

PARIS 3 – 4 décembre 2009

Microanalyse X quantitative : quelle fiabilité pour quelle analyse ?

Introduction Les principes de l'analyse quantitative

Jacky Ruste

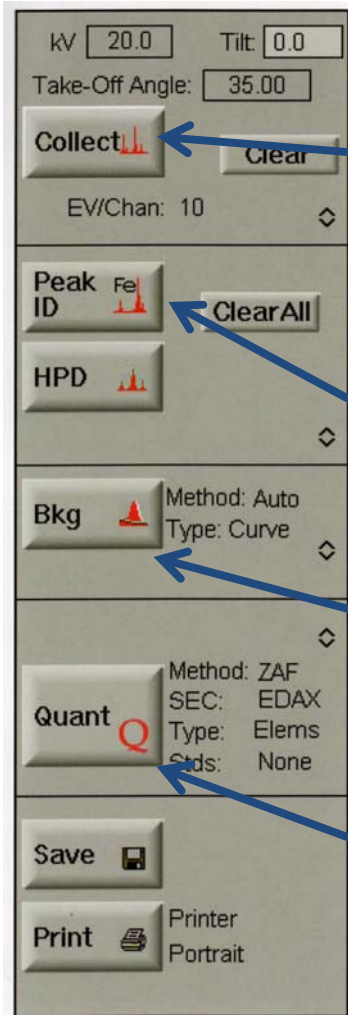
**Quelque soit votre échantillon, son état de surface,
vos conditions opératoires...
votre instrument vous donnera sans état d'âme
des résultats quantitatifs !**

Que valent ces résultats ? quelle en sera la précision ?...

**On ne doit envisager de quantifier un spectre qu'après
une étude qualitative très soignée :**

- Identification de l'ensemble des raies présentes**
- Elimination de tous les artefacts possibles :**
 - pics d'empilement**
 - pics d'échappement...**

La microanalyse X quantitative en EDS, comment ça marche ?



1 – On sélectionne la zone d'analyse

2 – On choisit les paramètres d'analyse

3 – On fait l'acquisition d'un spectre

4 – On identifie les raies du spectre

5 – On soustrait le fond continu

6 – On recherche d'éventuelles interférences et on « déconvolue »

7 – On lance la quantification

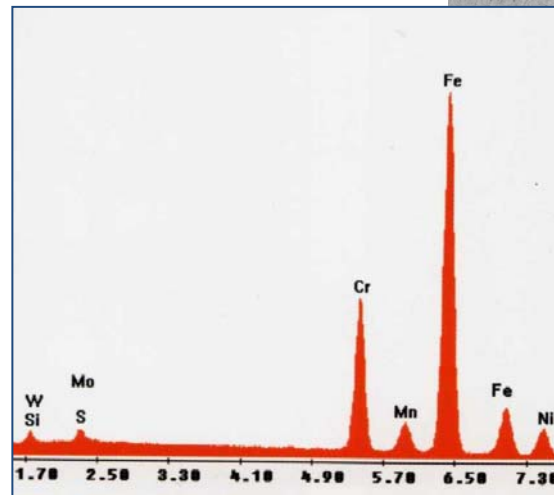
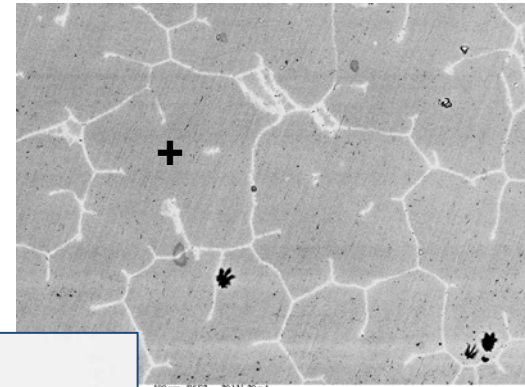
en choisissant le cas échéant les options :

- la méthode de correction (ZAF, PhiRoz...)

- le type d'analyse :

- avec ou sans témoin

- élémentaire, oxydes, élément non dosé ...



Et en final on obtient généralement ceci :

Comment le lire et l'interpréter ?

Wt% : titre massique

« teneur » massique de l'élément analysé : rapport de la masse de l'élément analysé à la masse totale analysée

$$Wt\% = 100 \frac{m_A}{\sum_{i=A,B,C...} m_i}$$

k-ratio :

rapport de l'intensité mesurée sur l'échantillon à l'intensité « mesurée » sur un témoin pur

facteurs correctifs

k=(Z.A.F.) Wt

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.65	1.28	0.0032	1.1142	0.4341	1.0015
MoL	0.70	0.40	0.0050	0.8994	0.7942	1.0018
S K	0.27	0.46	0.0020	1.1210	0.6626	1.0048
CrK	17.62	18.65	0.2015	0.9964	0.9882	1.1614
MnK	1.75	1.75	0.0172	0.9792	0.9950	1.0078
FeK	70.78	69.74	0.6919	0.9985	0.9692	1.0101
NiK	8.23	7.71	0.0748	1.0159	0.8949	1.0000
Total	100.00	100.00				

Ici la somme des titres massiques est normalisée ce qui n'est pas toujours le cas...
A éviter si possible

$$At\% (A) = \frac{Wt\% / A}{\sum_{i=A,B,C...} [Wt\% (A_i) / A_i]}$$

Questions :

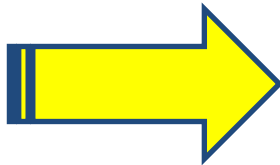
1 – Quelle est la validité de ces résultats ?

2 – Quelle est la précision de ces résultats ?

⇒ calculs statistiques

quelles sont les autres sources d'erreurs ?

3 – comment faire pour améliorer la qualité des analyses ?



**Déterminer tous les paramètres instrumentaux
et théoriques qui interviennent**

Analyse quantitative : quels sont les paramètres influents ?

- homogène dans la zone analysée
- plan
- poli
- conducteur
- dense ...

échantillon

réglage et position
du détecteur X (EDS)

- distance de travail
- distance du détecteur
- résolution
- efficacité de détection
- calibration en énergie
- gamme d'analyse (0-10, 0-20 keV...)
- énergie par canal (10 eV, 20 eV...)

témoins

origine et qualité des témoins
réels ? bibliothèques ?
« constructeur » ou « personnelle » ?

Paramètres
influents

Paramètres d'analyse

- choix des raies d'analyse
- tension d'accélération
- intensité du faisceau électronique
- temps d'acquisition des spectres

Procédure de quantification

- suppression du fond continu
- méthode de « déconvolution »
- choix de la méthode : ZAF, Phiroz, autre...

Question : avez-vous le choix ?

Mode d'analyse

- avec ou sans témoin
- élément(s) dosé(s) par différence
ou par stœchiométrie ?

Analyse en pression contrôlée

pression et nature du gaz

Optimiser ces paramètres, ce n'est pas toujours chose facile !

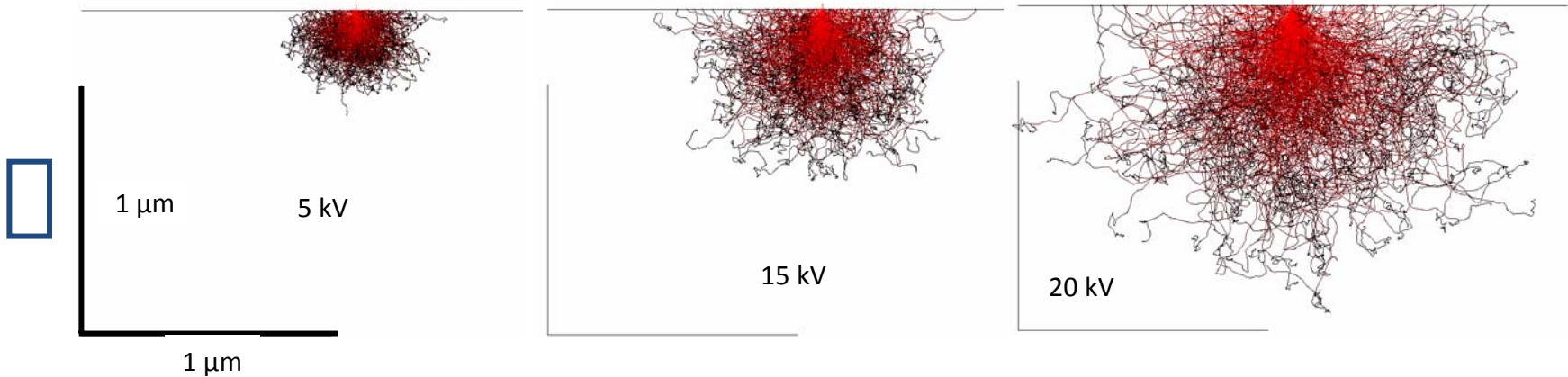
I - Les paramètres d'analyse

1 - Choix de la tension d'accélération

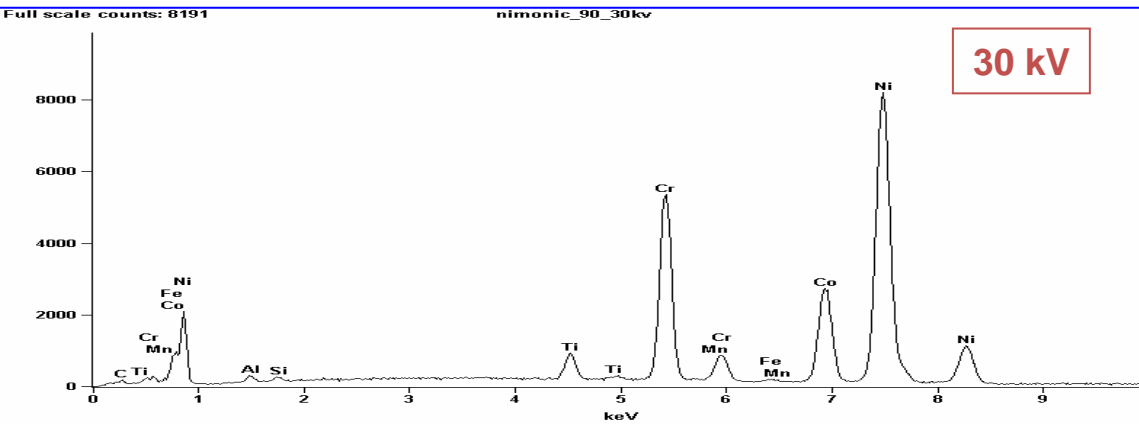
L'ionisation (section efficace d'ionisation)

Capacité de pouvoir exciter et donc analyser certaines raies

Volume de la zone d'analyse



Simulation de Monte Carlo dans une cible de fer pour différentes tensions d'accélération

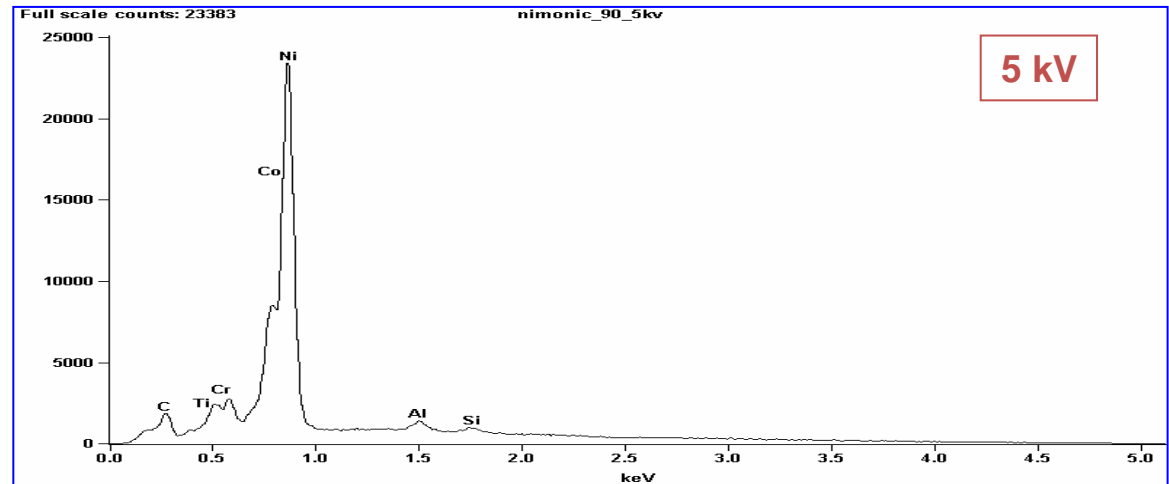
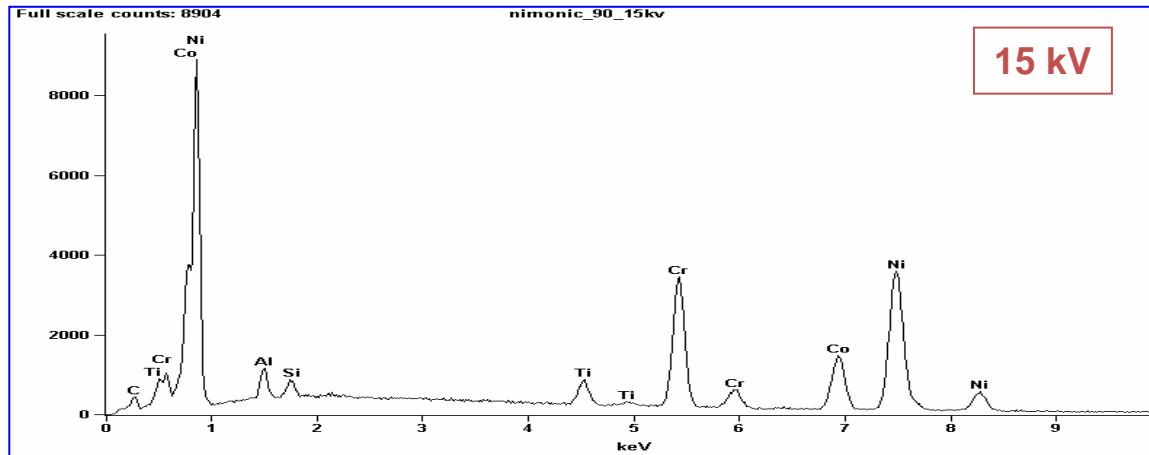


