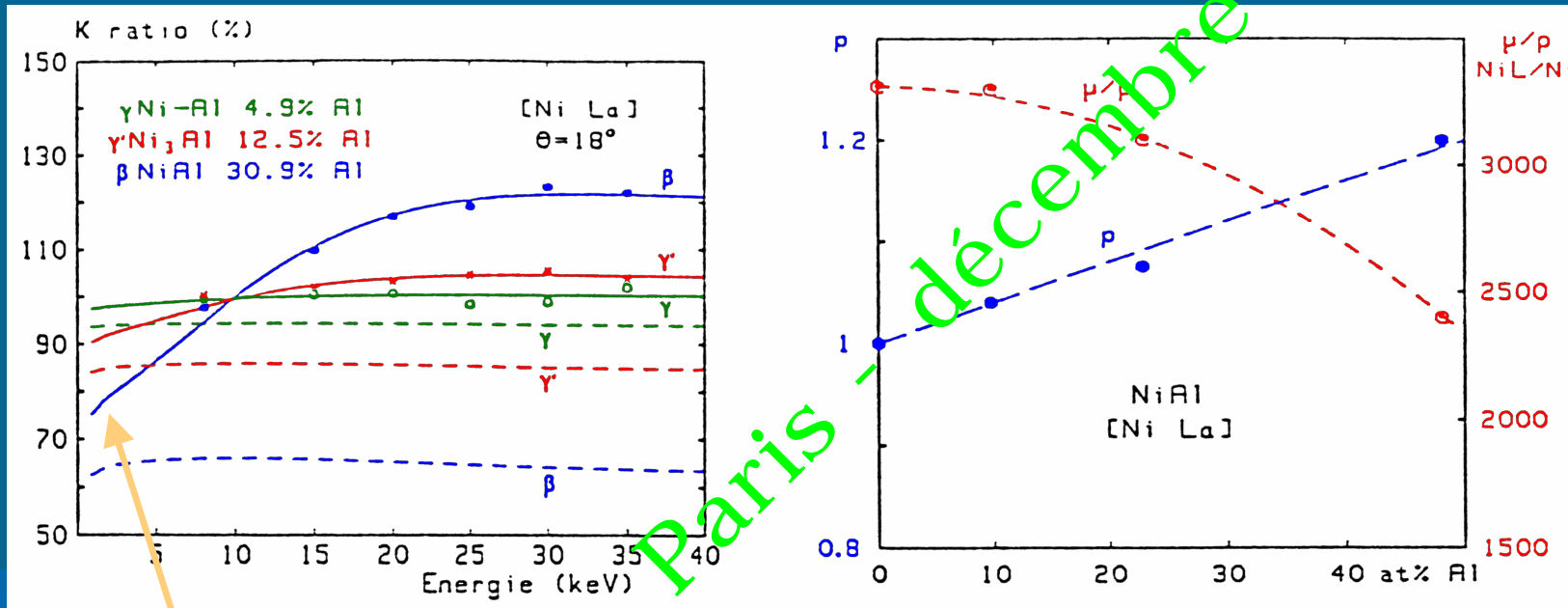
Anomalie d'absorption de Ni L $\alpha$  dans Ni pur

Emission Ni L $\alpha$  anormalement élevée dans les alliages (d'autant plus que C(Al) forte)

Paradoxe : à 15 kV, les 3 alliages émettent comme le Nickel pur !

# Rappel de résultats relatifs à Ni L $\alpha$

(Pouchou & Pichoir, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 10, 279, 1985)



Emergence 18° Alliances Ni-Al

Emission Ni L $\alpha$  anormalement élevée dans les alliages (d'autant plus que C(Al) forte)

Paradoxe : à 10 kV, les 3 alliages émettent comme le Nickel pur !

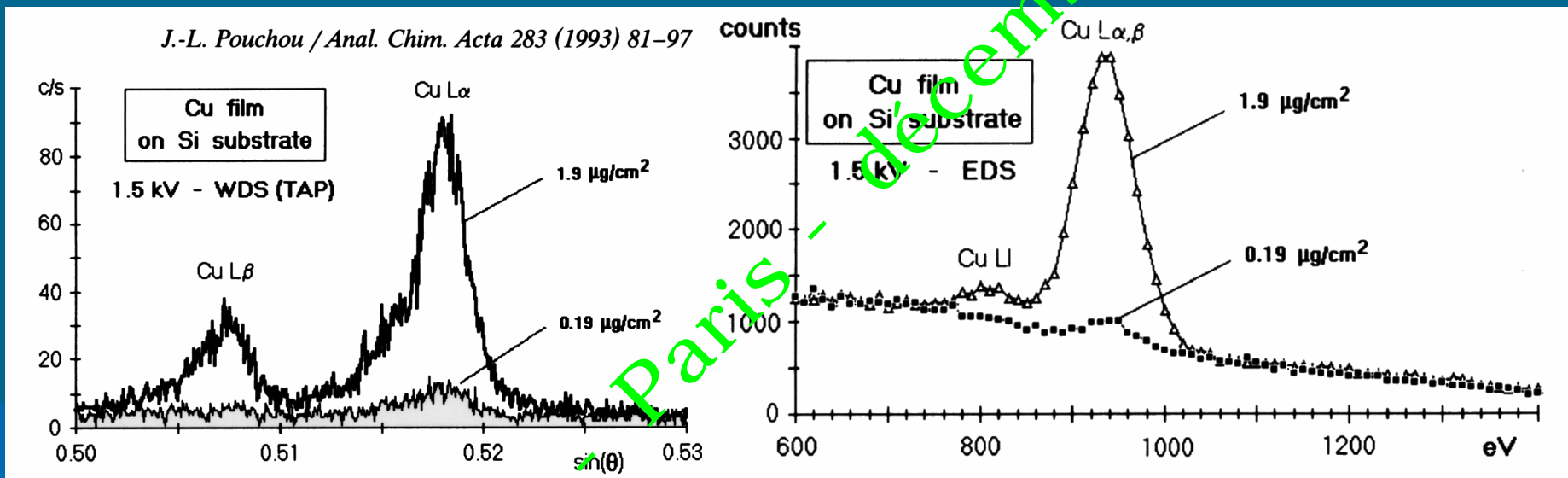
2ème partie

*Analyse de volumes stratifiés*

GN-MEBA - Paris - décembre 2005

## Quelques considérations préliminaires...

1 – La microanalyse X offre une sensibilité intéressante à la surface (surtout en spectrométrie WDS et à basse tension et/ou faible taux d'excitation).



WDS → limite de  
détection < 0.1 nm Cu

EDS → limite de  
détection ~ 0.2 nm Cu

## Quelques considérations préliminaires...

2 – La microanalyse X permet d'explorer un domaine de profondeurs assez vaste (~2 ordres de grandeur)

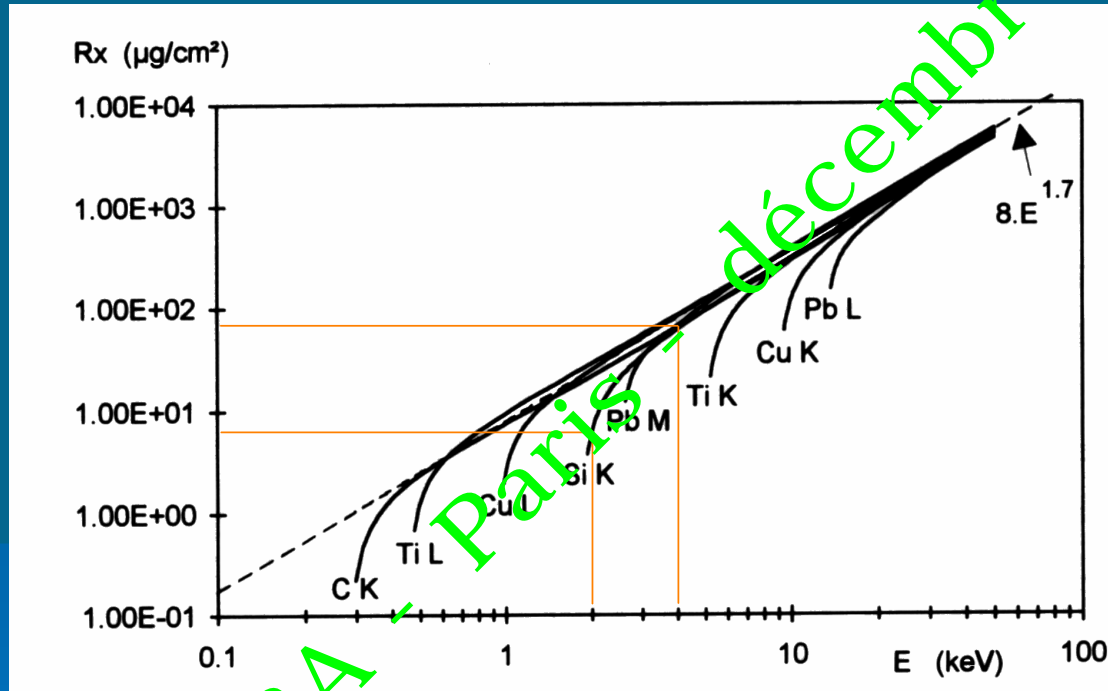


Fig. 1. Ultimate ionization depth vs. accelerating voltage in pure targets, according to the PAP model.