***A une tension donnée,
la section efficace d'ionisation
est très différente selon les
éléments analysés...***

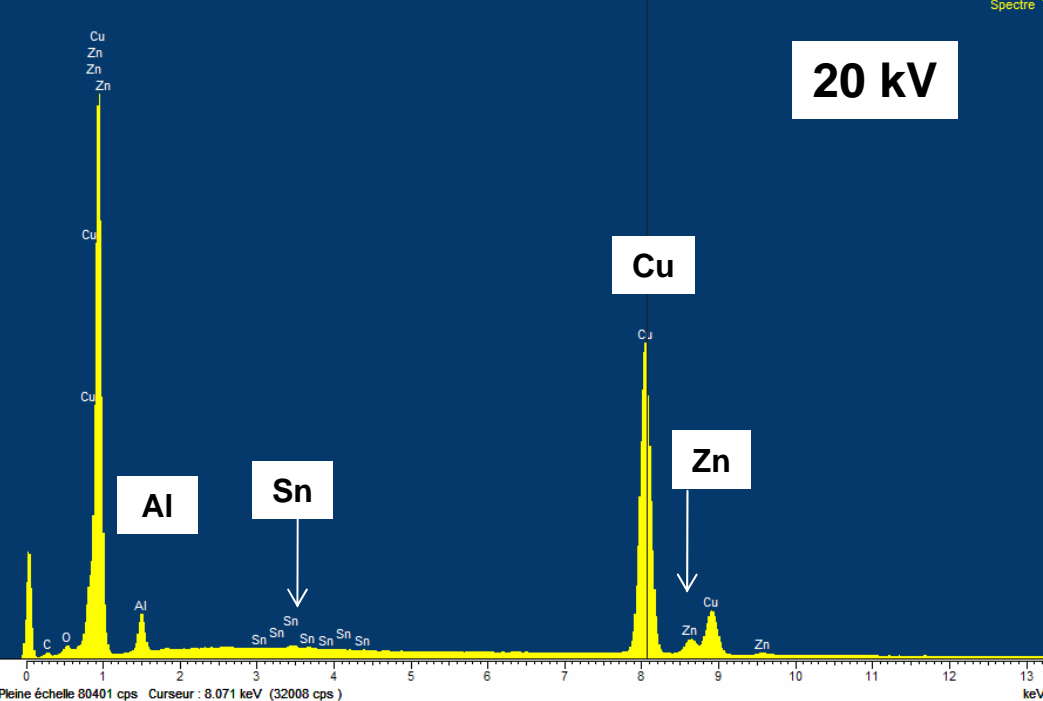
(Documents F. Grillon)

Nimonic 90

58,6% Ni
19,4% Cr
17,0% Co
2,4% Ti
1,1% Al
0,5% Si
0,3% Mn
0,2% Fe



***La forme des spectres est
directement liée à la
tension d'accélération, aux
phénomènes d'absorption,
de fluorescence...
et donc détermine les
éléments analysables...***



Echantillon test

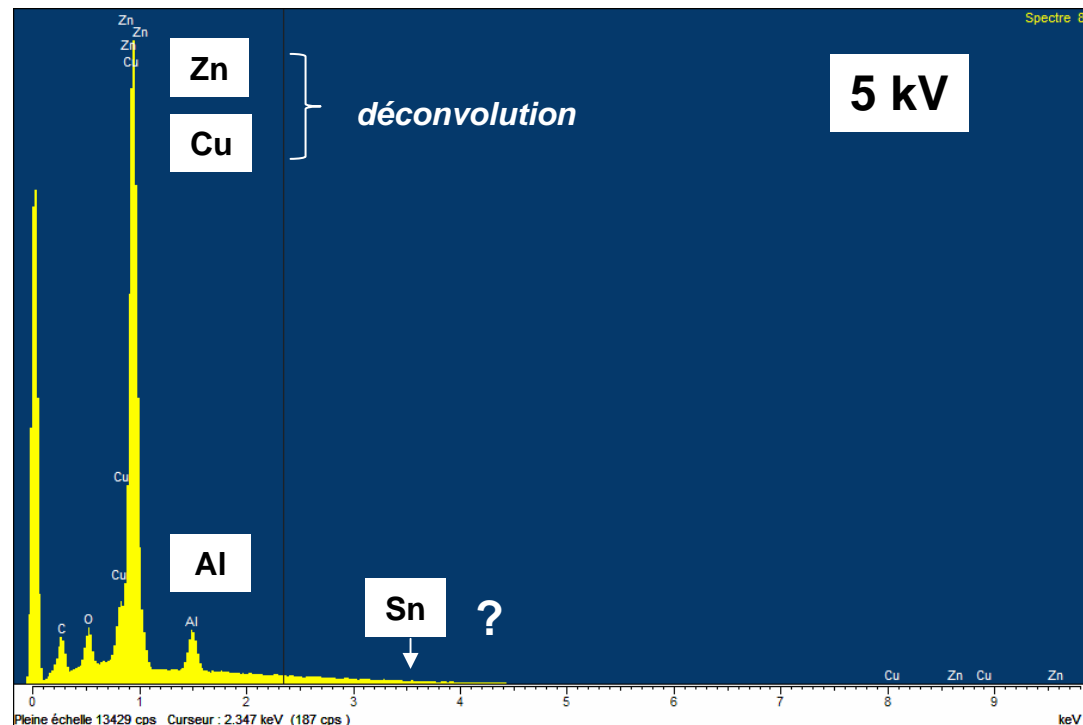
Alliage Cu (89%) – Al (5%) – Zn (5%) – Sn (1%)

20 kV

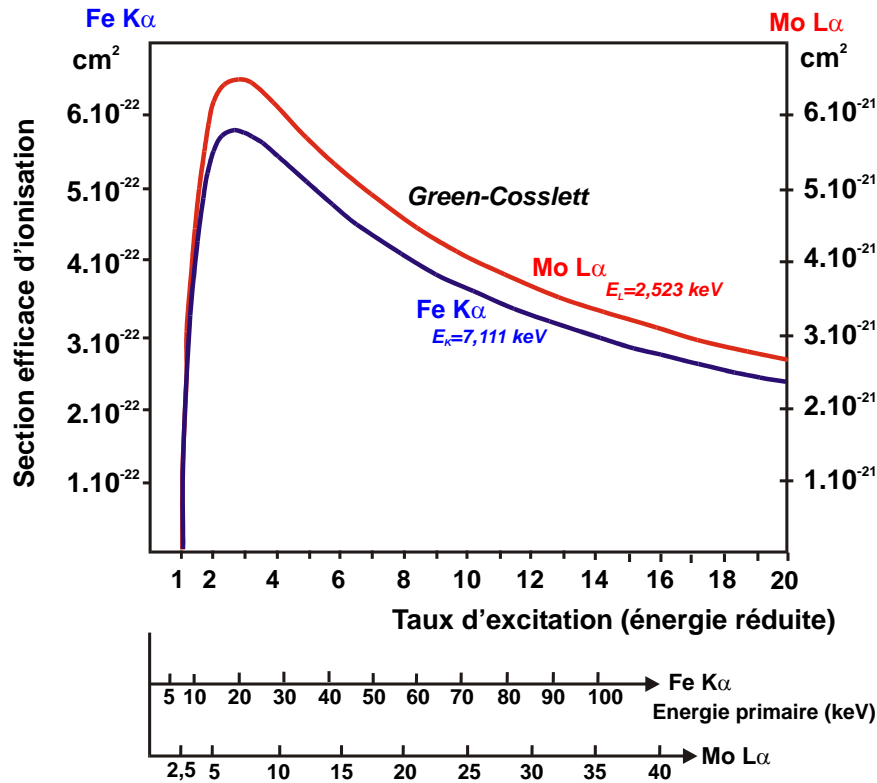
- Cu K α ($E_K= 8,98$ keV, $U=2,2$)
- Zn K α ($E_K= 9,66$ keV, $U=2,1$)
- Al K α ($E_K= 1,56$ keV, $U=12,8$)
- Sn L α ($E_{L3}=3,93$ keV, $U=5,1$)

5 kV

- Cu L α ($E_{L3}= 0,933$ keV, $U=5,4$)
- Zn L α ($E_{L3}= 1,022$ keV, $U=4,9$)
- Al K α ($E_K= 1,56$ keV, $U=3,2$)
- Sn L α ($E_{L3}= 3,93$ keV, $U=1,3$)



2 - Choix de la raie d'analyse



Pour un électron d'énergie E , sa capacité d'ionisation d'un niveau atomique d'énergie E_j est déterminée par la section efficace d'ionisation :

$$Q_j^A(E) = \frac{C^{te}}{E_j} \frac{\ln U}{U}$$

où U est le taux d'excitation $U = \frac{E}{E_j}$

Conditions du choix :

- Le taux d'excitation U_0 doit, de préférence, être supérieur à 2
- Choisir en priorité les raies les plus énergétiques accessibles

Soit, on peut choisir la tension pour l'adapter aux raies à analyser...

Soit, si la tension est imposée, on choisit les raies pour respecter un taux d'excitation optimum

3 - Choix du courant électronique et du temps d'acquisition

I_0 (intensité X en cps/s) et t (temps d'acquisition en s)

EDS

Contraintes :

- Avoir la meilleure résolution énergétique ou spectrale
- Sans saturer le détecteur
- Obtenir la meilleure statistique possible
- Avec des temps d'acquisition raisonnables
- Ne pas endommager le matériau (ni le modifier chimiquement)

1 – Choisir la constante de mise en forme de l'amplificateur la plus élevée
2 - Ajuster l'intensité électronique pour ne pas dépasser un temps mort de 20 à 30%

$$N = I_0 \cdot t$$

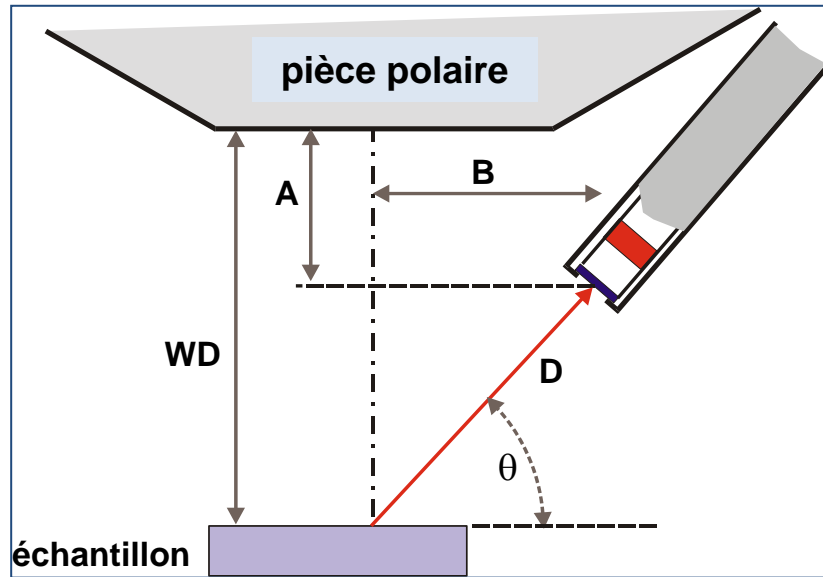
$$\sigma = \sqrt{I_0 \cdot t}$$

1 000 cps : 3%
10 000 cps : 1%
100 000 cps : 0,3%

WDS

Le spectromètre est moins sensible au taux de comptage mais...

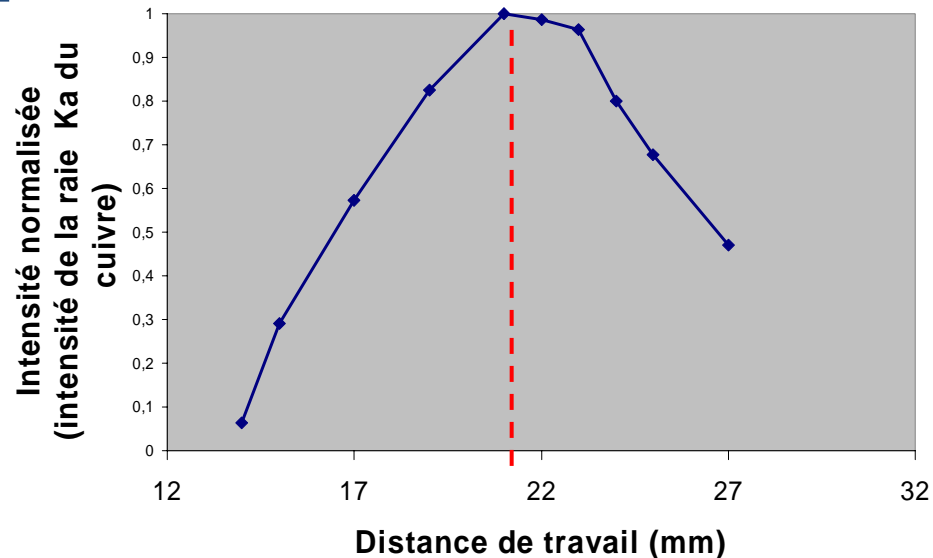
4 - Disposition du détecteur solide (EDS)

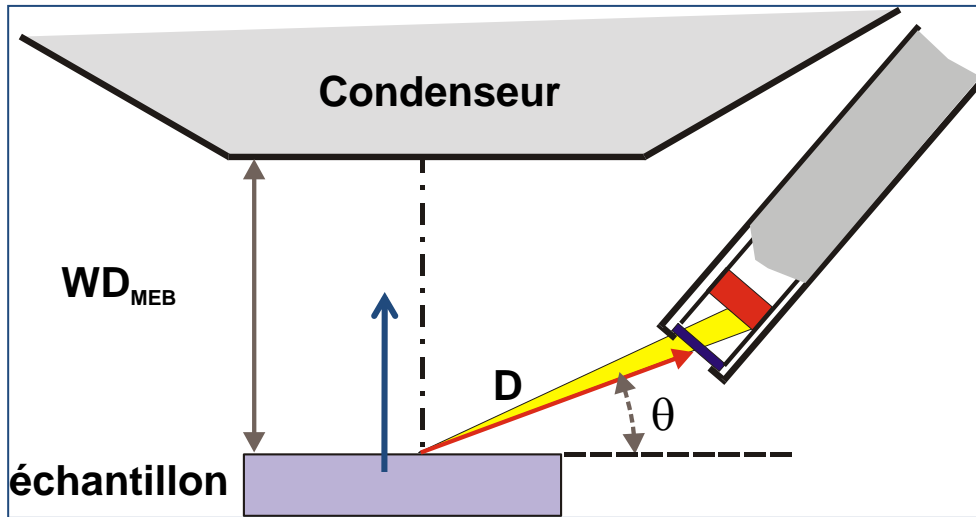


Paramètres géométriques
WD : distance de travail
D : distance diode-échantillon
 θ : angle d'émergence

Pour chaque MEB, il existe une distance de travail optimale, préconisée par le constructeur, permettant d'obtenir l'angle d'émergence du détecteur et une bonne détection des rayons X.

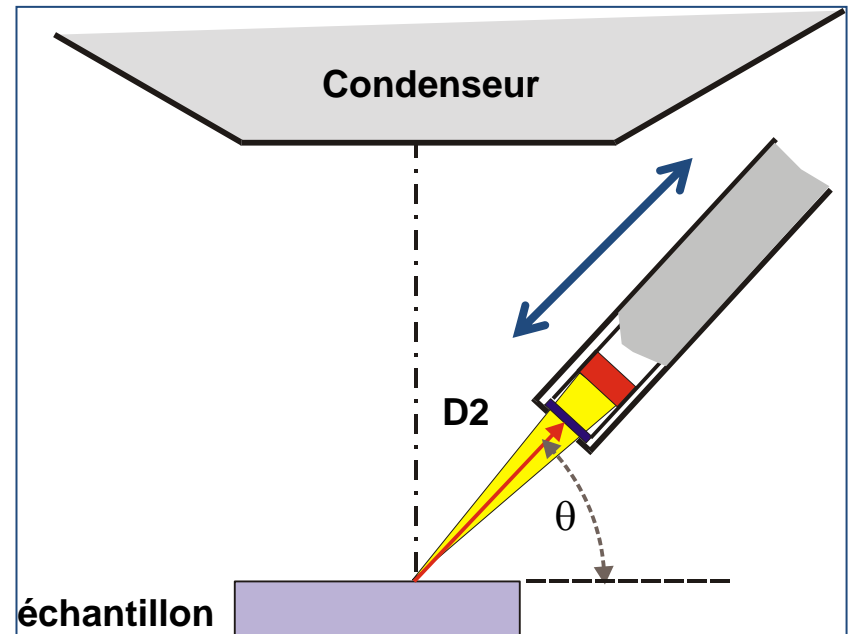
Remarque : sur les MEB récents on a la possibilité d'ajuster la distance de travail en fonction des besoins.





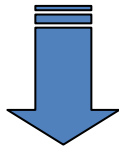
Modifier cette distance change l'angle d'émergence (qui intervient directement dans les calculs de quantification) et l'angle solide de détection (perte d'intensité X)

Pour la bonne distance de travail, on peut déplacer le détecteur pour augmenter (ou modifier) l'angle solide de détection sans modifier l'angle d'émergence. On peut coupler cette variation avec le choix du courant électronique.

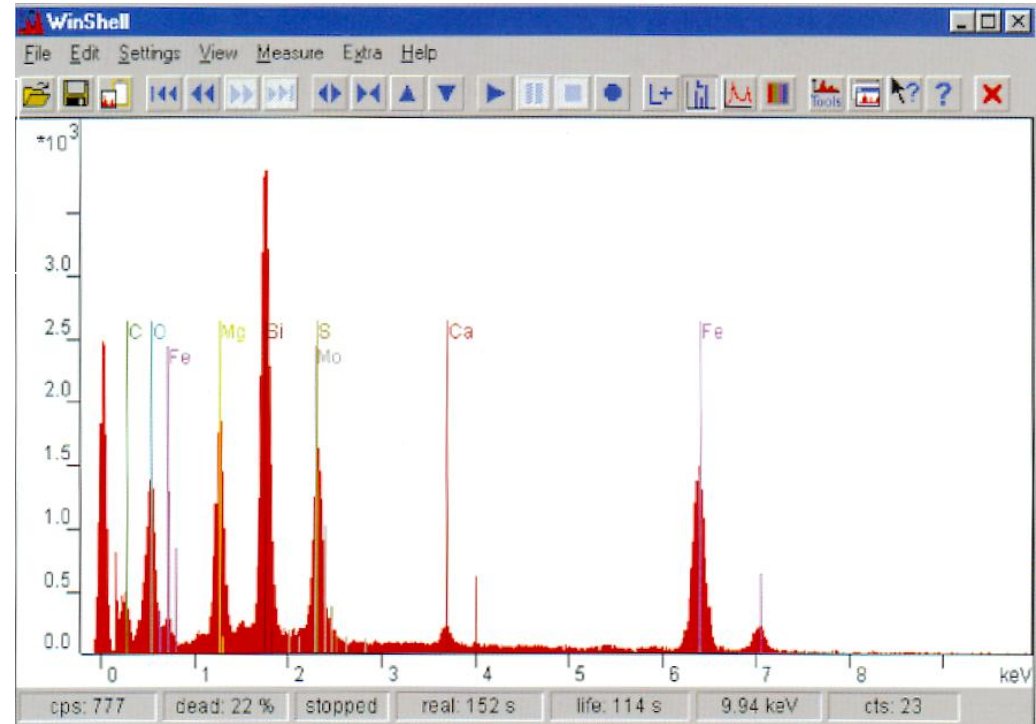


5 - Traitement des spectres (EDS)

Pour quantifier un spectre il faut en extraire l'information utile (émission caractéristique)



Procédures :

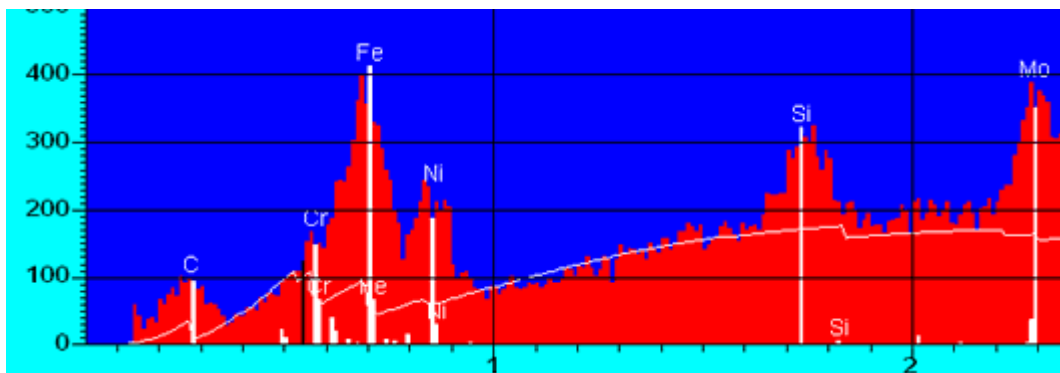


- Identification des raies
- Soustraction de l'émission de fond continu
- « déconvoluer » (extraire l'information cachée)
- Mesurer l'émission caractéristique (ROI ou aire de pic)

a) Soustraction du fond continu

- Trois méthodes :
1. Modélisation
 2. Filtrage en fréquence (Transformée de Fourier)
 3. Application d'un filtre numérique (« top-hat »)

1 – Modélisation du fond continu



(document XMas)

$$I(E) = k \bar{Z} f(\chi) \left[a \frac{E_0 - E}{E} + b \frac{(E_0 - E)^2}{E} \right] \frac{\Omega}{4\pi} D(E)$$

nombre atomique
moyen de la cible

correction
d'absorption

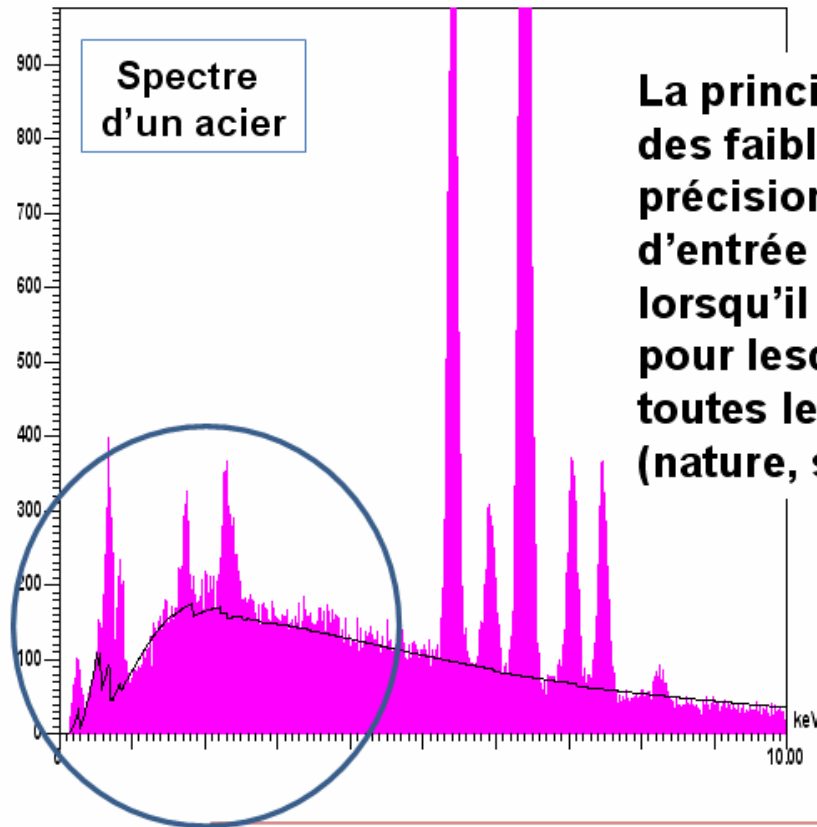
paramètres ajustables
expérimentalement

(Ware, Reed, Lifshin)

rendement de
détection
de l'EDS

*On calcule théoriquement
la courbe d'intensité
détectée du fond continu
qui est ajustée à la courbe mesurée*

Exemple de modélisation du fond continu



La principale difficulté dans le domaine des faibles énergies est de connaître avec précision la nature et l'épaisseur de la fenêtre d'entrée du spectromètre, en particulier lorsqu'il s'agit des fenêtres « éléments légers » pour lesquelles on ne dispose pas toujours de toutes les informations nécessaires (nature, support, épaisseurs...)

$$D = e^{-\mu_{\text{Be}} \rho t_{\text{Be}}} e^{-\mu_{\text{Au}} \rho t_{\text{Au}}} e^{-\mu_{\text{Si}} \rho t_{\text{Si}}} [1 - e^{-\mu_{\text{Si}} \rho t_{\text{D}}}]$$

fenêtre

dépôt d'or

couche morte
de Si

largeur de la diode

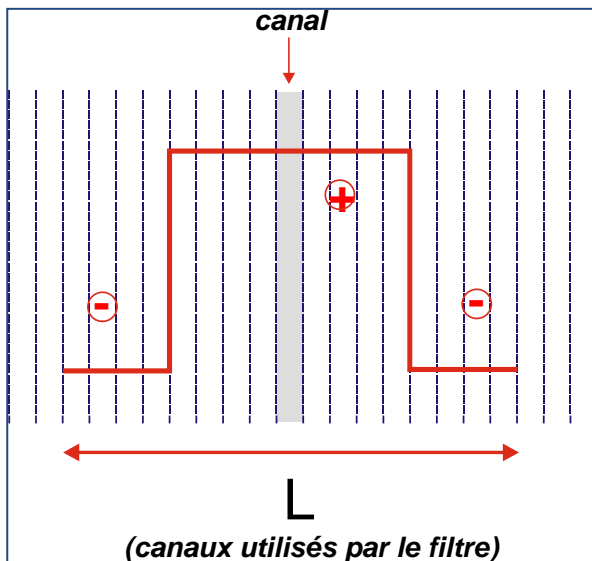
2 – Par transformée de Fourier

On considère qu'un spectre EDS peut être représenté par un spectre en fréquence :

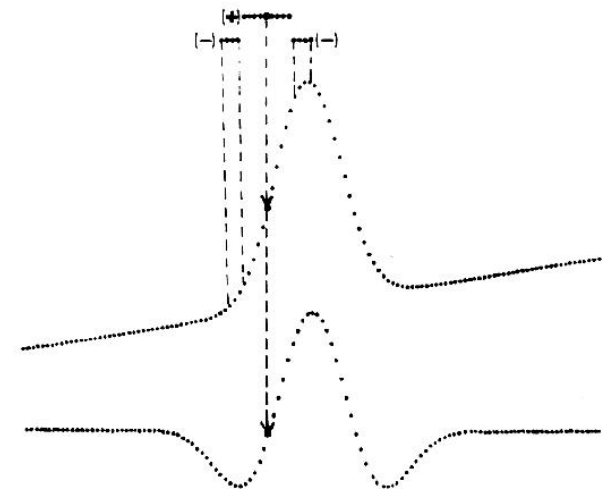
- les basses fréquences correspondent au fond continu
- les hautes fréquences aux fluctuations statistiques et au bruit
- les fréquences intermédiaires sont associées aux pics caractéristiques

Par un filtrage « passe-bande » on élimine la contribution du fond continu

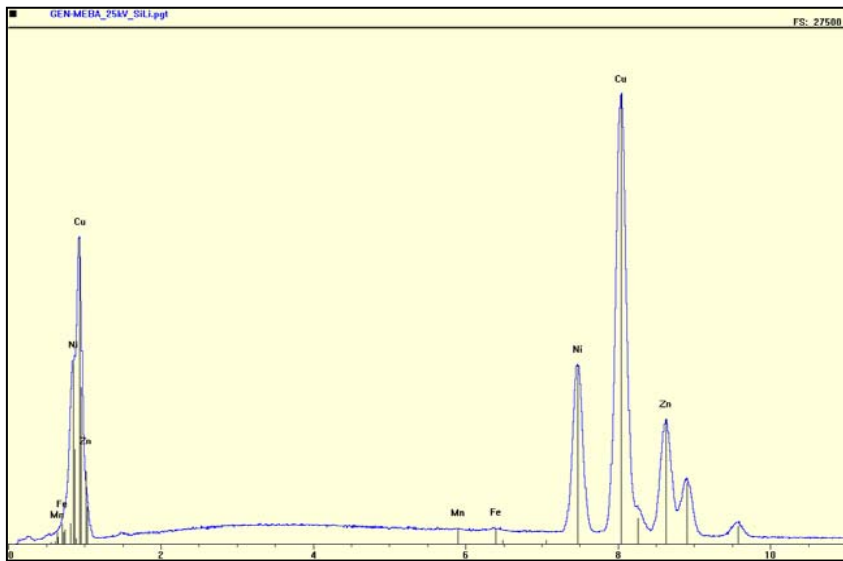
3 – Par application d'un filtre numérique « top-hat » ou « chapeau-haut-de-forme »