Mais la résolution en profondeur est assez mauvaise (la profondeur explorée varie très vite avec la tension)

## Quelques considérations préliminaires...

3 – Le signal X caractéristique mesuré à chaque tension est la somme des signaux en provenance des diverses strates de l'échantillon.

Il est d'autant plus difficile d'obtenir une information sur une couche qu'elle est :

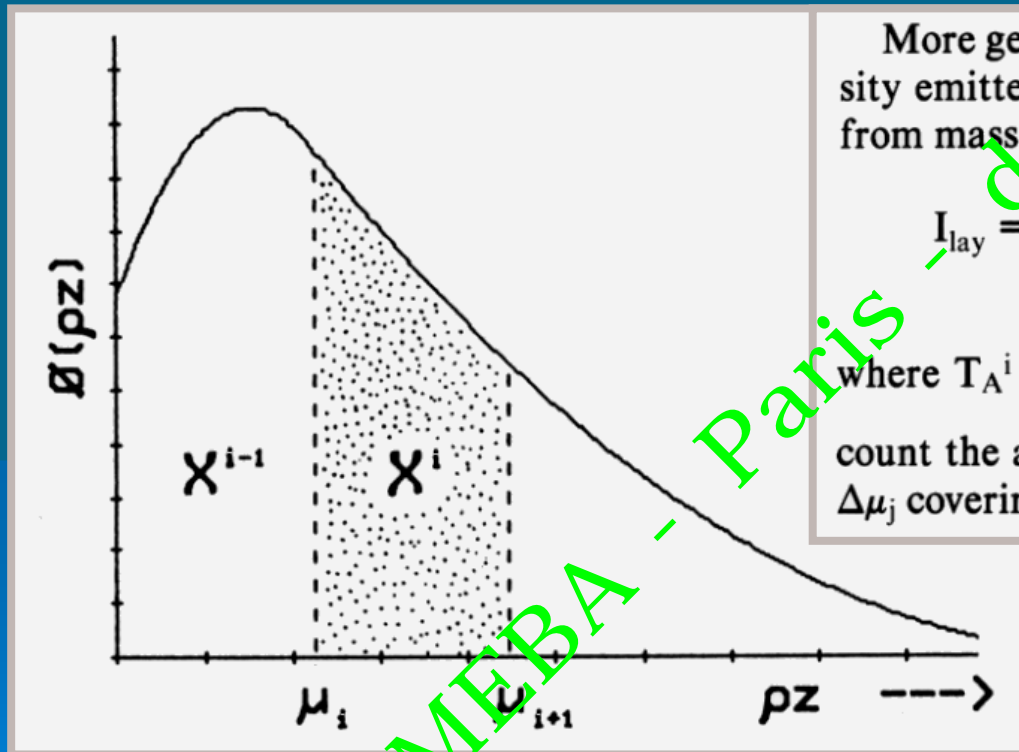
- peu épaisse
- profondément enterrée

(il faut un nombre suffisant de protons engendrés, et une absorption raisonnable du rayonnement émergent).

GN-MEBA - Paris - décembre 2005

## Quelques considérations préliminaires...

4 – Si l'on dispose d'une représentation réaliste de  $\phi(\rho z)$  pour le matériau stratifié, on accède facilement à l'intensité émergente d'une couche située entre les profondeurs  $\mu_i$  et  $\mu_{i+1}$



More generally, one can express the emerging intensity emitted by atoms A in a buried layer i extending from mass depth  $\mu_i$  to  $\mu_{i+1}$ :

$$I_{\text{lay}} = C_A^i \cdot T_A^i \int_{\mu_i}^{\mu_{i+1}} \phi_A(\rho z) \exp(-\chi_A^i \rho z) d\rho z$$

where  $T_A^i = \prod_{j=i}^{j=i-1} \exp[\Delta\mu_j(\chi_A^i - \chi_A^j)]$  takes into account the absorption by the  $i-1$  layers with thickness  $\Delta\mu_j$  covering the layer i (if  $i > 1$ ).

(Pouchou & Pichoir, Scanning, 12, 212, 1990)

## Quelques considérations préliminaires...

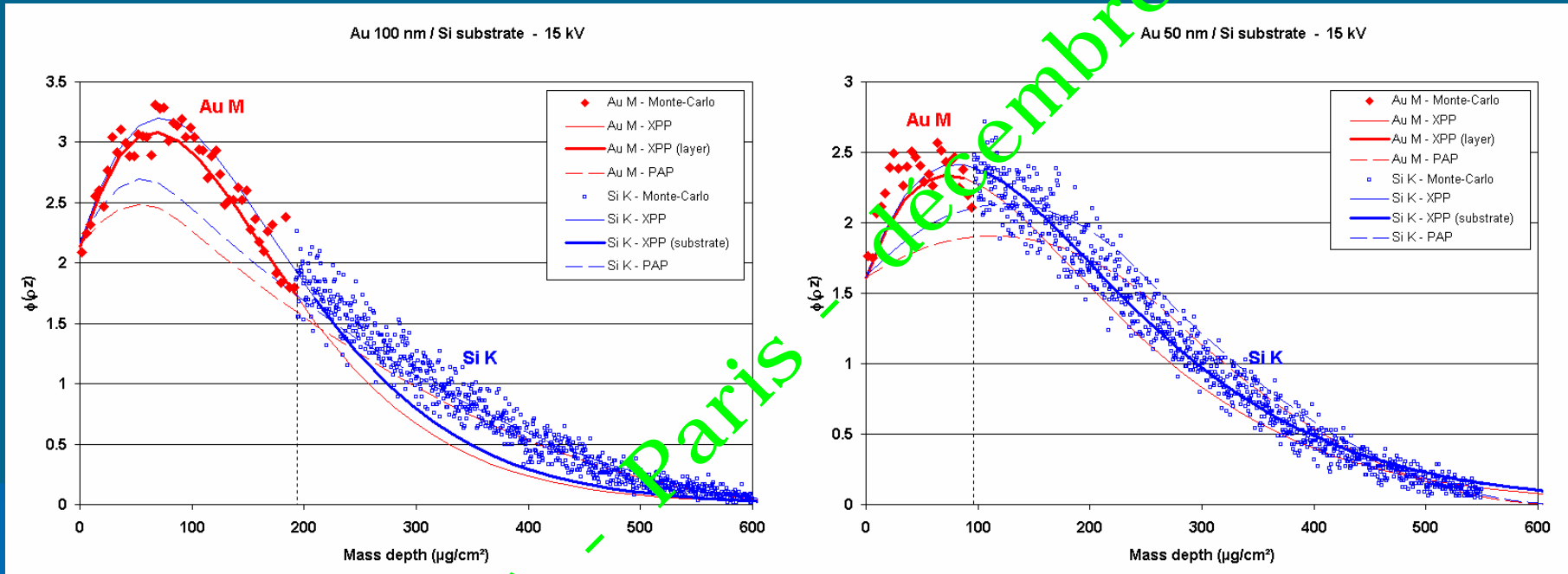
5 – En pratique, les modèles analytiques utilisent des fonctions  $\phi(\rho z)$  similaires à celles d'échantillons homogènes, mais avec une adaptation des 4 paramètres de base (avec lois de pondération).

Cette approximation est plus ou moins valable selon les situations (degré d'inhomogénéité en Z, épaisseurs concernées).

# Limites de l'approximation continue pour $\phi(\rho z)$

Cas d'une couche de matériau lourd sur substrat léger

Comparaison modèles analytiques (XPP, PAP) avec simulation de M-C (Hurricane)