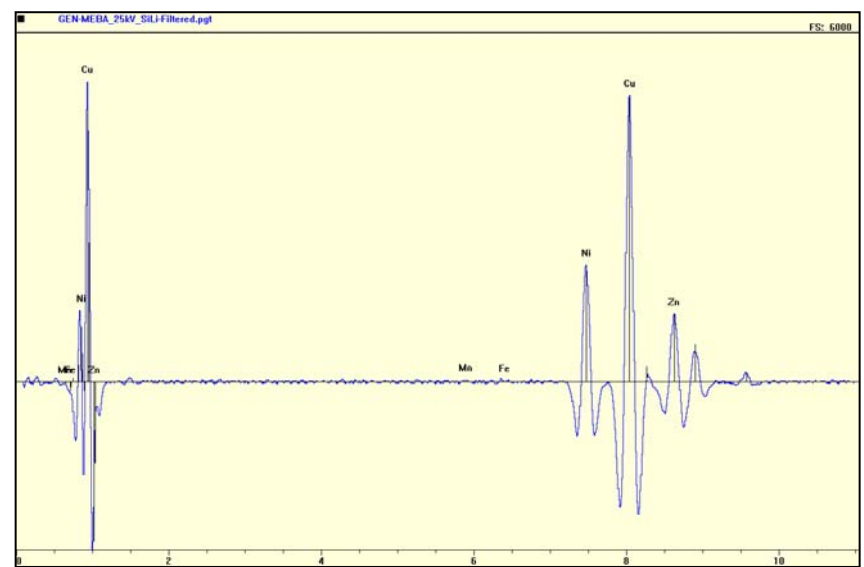
Ce filtre consiste à remplacer pour chaque canal sa valeur en coups par la somme moyennée d'un certain nombre de canaux situés de part et d'autre du canal considéré, diminuée de la valeur moyenne des coups de deux zones situées de part et d'autre de la zone centrale



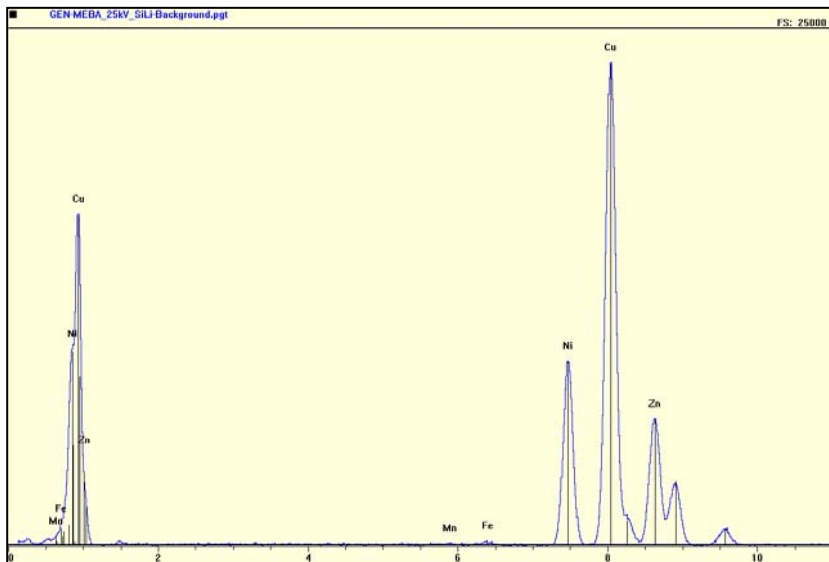
équivalent à une dérivation seconde



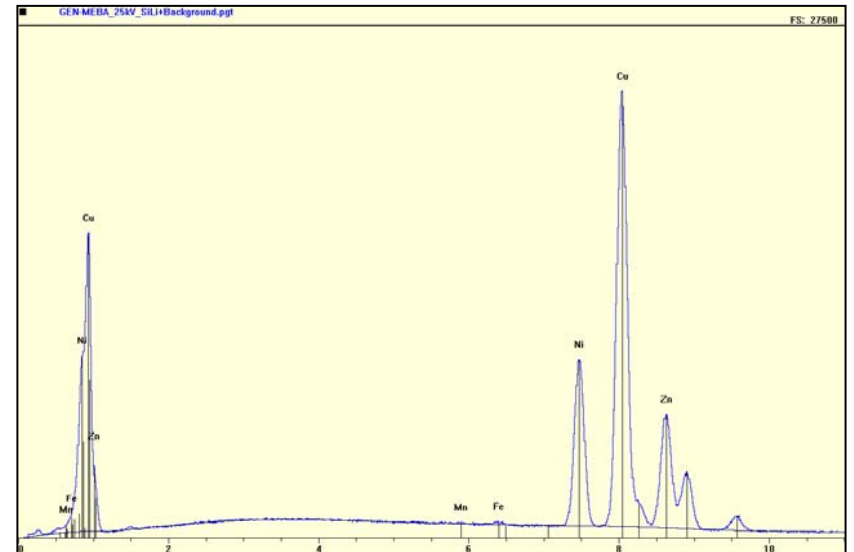
a – spectre initial



b – après application du filtre « top-hat »

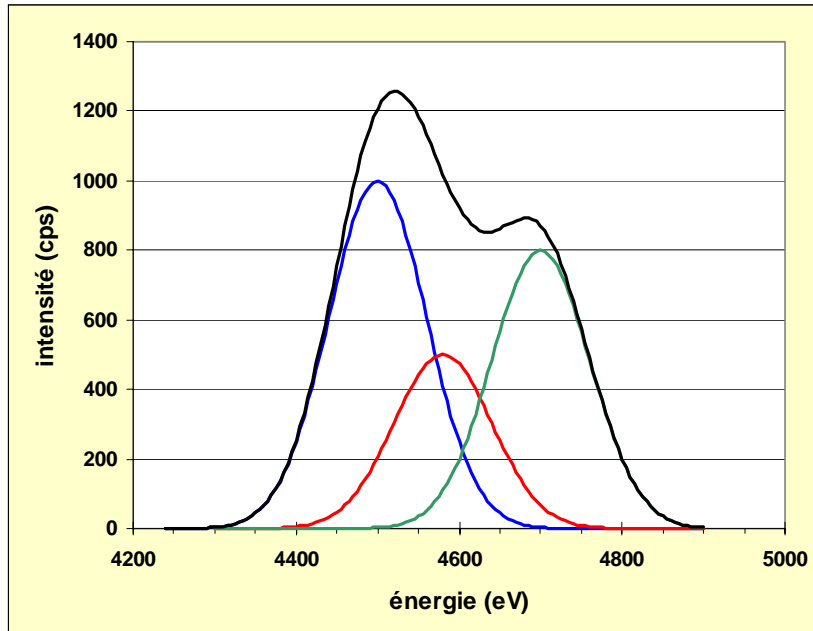


c- spectre initial après suppression du fond continu



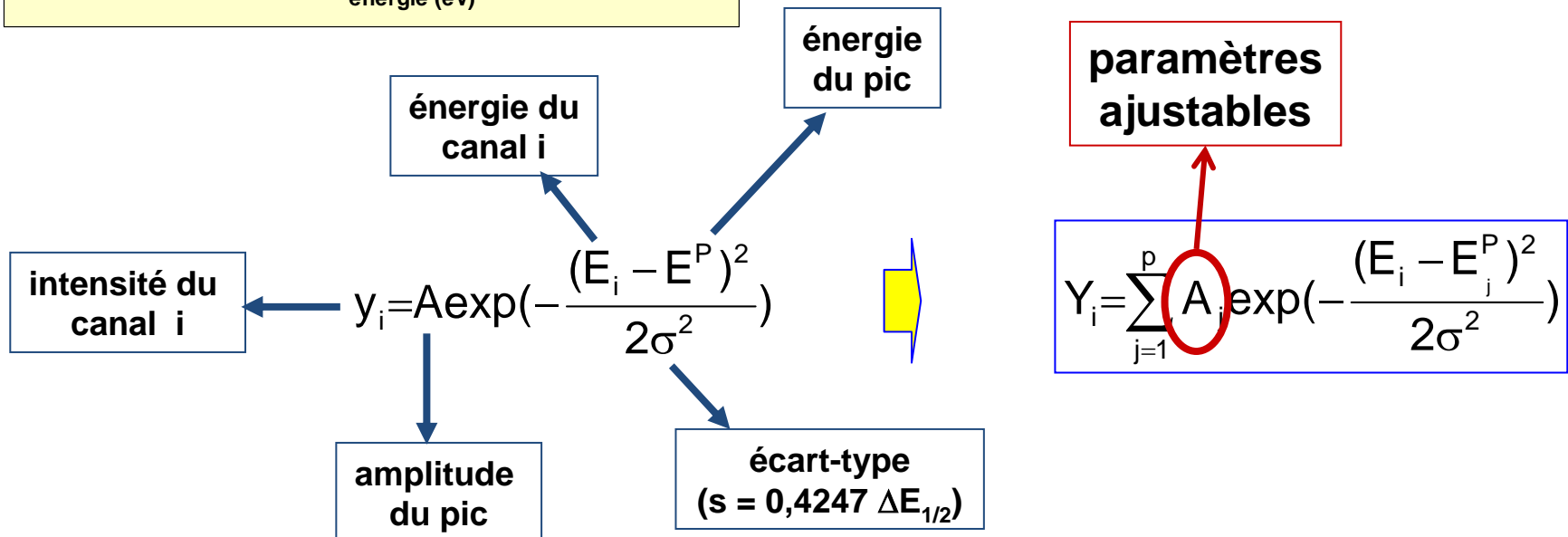
d- spectre initial avec visualisation du fond continu

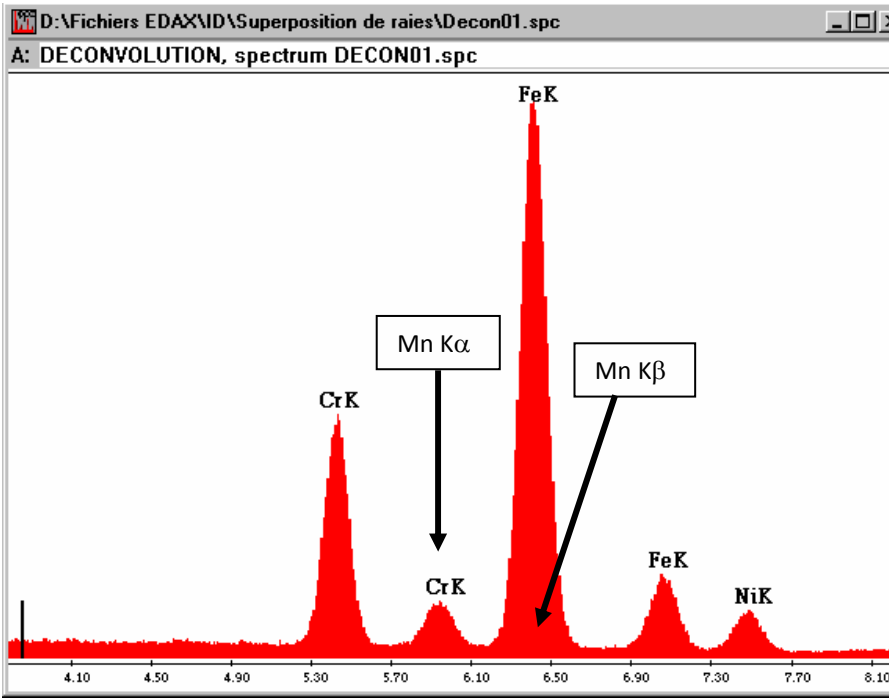
b) Résolution des interférences (ou « déconvolution »)



Le but : extraire d'un raie multiple ses différents constituants (raies individuelles)

La méthode la plus utilisée consiste à reconstruire les raies individuelles à partir de gaussiennes et à ajuster les paramètres de ces gaussiennes pour obtenir le spectre mesuré. On peut aussi utiliser des spectres réels.





Exemple : l'analyse d'un acier inoxydable où il y a interférence entre les raies Cr K β et Mn K α et les raies Mn K β et Fe K α

Sur les systèmes anciens, la qualité de l'ajustement est donnée par un Khi2 normalisé (χ^2)

Peak deconvolution for sample:

Net integrals:

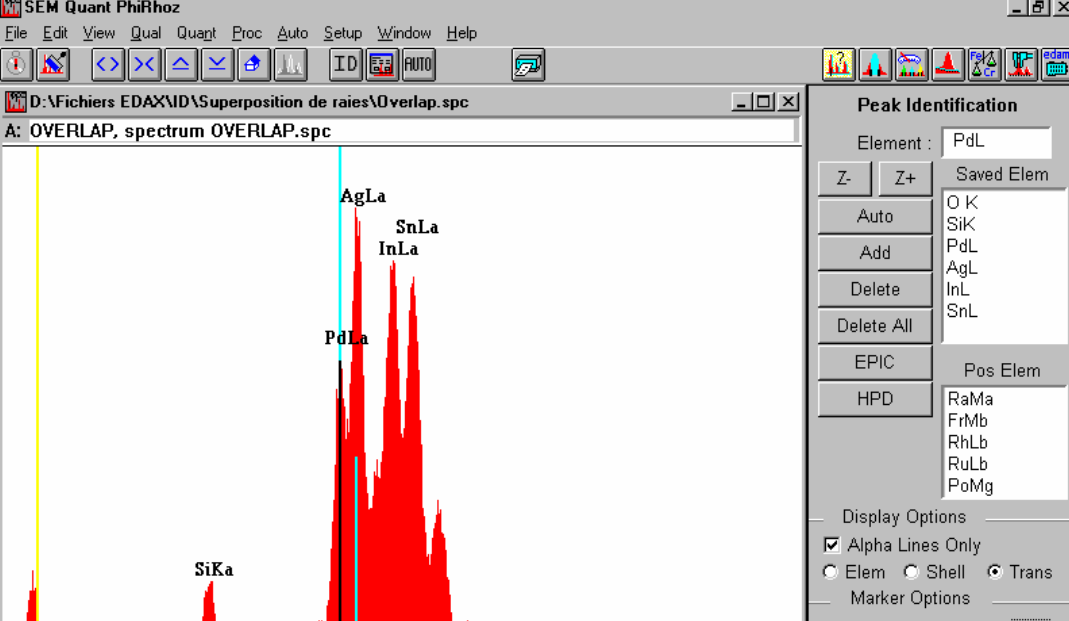
Acier inoxydable

Si $\chi^2=1$ à 5 : ajustement parfait, de 5 à 20 : ajustement acceptable au delà de 50, il y a un problème..