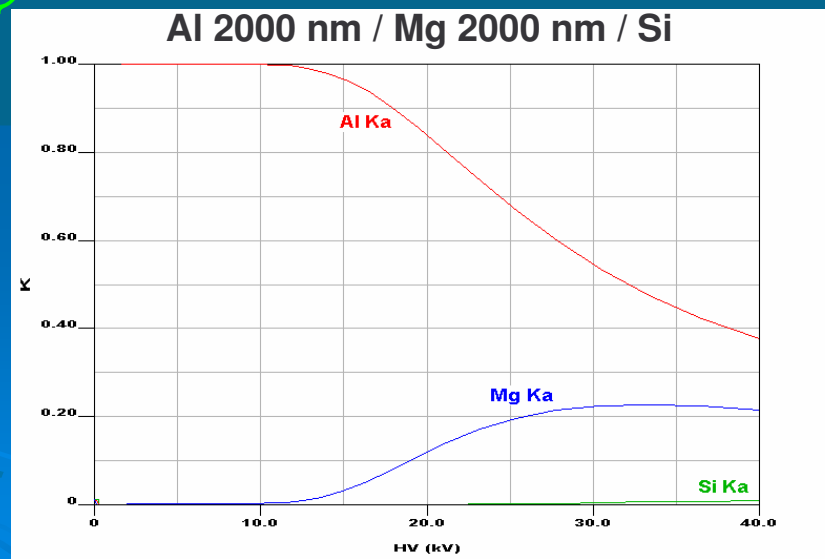
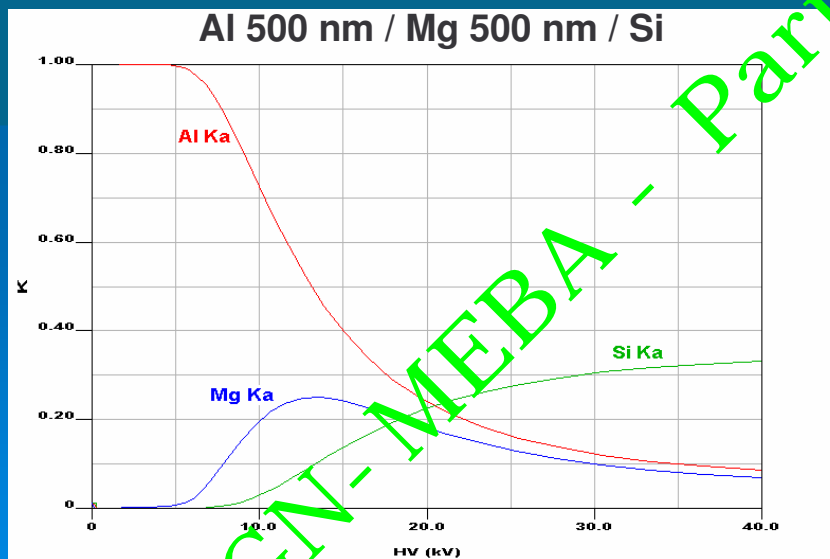
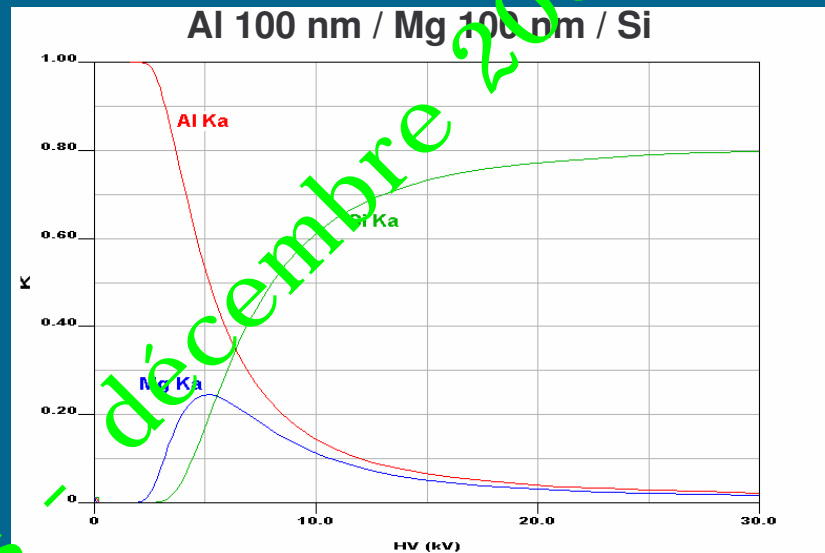
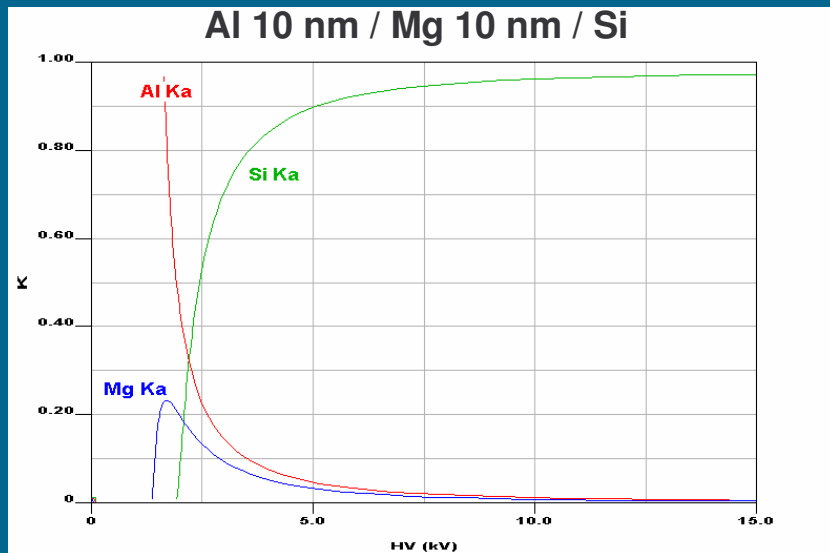
15 kV – 100 nm Au

XPP → OK pour la couche  
 PAP → OK pour le substrat

15 kV – 50 nm Au

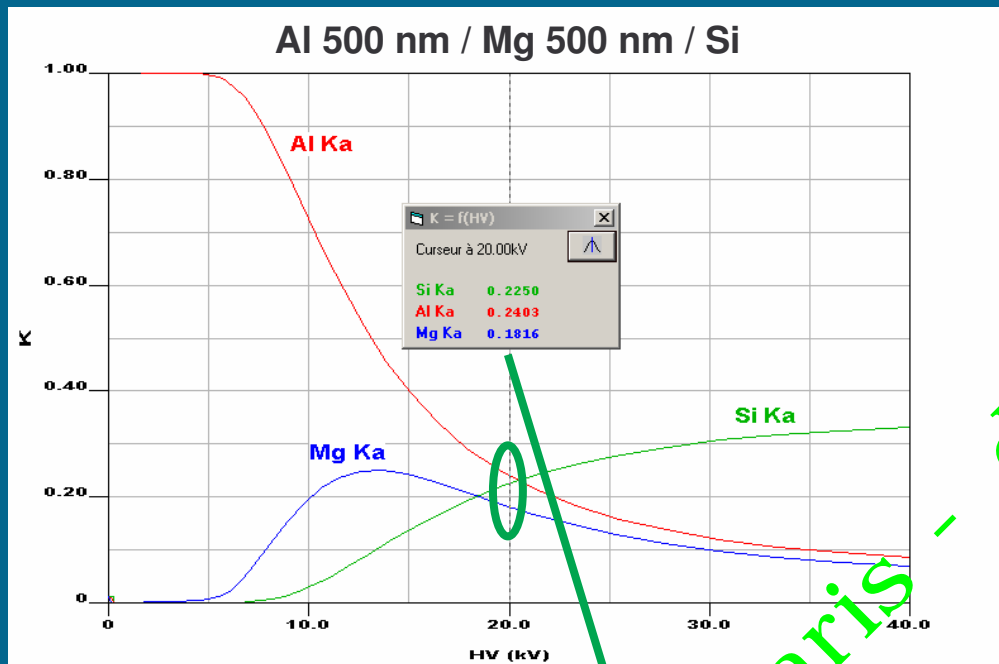
XPP → moins bon pour la couche  
 XPP → OK pour le substrat

# $K = f(HV)$ Exemple de Al / Mg / Si



GN-MEBA - Paris  
décembre 2005

# $K = f(HV)$ Exemple de Al / Mg / Si

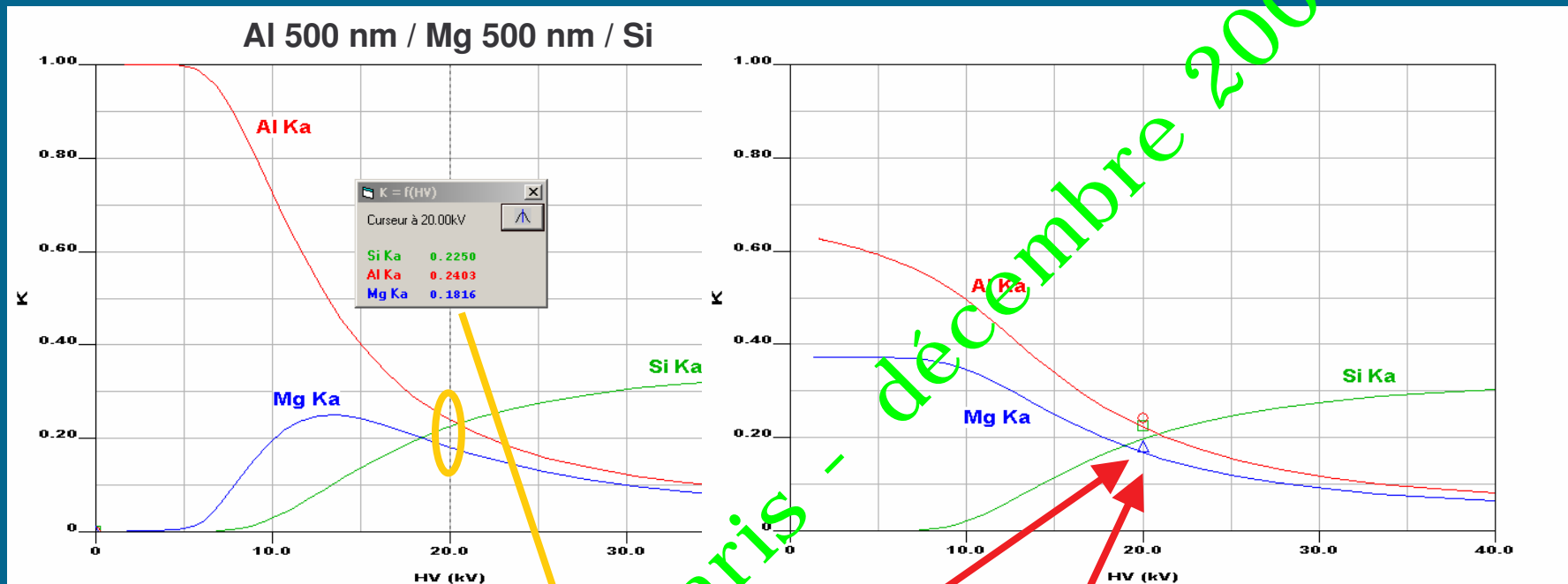


Itération à partir des K-ratios à 20 kV

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique (µg/cm²)	Epaisseur (nm)	Densité
1	Al	k 1.0000	1.0000	135.	501.2	2.70
2	Mg	k 1.0000	1.0000	87.1	500.5	1.74
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000			

GN-MEBA - Paris - décembre 2005

# $K = f(HV)$ Exemple de Al / Mg / Si



Itération avec hypothèse couche unique  $Al_xMg_{1-x}$

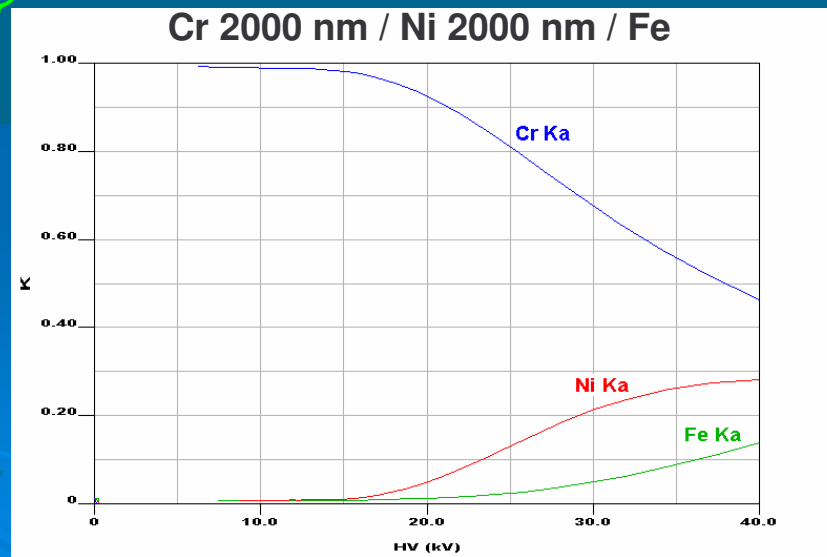
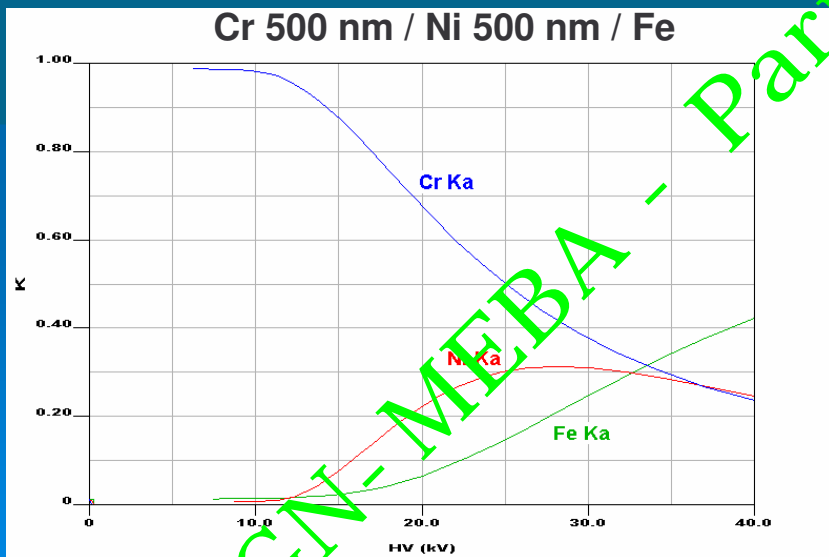
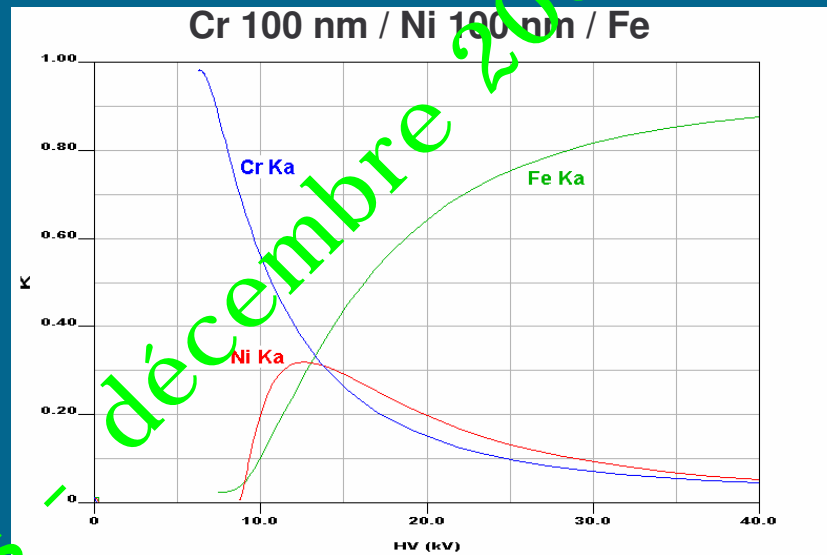
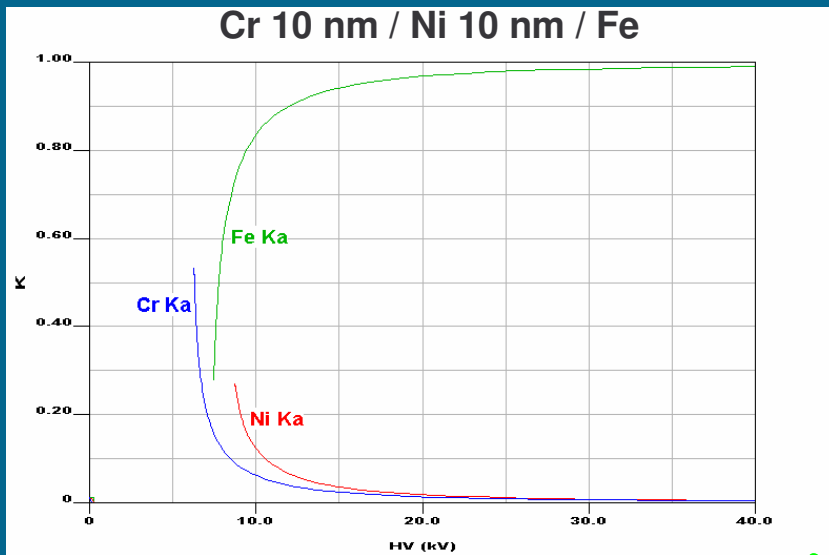
Description de l'Echantillon

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Epaisseur (nm)	Densité
1	Al	u 0.3899	0.6148	u 239.	1025.	2.33
	Mg	u 0.3899	0.3852			
Substrat	Si	k 1.0000	1.0000			

→ Conclusion partielle:  
pour lever les ambiguïtés, il est souhaitable de  
faire des mesures à diverses tensions...  
**de préférence bien choisies !**