Al:	K line:	274	L line:	0	M line:	0
Ni:	K line:	22278	L line:	4952	M line:	0
Si:	K line:	4808	L line:	0	M line:	0
Ti:	K line:	556	L line:	0	M line:	0
Mn:	K line:	4905	L line:	1728	M line:	0
Cr:	K line:	76531	L line:	0	M line:	0
Fe:	K line:	155750	L line:	10627	M line:	0
Nb:	K line:	73	L line:	0	M line:	0
Mo:	K line:	40	L line:	10636	M line:	0

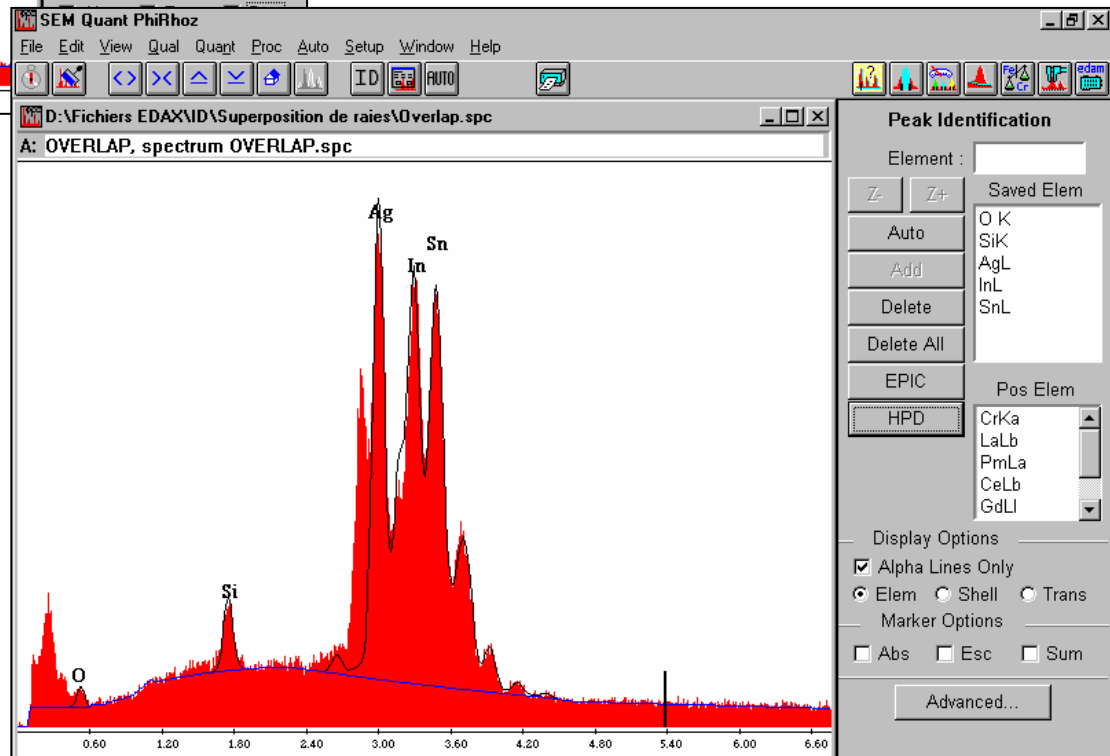
Normalized chi squared: 23.63

Sur les systèmes récents, le Khi2 est remplacé par la reconstruction du spectre après déconvolution, ce qui permet de s'assurer de ne pas avoir oublié un élément



**Spectre mesuré avec
détermination du fond continu
par modélisation**

***Les raies Pd L α et Ag L α sont très
proches***



**Spectre reconstitué après
« déconvolution » en
oubliant le palladium :
il n'y a pas accord**

6 – Procédure quantitative en WDS

- 1 – On choisit les raies d'analyse (de préférence les plus énergétiques)
- 2 – On sélectionne les cristaux monochromateurs
- 3 - On se positionne sur les étalons de référence (pur de préférence)
- 4 – On recherche la position des cristaux (angle de Bragg) pour chaque raie d'analyse (sommet du pic) et on la met en mémoire
- 5 – On ajuste les différents paramètres du PHA (*pulse height analyzer*):



WDS PHA SETUP

Adjust Test Display Synoptic xtal pha count

	SP1	SP2	SP3	SP4
Spectro	SP1	SP2	SP3	SP4
Bias (V)	1309	1298	1890	1600
Gain	897	2639	430	412
Dead (uS)	3	3	3	3
Mode	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.
Window	4500	4500	4500	4500
Base (mV)	560	560	560	560

polarisation du compteur

gain de l'amplificateur

temps mort imposé

mode d'analyse : intégral ou différentiel

fenêtre de discrimination

seuil de discrimination

	2d (nm)	6 C	14 Si	22 Ti	30 Zn	38 Sr	46 Pd	54 Xe	62 Sm	70 Yb	78 Pt	86 Rn
TAP	2.576	8O	15P	24Cr	41Nb	46Pd	79Au					
TAPH	2.576	9F	13Al	24Cr	35Br	47Ag	70Yb					
PET	0.8742	13Al	25Mn	36Kr	65Tb	70Yb						
PETH	0.8742	14Si	22Ti	37Rb	56Ba	72Hf						
LIF	0.4027	19K	37Rb	48Cd								
LIFH	0.4027	20Ca	31Ga	50Sn	79Au							

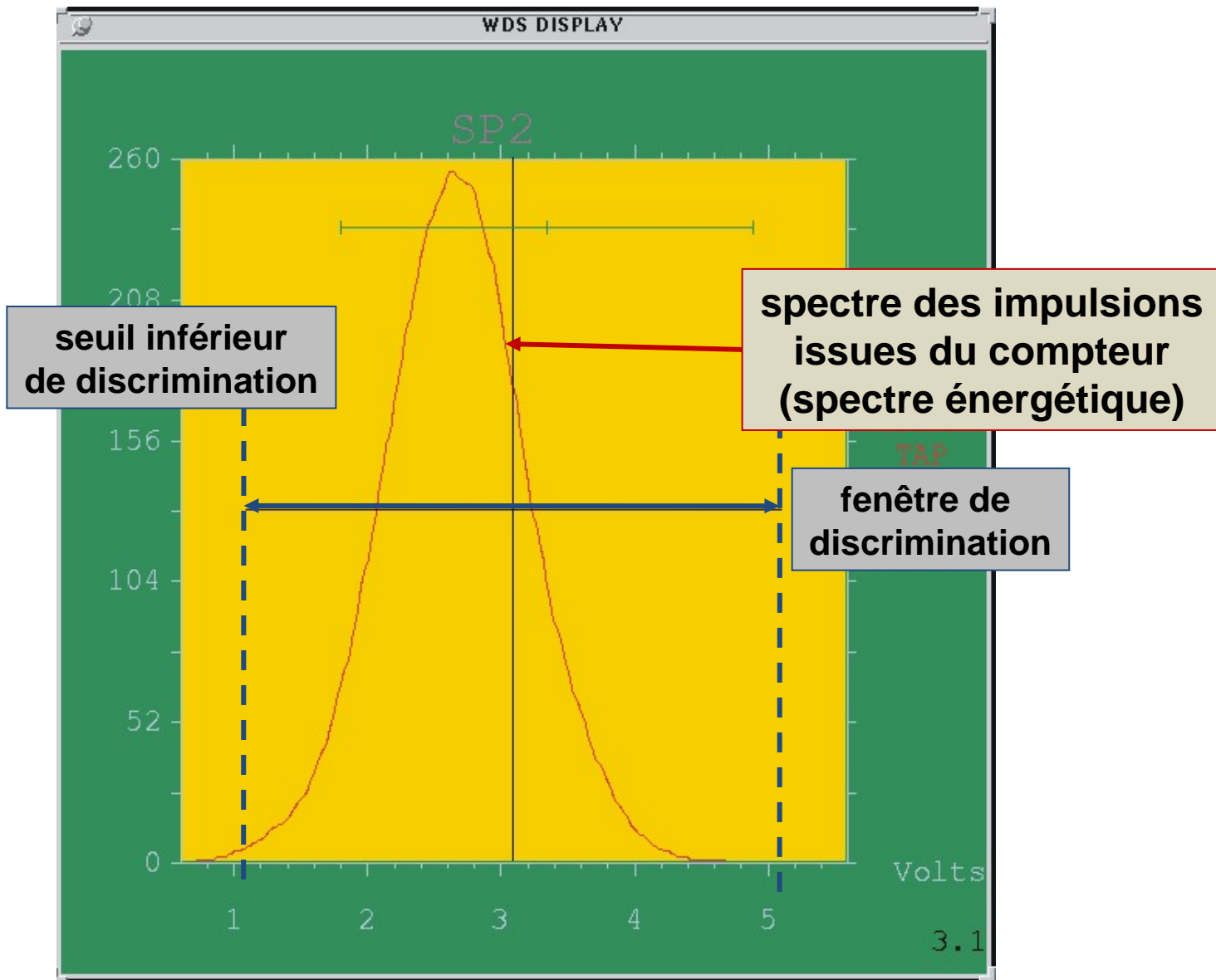
$K_{\alpha,\beta}$	$L_{\alpha,\beta}$	$M_{\alpha,\beta,\gamma}$
--------------------	--------------------	---------------------------

Domaine d'analyse des différents cristaux (document JEOL)

Liste des éléments analysables pour un cristal monochromateur donné (ici le PET), pour une tension donnée (ici 15kV) et selon la raie analysée (spectre K, L ou M) (document CAMECA)

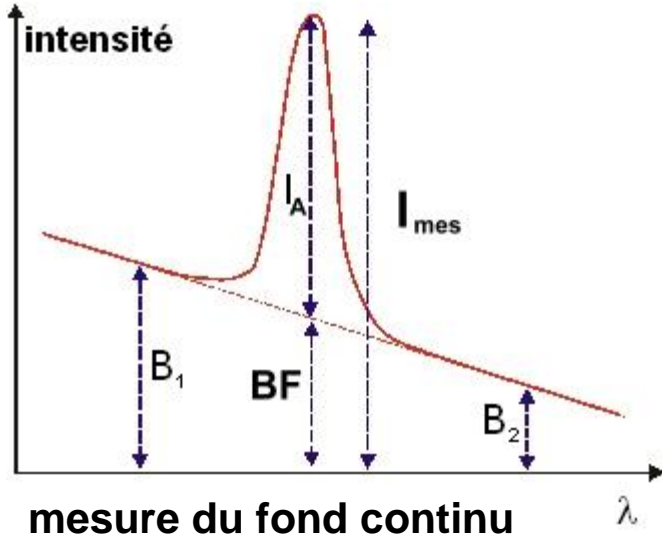
PERIODIC TABLE - SP1 - PET

1 H	Order ▾ 1																2 He
Ray Filter		HV (kV) 15.0															
Ka Kb		La Lb Lc Ll Ln															
Lb4 Lb3 Lb6 Lb2 Lb7		5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne															
Lb10 Lb9 Lc2 Lc3 Lc4		13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar															
Ma Mb Mc Mz		19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr															
37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe																	
55 Cs 56 Ba 57 La 72 Hf 73 Ta 74 W 75 Re 76 Os 77 Ir 78 Pt 79 Au 80 Hg 81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn																	
87 Fr 88 Ra 89 Ac																	
CAMECA																	
58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu																	
90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr																	



6 – Acquisition (comptages) des données « échantillon »

I_A, I_B, \dots pendant un temps t_A, t_B, \dots

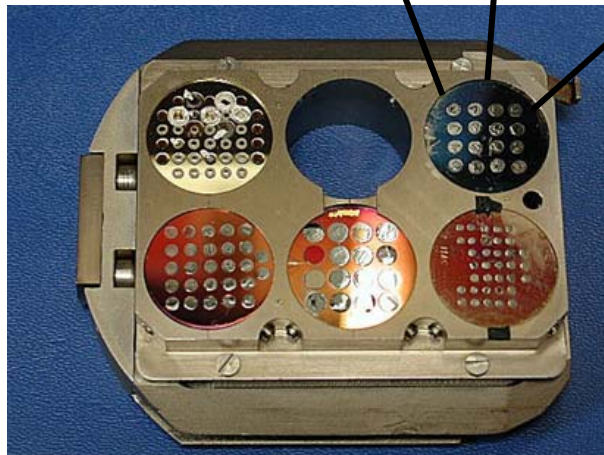


$$I_A = I_{mes}^A - \left[\frac{B_1^A + B_2^A}{2} \right], I_B, I_C \dots$$

7 – Acquisition (comptages) des données « étalons de référence » $I_{(A)}, I_{(B)}, \dots [t_{(A)}, t_{(B)}, \dots]$

$$I_{(A)} = I_{mes}^{(A)} - \left[\frac{B_1^{(A)} + B_2^{(A)}}{2} \right], I_{(B)}, I_{(C)} \dots$$

blocs « étalons »