GN-MEBA - Paris - Décembre 2005

$K = f(HV)$  Exemple de Cr / Ni / Fe Raies K

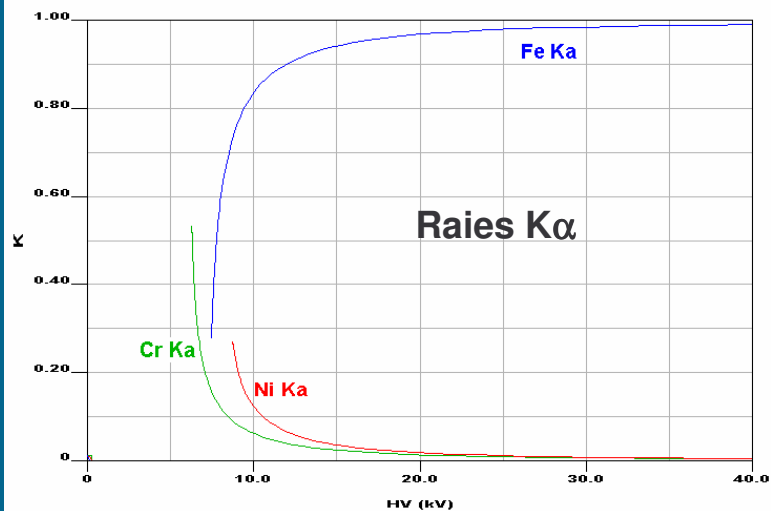


décembre 2005

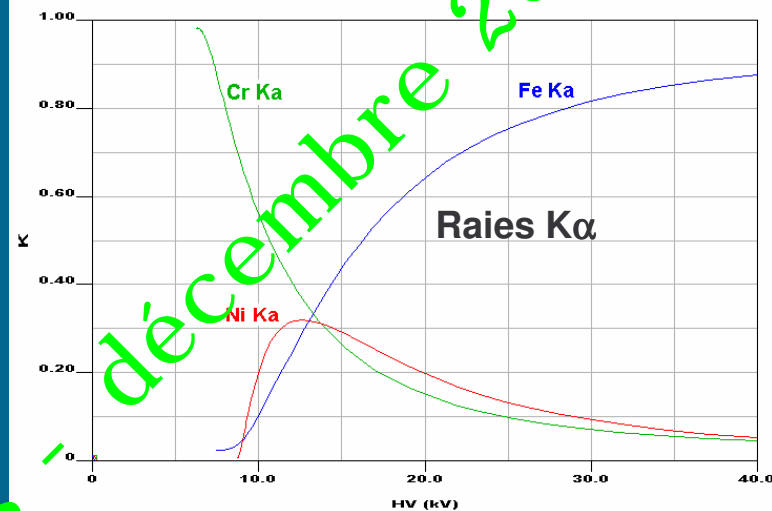
GN-MEBA - Paris

# Raies K ou L ? Exemple de Cr / Ni / Fe

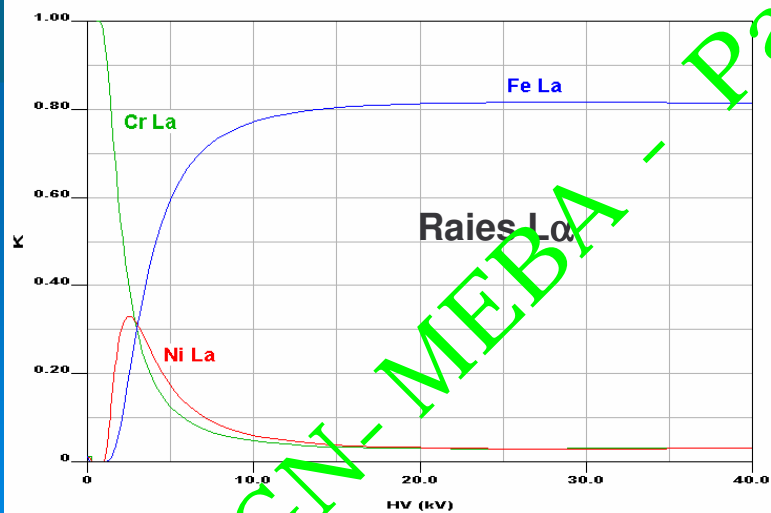
Cr 10 nm / Ni 10 nm / Fe



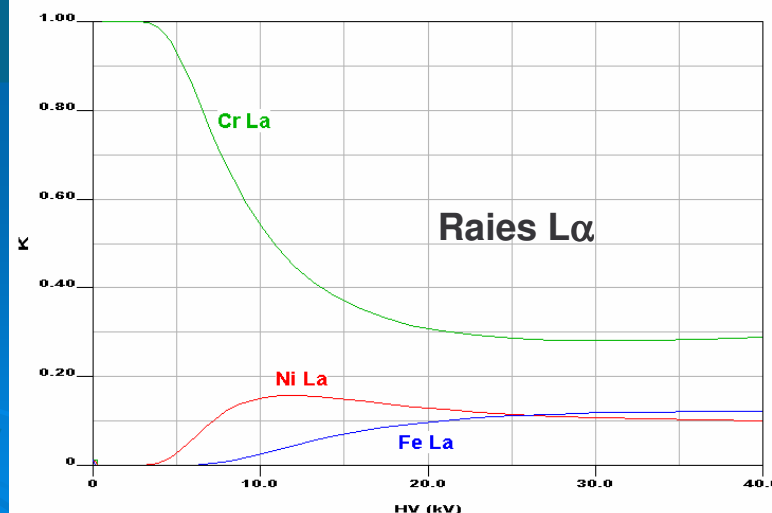
Cr 100 nm / Ni 100 nm / Fe



Cr 10 nm / Ni 10 nm / Fe



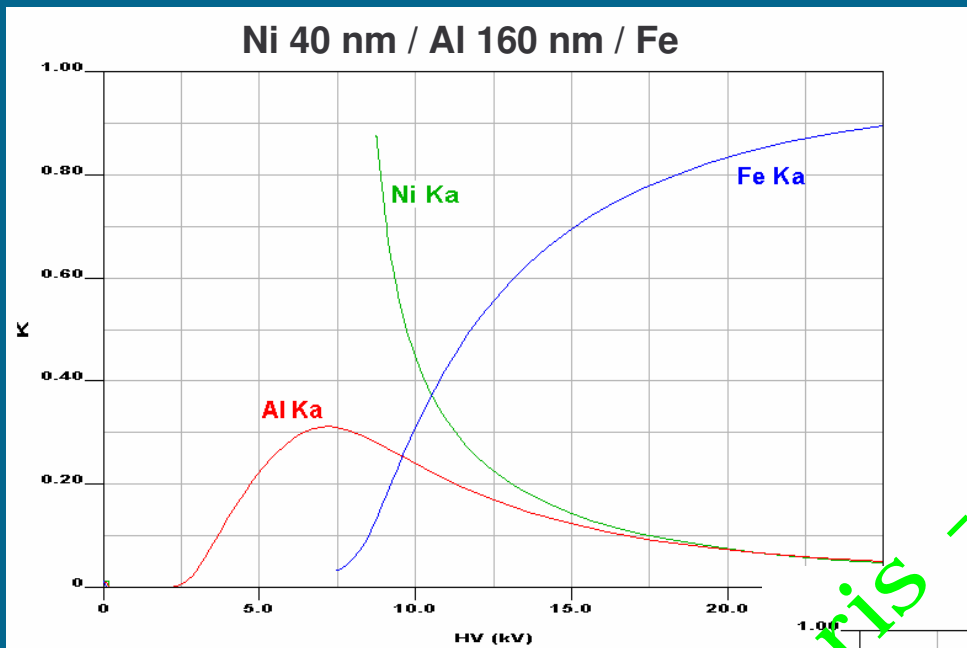
Cr 100 nm / Ni 100 nm / Fe



GN-MEBA - Paris

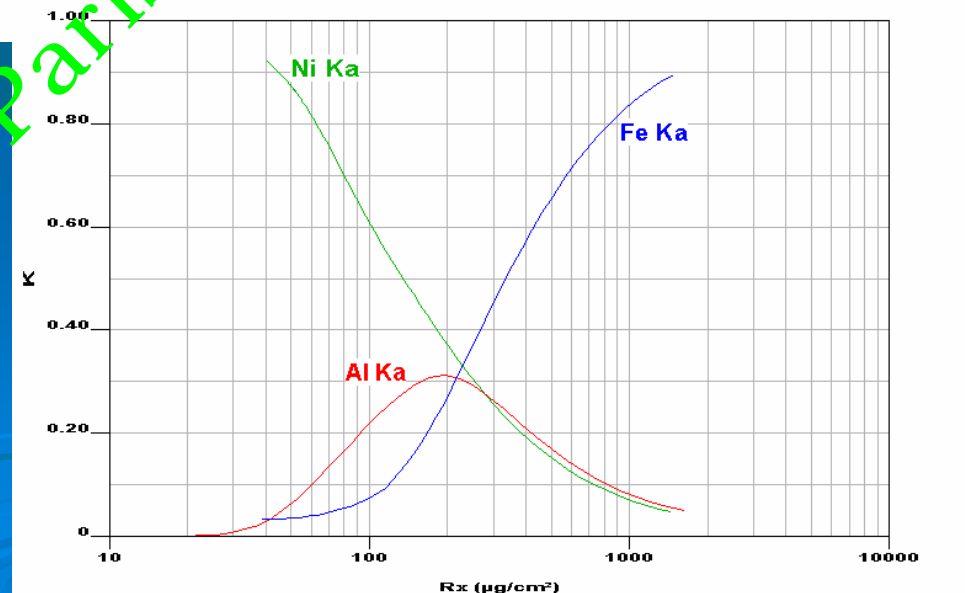
décembre 2005

# Quelle représentation ? Exemple de Ni / Al / Fe



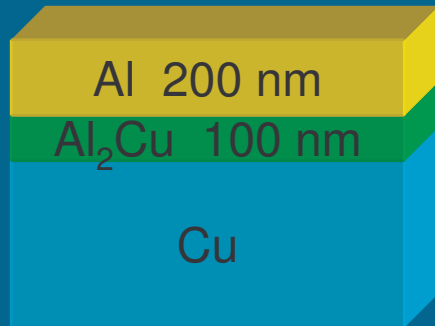
← K en fonction de la tension

K en fonction de la profondeur d'ionisation →



GN-MEBA - Paris - décembre 2005

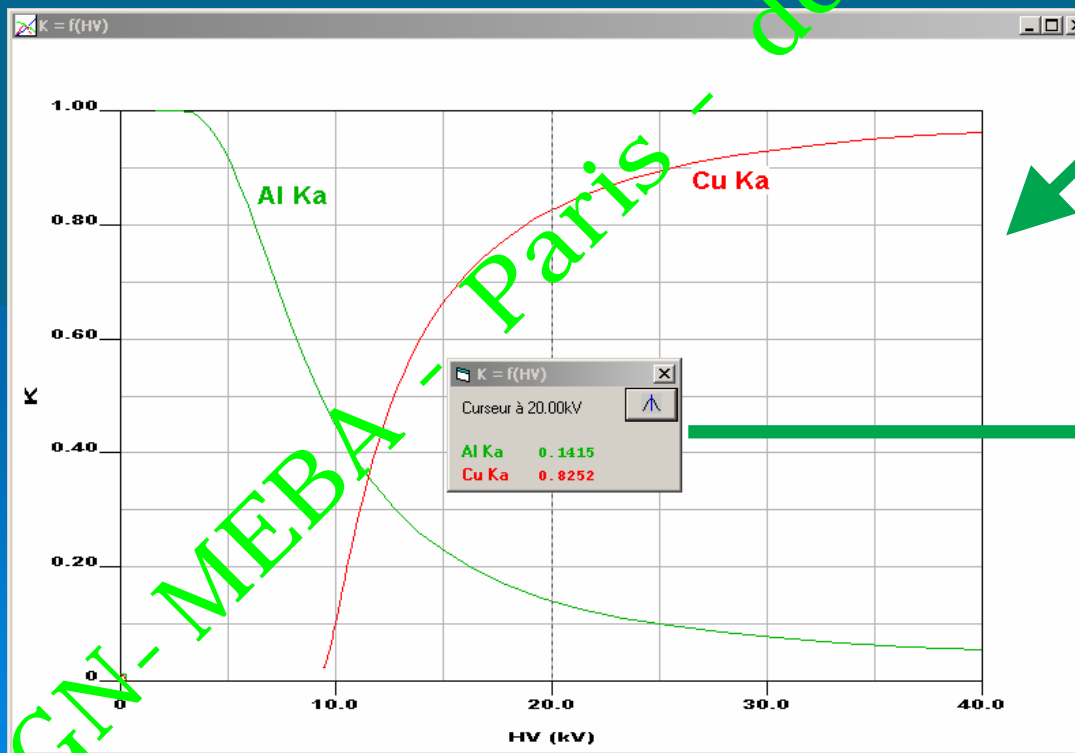
# Exemple de situation inextricable (éléments communs)



Description de l'Echantillon

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique (µg/cm <sup>2</sup> )	Epaisseur (nm)	Densité
1	Al	k 1.0000	1.0000	54.0	200.0	2.70
2	Al	k 0.4593	2.0000	47.8	100.0	4.78
	Cu	k 0.5407	1.0000			
Substrat	Cu	k 1.0000	1.0000			

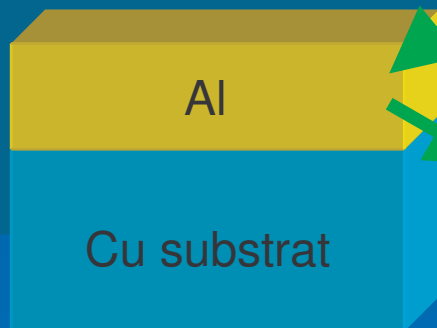