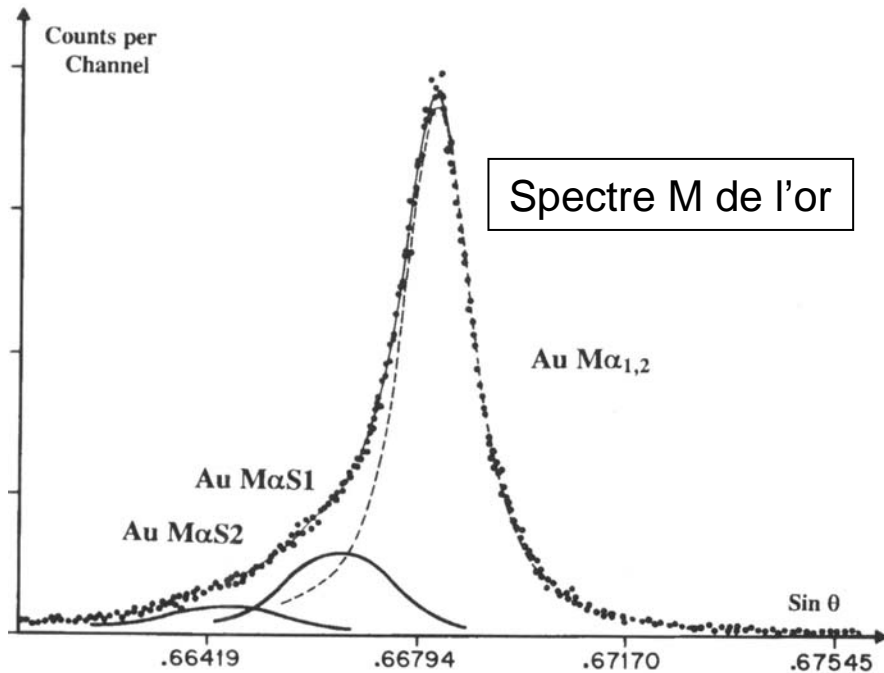
8 – Calcul des « k-ratio »

$$k_A = \frac{I_A}{I_{(A)}}, k_B, k_C \dots$$

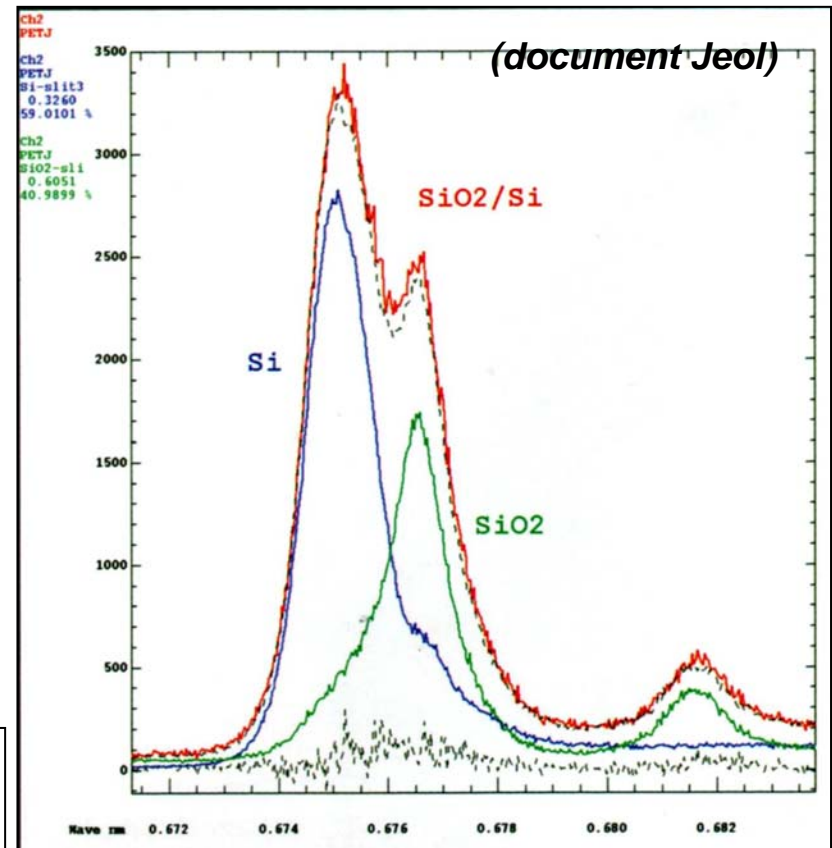
(pur ou ramené à un témoin pur)

9 – On applique le programme de correction...

Bien que la résolution spectrale du WDS soit nettement supérieure à celle des EDS, il peut subsister des problèmes d'interférences qui peuvent être dues à la trop bonne résolution spectrale et qui nécessitent là aussi une « déconvolution ».



Exemple de décomposition d'une raie du Si entre la raie du Si et celle du SiO₂



La solution est un peu plus compliquée qu'en EDS, l'approximation gaussienne n'est plus assez précise, il faut utiliser des fonctions de Voigt pour modéliser les raies d'émission...

modélisation par une fonction de Voigt

Le profil d'une raie $P(E)$ peut être représenté par une fonction de Voigt, c'est à dire un produit de convolution entre la raie naturelle, exprimée par une fonction Lorentzienne $L(E)$ et la fonction de réponse du spectromètre $G(E)$, assimilée à une gaussienne.

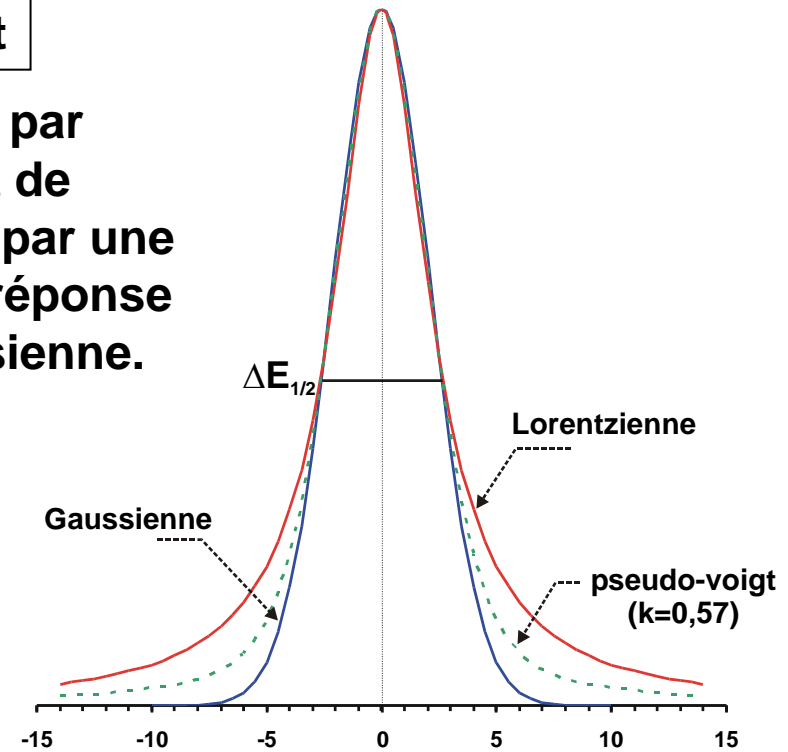
$$G(E) = I_{\max} \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right)^2 \right]$$

$$P(E) = G(E) \otimes L(E)$$

Le problème peut être simplifié en remplaçant la fonction de Voigt par une pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une Lorentzienne

$$P(E) = kG(E) + (1 - k)L(E)$$

k doit être ajusté empiriquement en fonction de la largeur de la raie et de la résolution du spectromètre (k de 0,3 à 0,6)



$$L(E) = \frac{I_{\max}}{1 + \left[\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right]^2}$$

(Γ est la largeur à mi-hauteur)

7 - Choix des témoins

Le choix des témoins de référence est important et dépend :

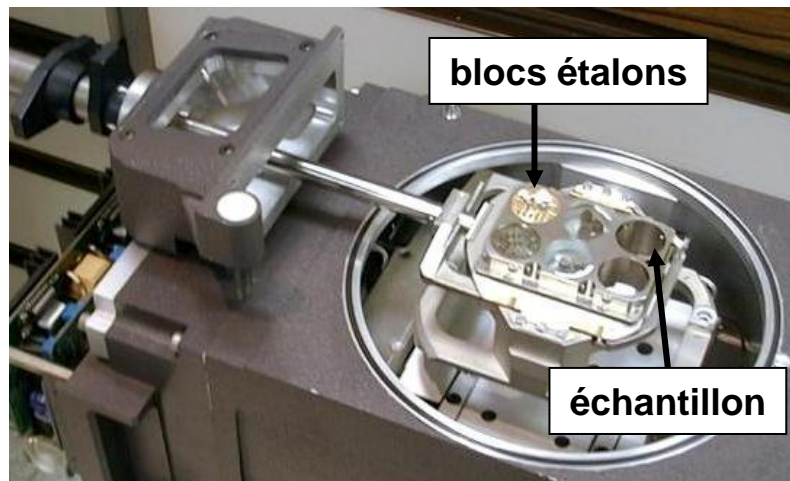
- *de son instrument (Microsonde ou MEB...)*
- *de la précision recherchée*

1 – Procédure rigoureuse : des témoins réels, analysés simultanément avec l'échantillon

avantages : conditions optimales pour la précision

problème : disposer de témoins dans la chambre objet

- Méthode classique en WDS
- Plus difficile à mettre en œuvre en MEB-EDS



2 – Procédure courante en MEB-EDS : les témoins « cachés »

On fait appel à des bibliothèques de spectres étalons pré-enregistrés :

- soit par le constructeur*
- soit par l'utilisateur (ce qui revient aux mêmes résultats que des témoins réels)*

Il est nécessaire avant toute analyse de recalibrer les spectres à l'aide d'un spectre de référence (par exemple le Cu pur) pour tenir compte des variations d'intensité électronique, ou, si on le peut de mesurer directement le courant « sonde » à l'aide d'une cage de Faraday et d'un picoampèremètre.

Avantages :

- gain de temps en acquisition**
- le MEB ne disposant pas de « grille témoins » permanente, cela simplifie les analyses**

Mais :

a) après toute modification apportée au spectromètre (changement ou nettoyage de la fenêtre de la diode, modification de l'électronique et de ses réglages ...) les données doivent être réactualisées.

b) dans le cas de la « bibliothèque constructeur », comment et où ont été acquis ces spectres ?

- **angle d'émergence de l'instrument ?**
- **tension d'accélération ?**
- **type de fenêtre de la diode ?...**

et donc s'assurer de la validité de ces spectres !

Une normalisation s'avère souvent nécessaire... $k_i^* = \frac{k_i}{\sum_j k_j}$

Ne pas oublier de contrôler très régulièrement son détecteur :

- **sa résolution (à 1/2 et 1/10 de son amplitude)**
- **son efficacité aux basses énergie**
- **sa calibration en énergie...**



Christine Gendarme

3 - Procédure « sans témoins » (étalons virtuels ou théoriques)

L'intensité correspondante aux témoins n'est plus mesurée mais calculée directement à partir de l'équation théorique.

Compte tenu de ce qui a été dit sur la précision des différentes grandeurs, cette procédure ne peut être utilisée qu'en EDS où les paramètres du détecteur sont relativement bien connues....

$$I_A^{\text{std}} = C_A^{\text{tem}} \frac{N^0}{A} Q_j^A(E_0) \omega_j Z_{j\alpha} \frac{\Omega}{4\pi} D \int_0^\infty \phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d\rho z$$

 exposé M.C. Lepy

- a) *L'intensité ainsi calculée sera distribuée sur un certain nombre de canaux (ROI) en choisissant pour la raie une forme gaussienne dont on déterminera la largeur à partir de la résolution supposée connue de la diode...*
- b) *Une normalisation des k-ratio ainsi obtenus est indispensable...*

On peut améliorer la précision en faisant l'acquisition d'un étalon (même sans rapport avec l'échantillon inconnu) pour mieux calibrer son détecteur...

Cette procédure est souvent qualifiée de « semi-quantitative » (voire même pour certains puristes de « non-quantitative » !)

Quelle précision peut-on attendre de cette technique ?

Très variable selon la nature des éléments qui composent l'échantillon (éléments légers ou lourds), les conditions opératoires (tension d'accélération, etc.) et la précision des grandeurs physiques utilisées !

De quelques % dans les cas les plus favorables, elle peut atteindre plusieurs dizaines de % dans les plus mauvais cas !

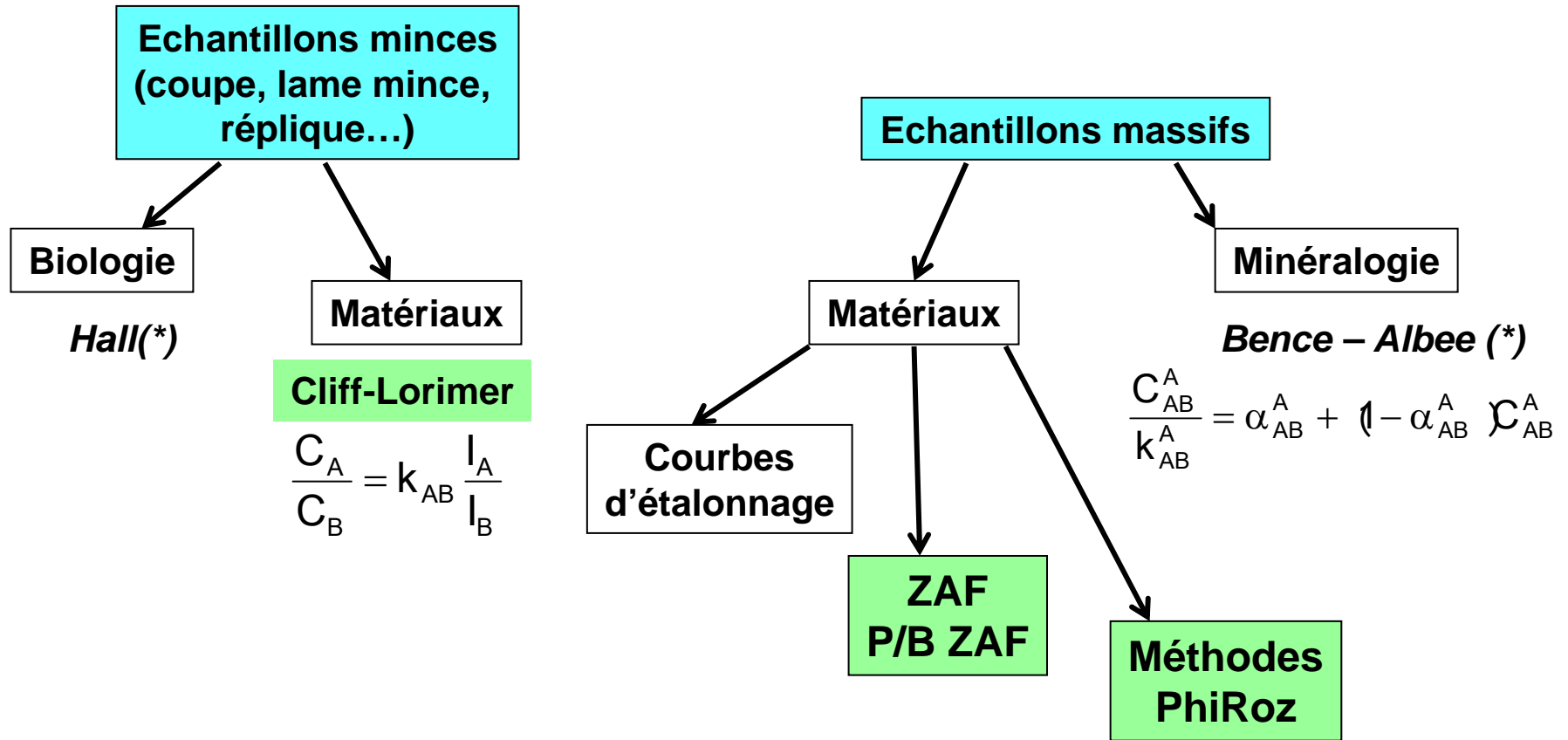
Pratique, elle offre rapidement un ordre de grandeur de la composition chimique (ce qui est toujours préférable à une estimation grossière à partir du spectre brut)

Mais son emploi doit être restreint soit à des échantillons dont on a vérifié au préalable son efficacité, soit à des analyses où la précision est peu importante

A éviter dans les cas où on recherche une quantification précise.

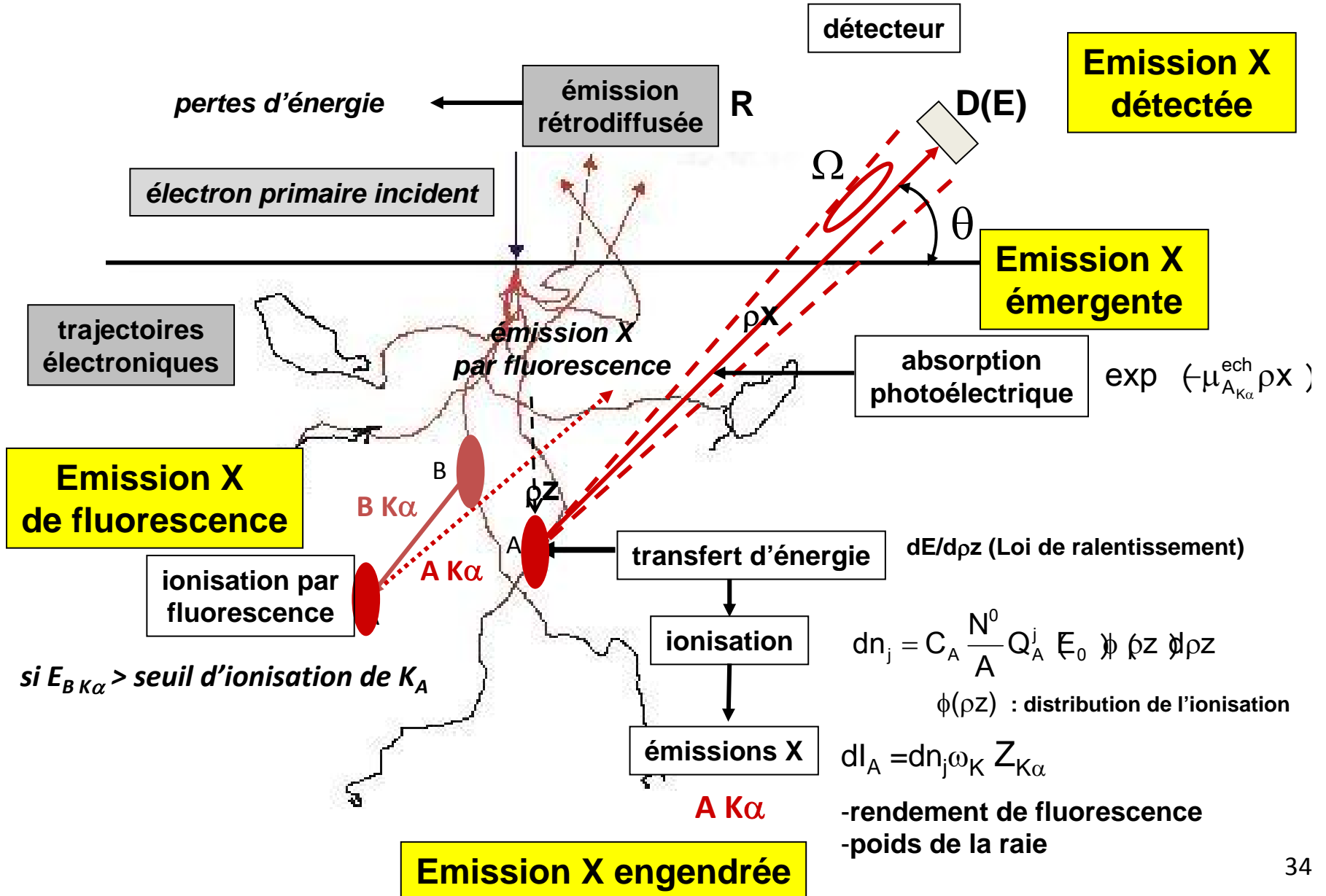
8 - Quantification

Choix de la méthode de quantification



(*) : méthodes anciennes peu ou plus utilisées

les interactions rayonnement-matière

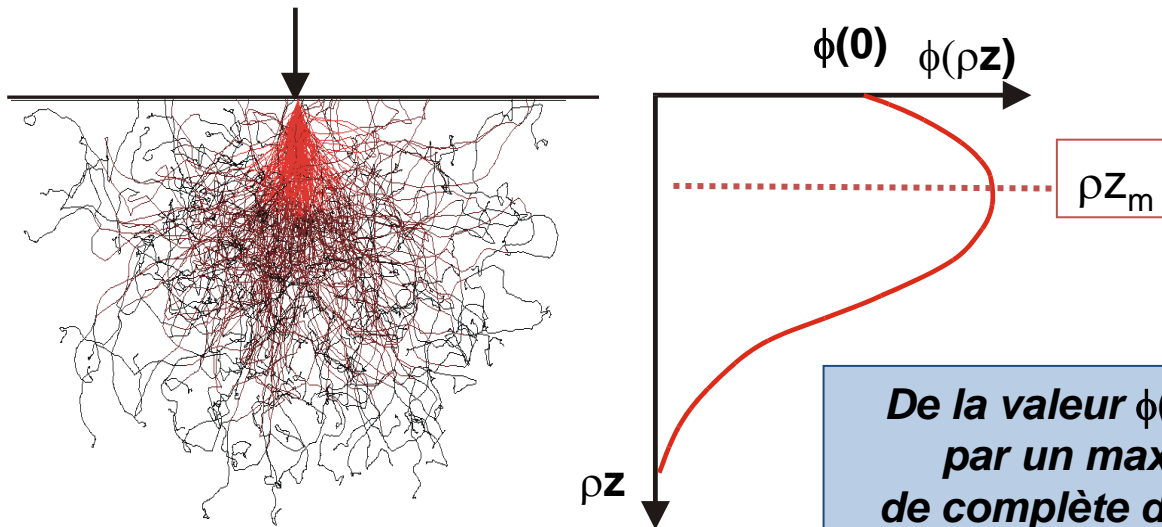


1 - Nombre total d'ionisations engendrées dans la cible massive :

$$n_j = n_e C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A \int_0^{\infty} \phi(\rho z) d\rho z$$

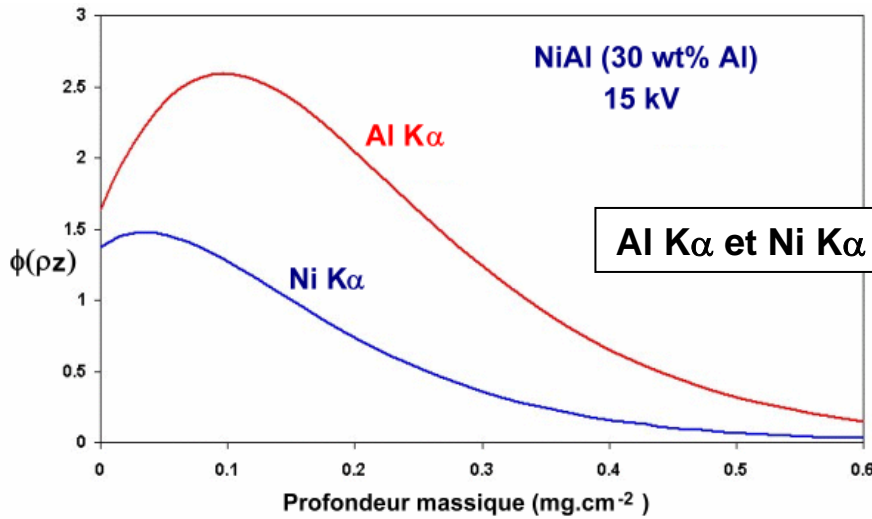
où $\phi(\rho z)$ est la fonction de distribution de l'ionisation en profondeur

(selon la définition de $\phi(\rho z)$ de R. Castaing)



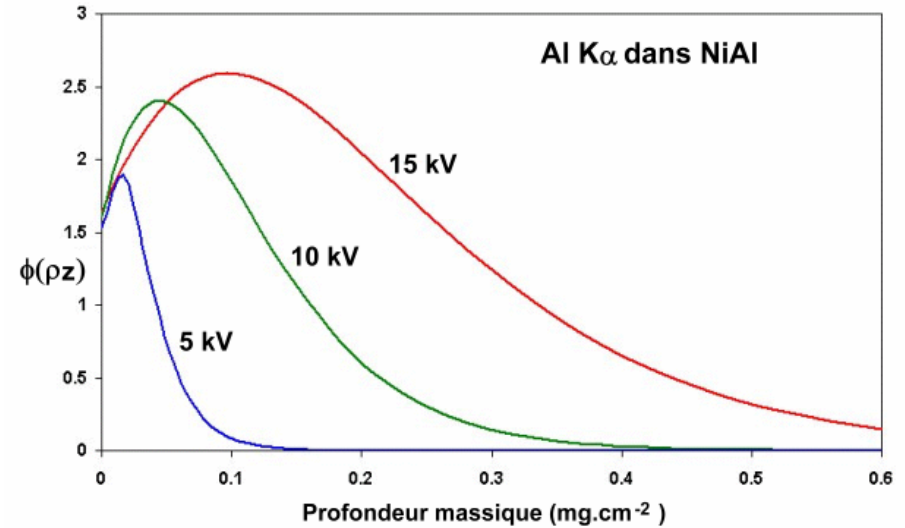
De la valeur $\phi(0)$ en surface, elle passe par un maximum à la profondeur de complète diffusion ρz_m , puis décroît jusqu'à 0 pour la profondeur ultime d'ionisation.

Fonctions de distribution de l'ionisation en profondeur

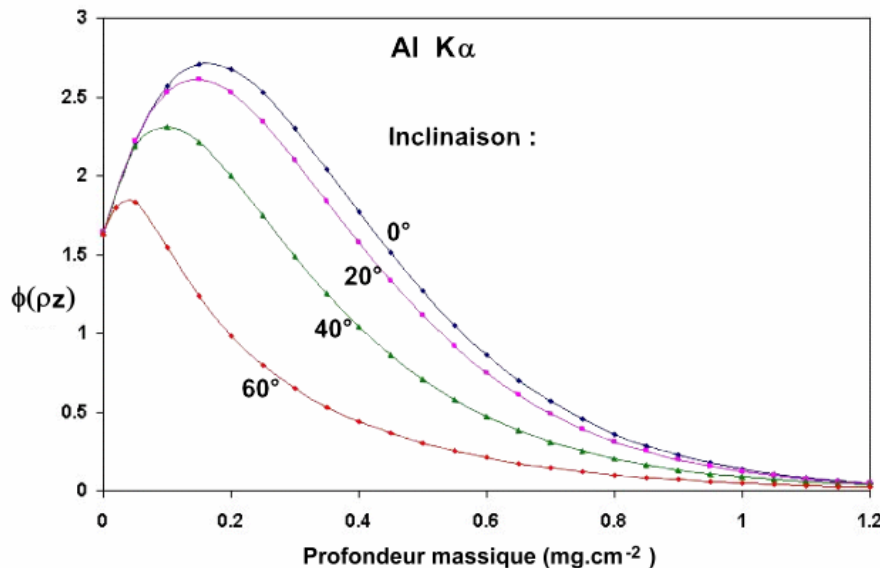


Al Kα et Ni Kα dans NiAl(30%) à 15 kV

Al Kα dans NiAl(30%) à 5, 10 et 15 kV



Influence de l'inclinaison de l'échantillon sur la fonction $\phi(\rho z)$



$$dN_j^A(\rho z) = C_A \frac{1}{\cos \beta} \phi(\rho z) dN_j^A(0)$$

2 – Émission X caractéristique engendrée dans la cible

Émission X correspondante à la raie j_α de l'élément A

$$I_{j_\alpha}^A = n_j \omega_j Z_{j_\alpha}$$

« poids » de la raie j_α dans l'ensemble du spectre j

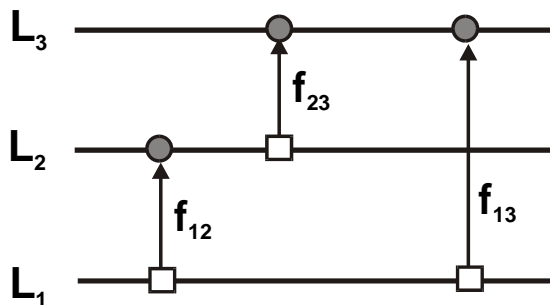
nombre total d'ionisation sur le niveau j de A