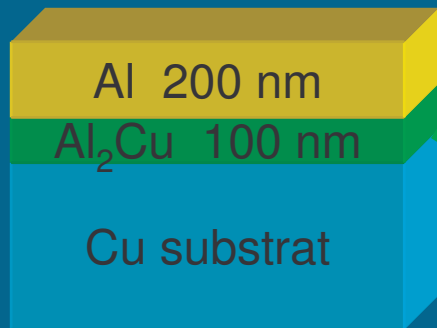
Hypothèse



K vs HV

K-ratios hypothétiques

# Exemple de situation inextricable (éléments communs)

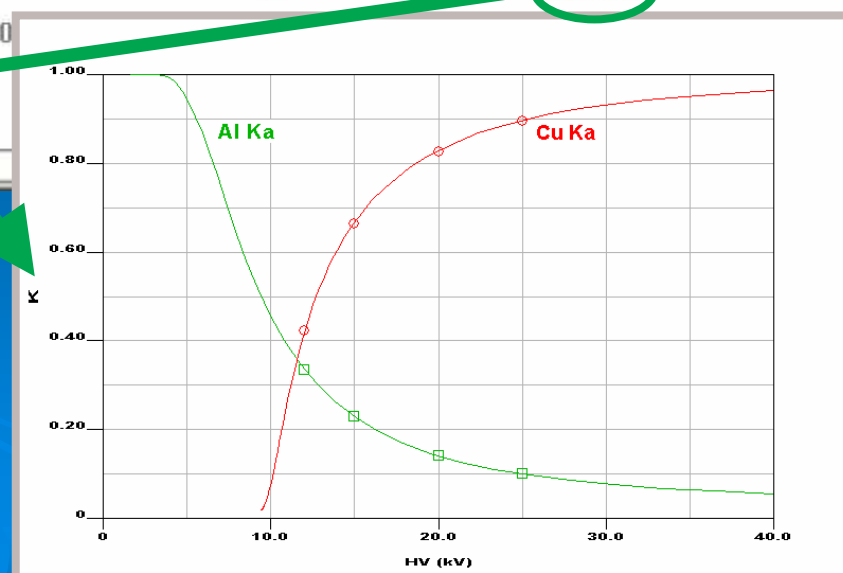


Données Expérimentales

anal.	Elément	Raie	Standard	HVstd	HVx	Ix/Istd	Kratio
	+F	+F		+F			
<input checked="" type="checkbox"/>	Al	Ka		12.00	12.00	0.3339	0.3339
				15.00	15.00	0.2287	0.2287
				20.00	20.00	0.1415	0.1415
				25.00	25.00	0.0999	0.0999
<input checked="" type="checkbox"/>	Cu	Ka		12.00	12.00	0.4234	0.4234
				15.00	15.00	0.6634	0.6634
				20.00	20.00	0.8252	0.8252
				25.00	25.00	0.8942	0.8942

Description de l'Echantillon

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique (µg/cm²)	Epaisseur (nm)	Densité
+F↑↓	+F↑↓					
1	Al	k 1.0000	1.0000	74.7	276.7	2.70
Substrat	Cu	k 1.0000				



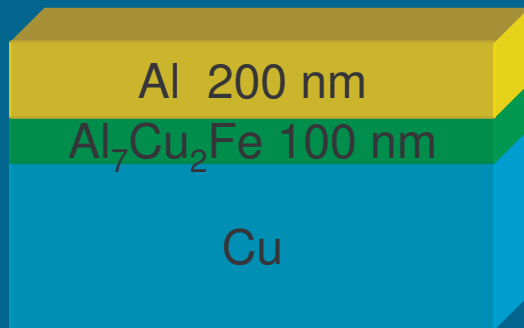
→ on trouve une masse d'Al par cm<sup>2</sup> correcte, mais on n'est pas sensible à la façon dont Al est reparti en profondeur.

Parade → profil sur coupe biaisée

décembre 2005

GN-MEBA - Paris

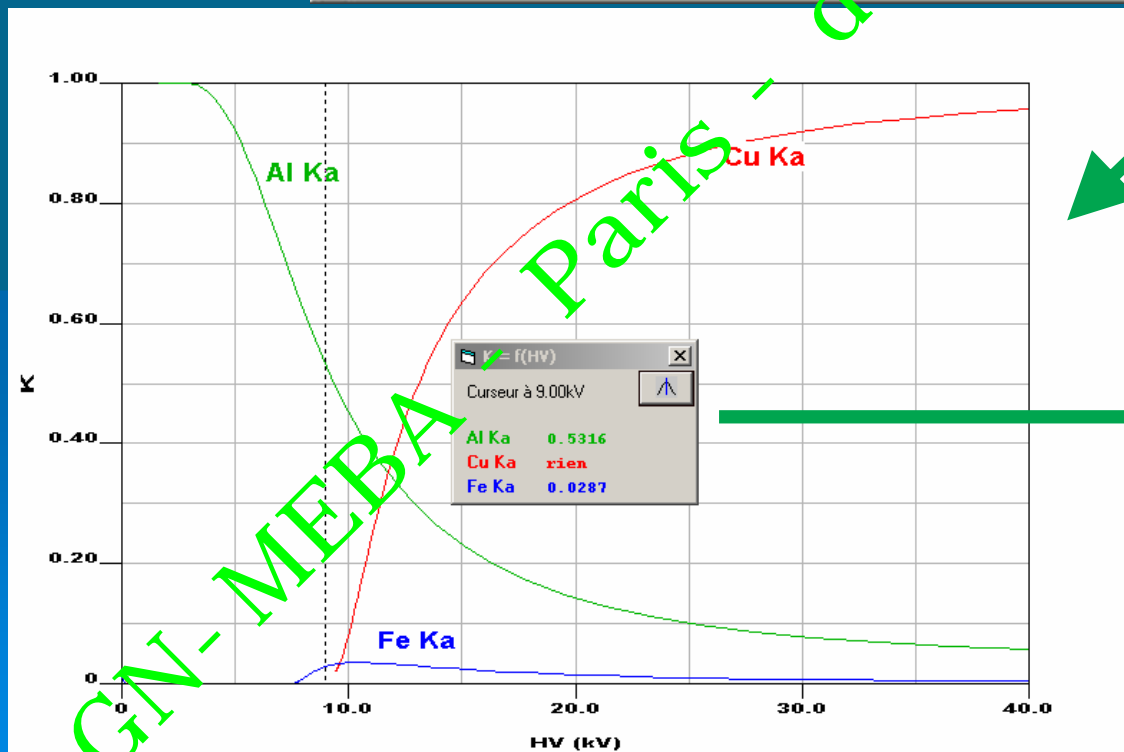
# Un 3ème élément (Fe) → la situation se débloque



Description de l'Echantillon

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique (µg/cm²)	Epaisseur (nm)	Densité
1	Al	k 1.0000	1.0000	54.0	200.0	2.70
2	Al	k 0.5080	7.0000	44.6	100.0	4.46
	Cu	k 0.3418	2.0000			
	Fe	k 0.1502	1.0000			
Substrat	Cu	k 1.0000	1.0000			

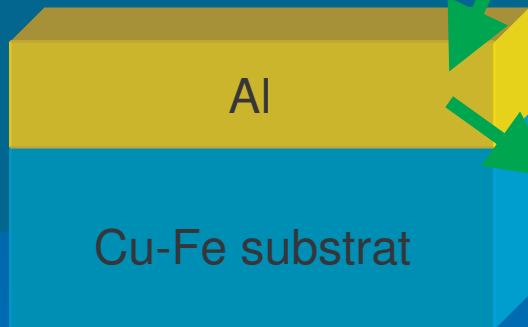
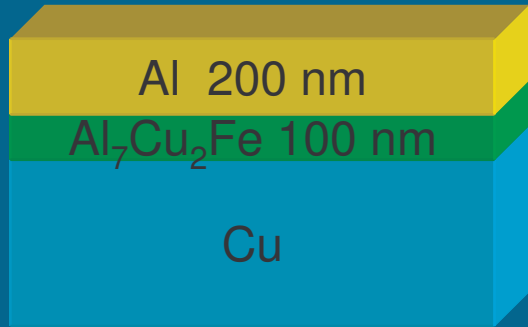
Hypothèse



K vs HV

K-ratios hypothétiques

# Un 3ème élément (Fe) → la situation se débloque

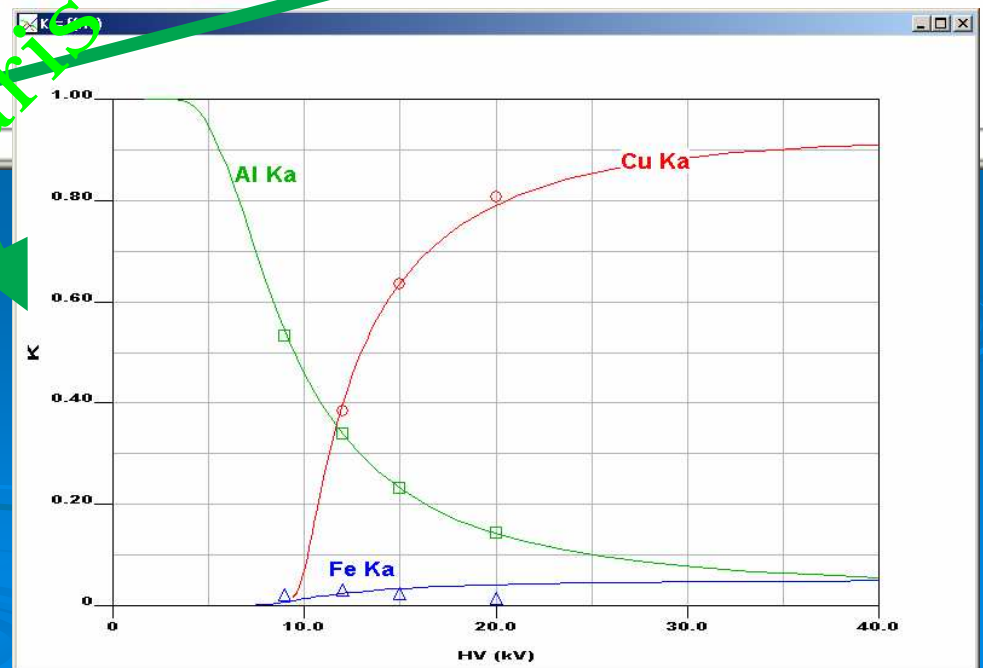


Données Expérimentales

anal.	Elément	Raie	Standard	HVstd	H <sub>v</sub> x	I <sub>x</sub> /Istd	Kratio
<input checked="" type="checkbox"/>	Al	Ka		9.00 12.00 15.00 20.00	9.00 12.00 15.00 20.00	0.5316 0.3382 0.2317 0.1434	0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

Description de l'Echantillon

Couche	Elément	Conc	# atomes	Ep. massique (µg/cm <sup>2</sup> )	Epaisseur (nm)	Densité
1	Al	k 1.0000	1.0000	u 75.2	278.5	2.70
Substrat	Cu	u 0.9617	0.9566			
	Fe	u 0.0383	0.0434			



→ l'accord serait satisfaisant pour Al et Cu, mais pas pour Fe qui lève l'ambiguïté.

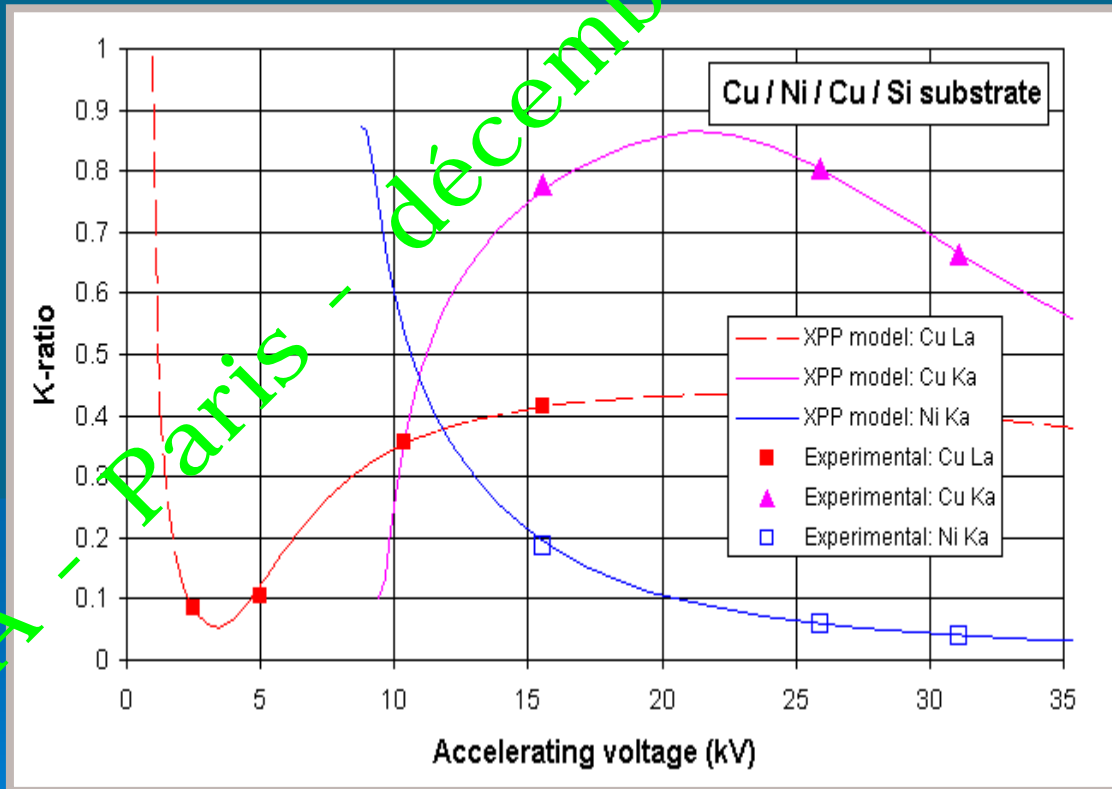
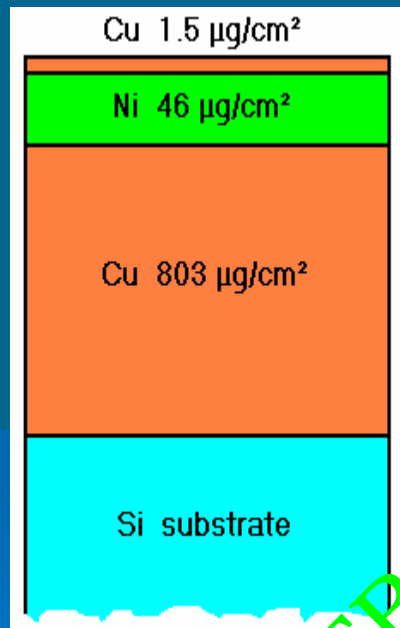
GN-MEBA - Paris - décembre 2005

# Utilisation simultanée de 2 raies pour un même élément

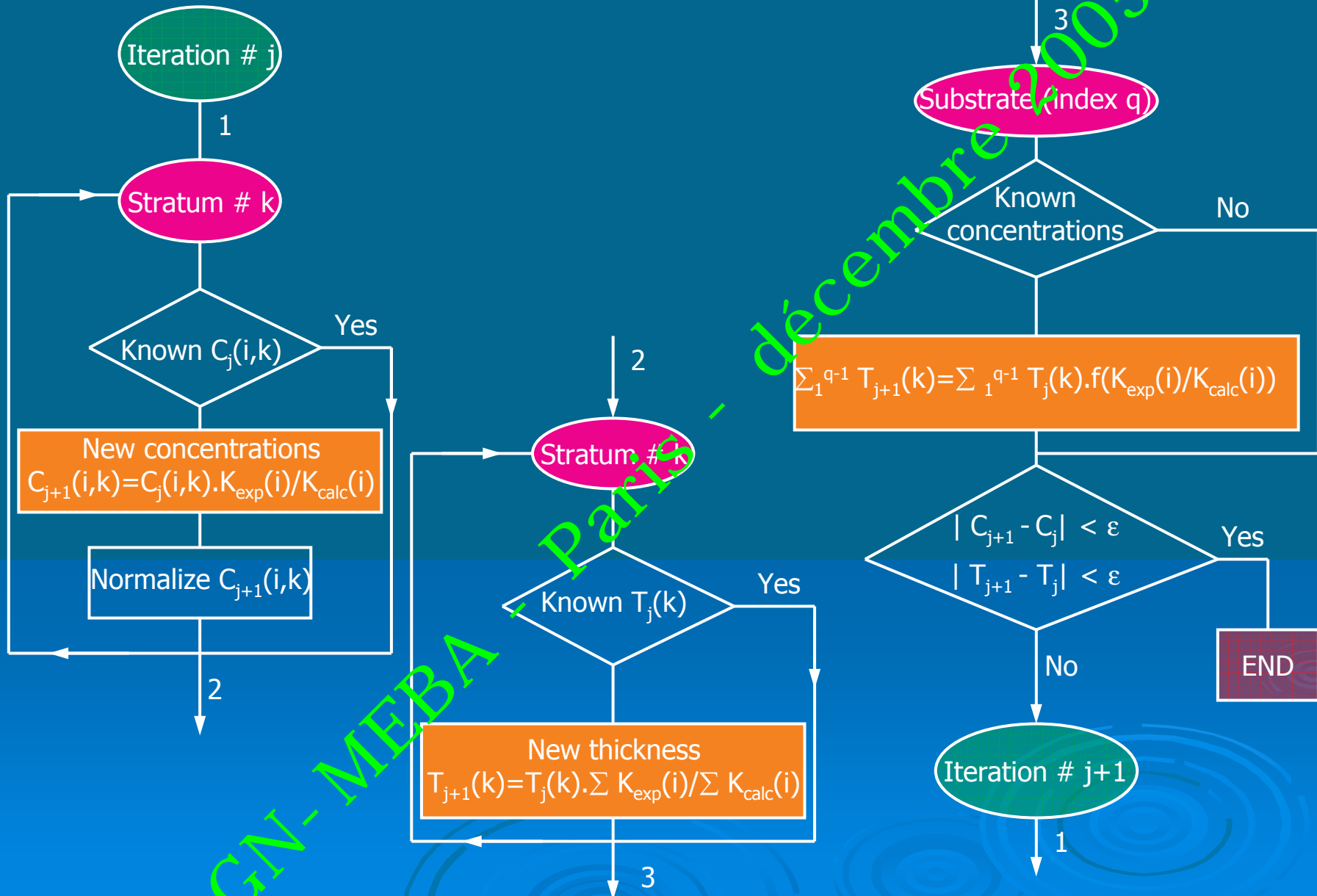
Exemple: raies Cu L $\alpha$  et Cu K $\alpha$

1.7 nm  
50 nm

900 nm



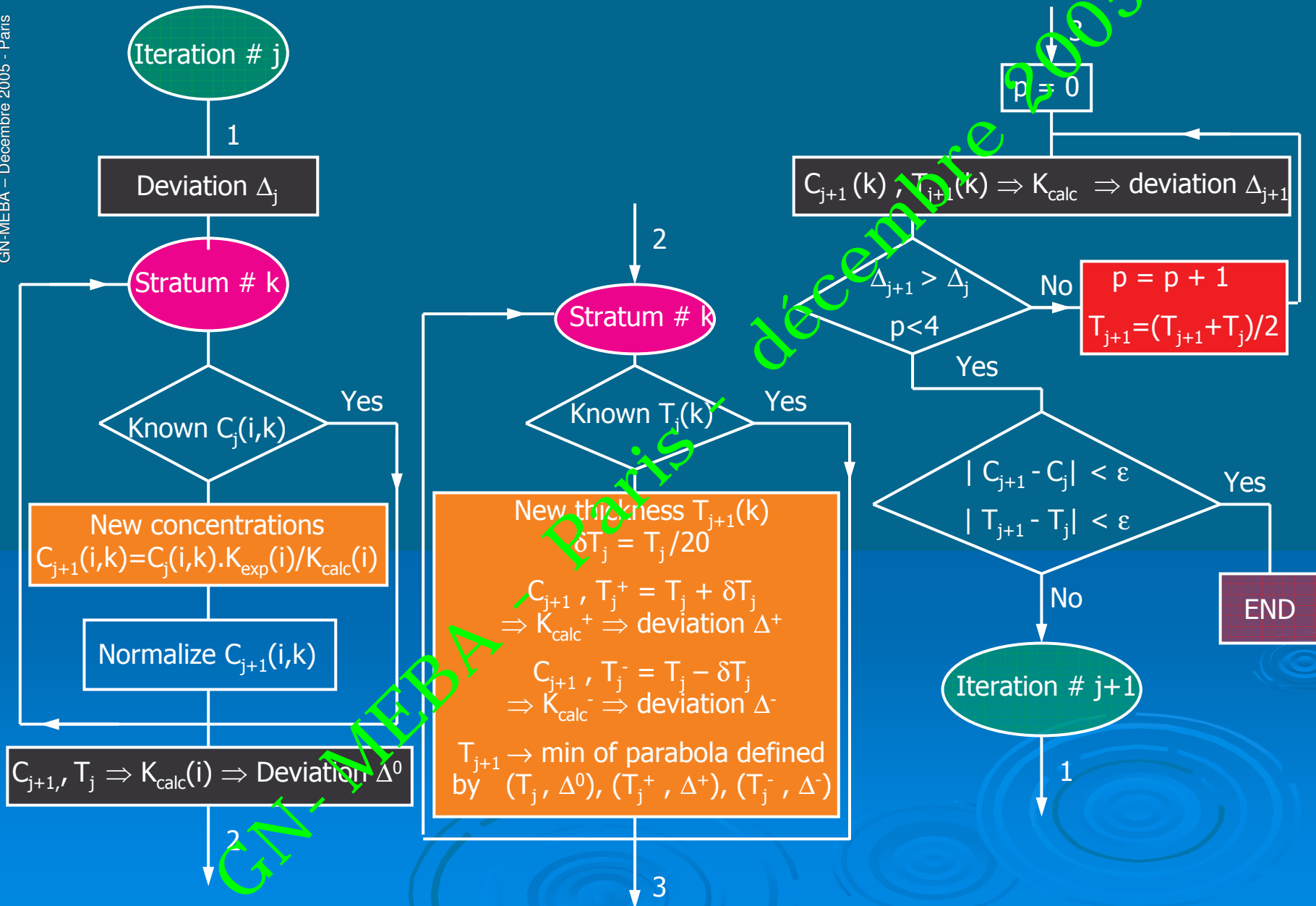
# Itération simple (pas d'élément commun)



GN-MEBA - Paris - décembre 2005

# Itération complexe (élément commun)

GN-MEBA - Décembre 2005 - Paris



décembre 2005

GN-MEBA

Paris

## CONCLUSIONS

*Par rapport à l'époque des pionniers, les procédures de microanalyse quantitative ont sensiblement progressé avec l'avènement des **approches  $\phi(\rho z)$** . Il existe actuellement des logiciels d'emploi aisé qui permettent d'évaluer plus précisément les phénomènes qui influent sur les émissions X caractéristiques. L'étude des comportements des intensités X ou des **K-ratios en fonction de la tension d'accélération** est souvent essentielle pour les résultats des mesures. Des résultats inattendus peuvent survenir lorsque l'échantillon analysé est **hétérogène ou isolant**, lorsque les **raies d'émission** sont influencées par les **liaisons chimiques**, ou lorsque sont utilisés des **coefficients d'absorption incorrects**.*

*Les procédures adaptées aux **échantillons stratifiés** permettent souvent de caractériser efficacement **l'épaisseur et la composition** de couches superficielles (éventuellement multiples), mais des limitations peuvent apparaître lorsqu'il existe des **éléments communs à plusieurs strates**.*

*Les situations plus complexes d'**échantillons hétérogènes** doivent être abordées par des méthodes de **simulation (Monte-Carlo)**.*