rendement de fluorescence du niveau j de A

Emissions K_α : $I_{K_\alpha}^A = n_K \omega_K Z_{K_\alpha}$

Emissions L_α : $I_{L_\alpha}^A = n_{L3} \omega_{L3} (1 + C_{CK}) Z_{L_\alpha}$

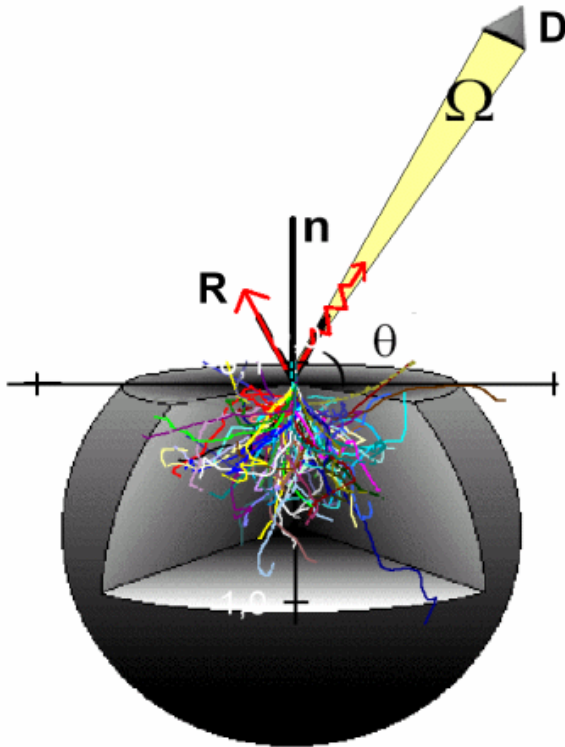
coefficient de Coster-Kronig (transitions non-radiatives entre les sous-niveaux de L)



3 – Émission X caractéristique émergente

En réalité seule la fraction émise dans l'angle solide du détecteur (Ω) sera détectée :

$$I_{j\alpha}^A = n_e C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A \epsilon_0 \omega_j Z_{j\alpha} \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^\infty \phi(\rho z) d\rho z$$



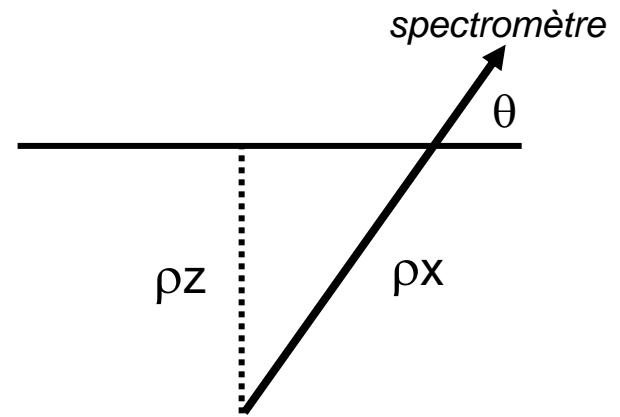
Le rayonnement X traverse l'échantillon (selon l'angle d'émergence θ du spectromètre) où il sera absorbé (en fonction du coefficient d'absorption μ de la cible)

Le rayonnement X émis à la profondeur ρz devra pour sortir de l'échantillon, traverser une distance ρx :

$$\rho x = \frac{\rho z}{\sin \theta} = \rho z \cdot \text{cosec } \theta$$

$\theta = 18^\circ$ cosec = 3,236
 $\theta = 30^\circ$ cosec = 2
 $\theta = 40^\circ$ cosec = 1,556

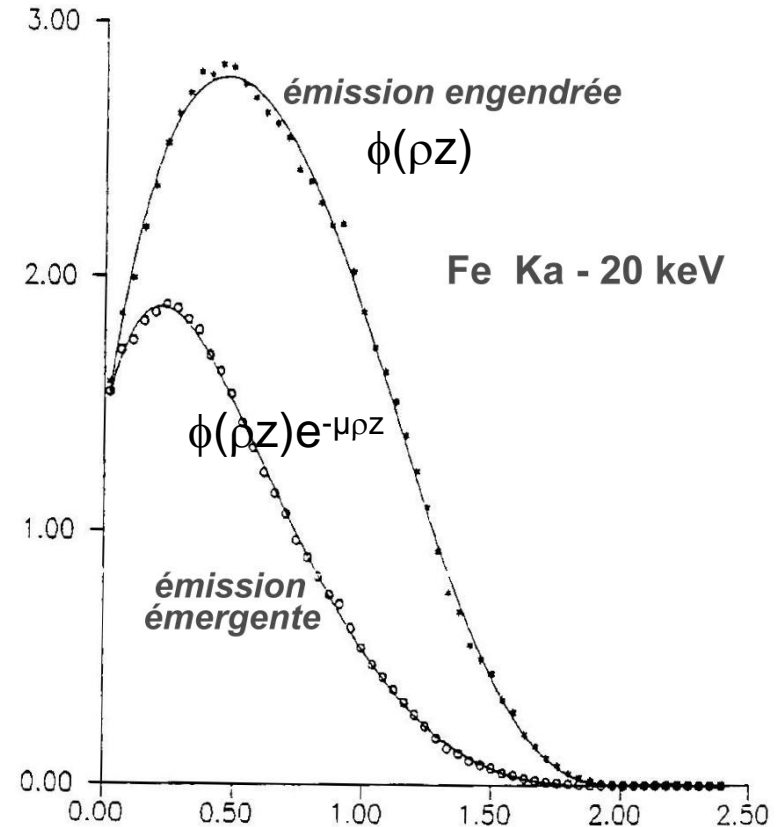
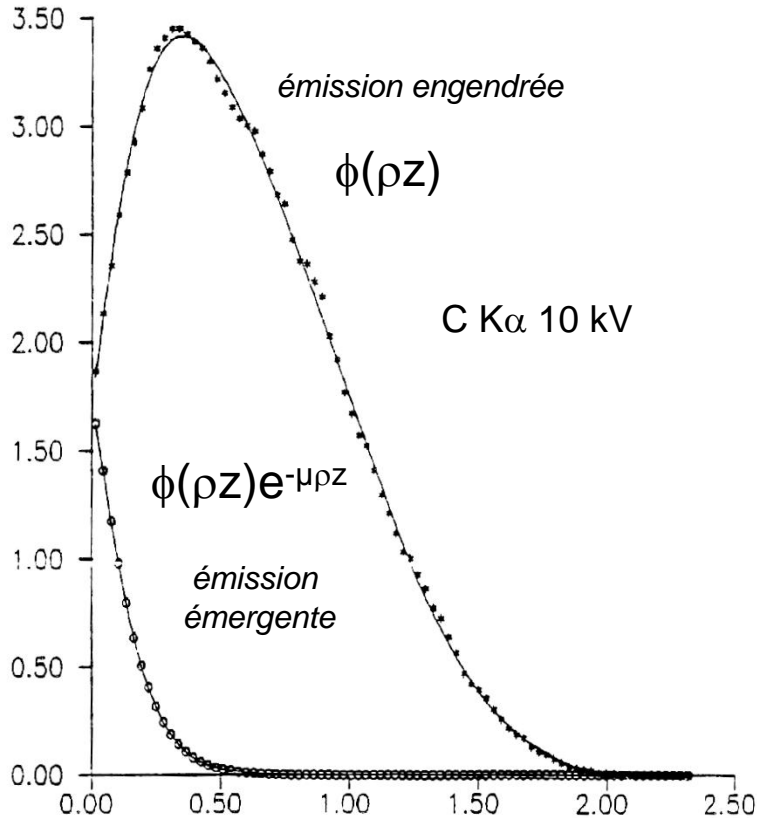
θ : angle d'émergence des rayons X (« take off angle »)



d'où l'émission émergente (dans la direction du spectromètre) :

$$I_{j\alpha}^A = n_e C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A E_0 \omega_j Z_{j\alpha} \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^\infty \phi(\rho z) e^{-\frac{\mu\rho z}{\sin\theta}} d\rho z$$

Fonctions de distribution de l'ionisation en profondeur engendrée et émergente



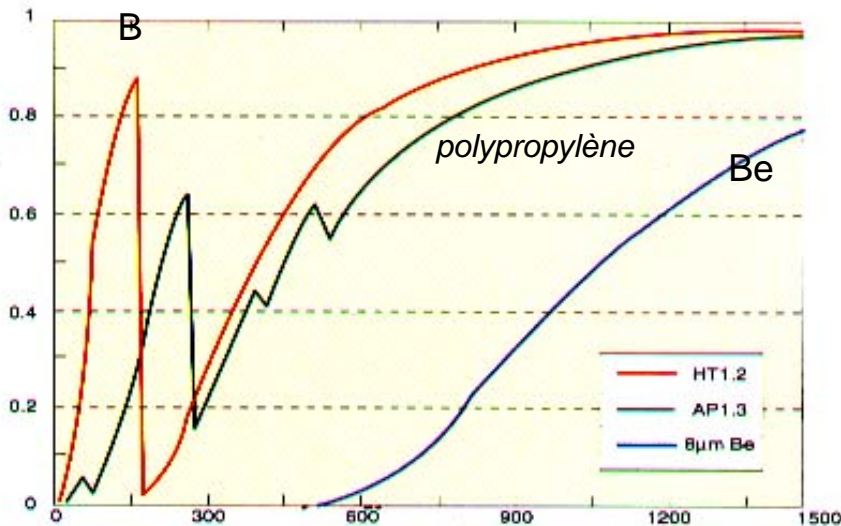
Et comme le détecteur a un rendement « de détection » $D(E) (<1)$:



émission X caractéristique détectée :

$$I_{j\alpha}^A = n_e C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A E_0 \omega_j Z_{j\alpha} \frac{\Omega}{4\pi} D(E) \int_0^\infty \phi(\rho z) e^{-\frac{\mu\rho z}{\sin\theta}} d\rho z$$

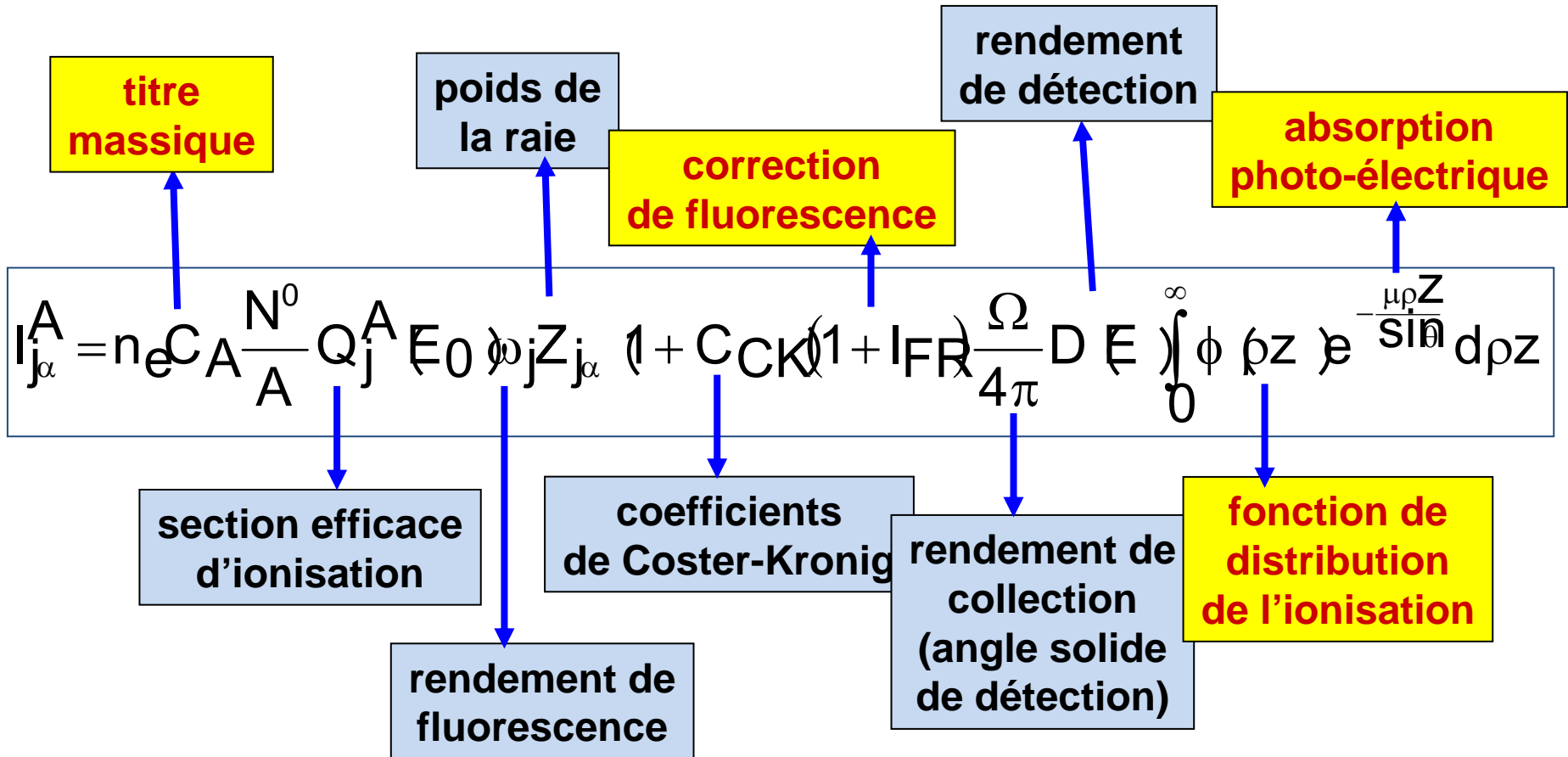
$D(E)$



E (eV)

Rendement de détection $D(E)$ d'un détecteur solide dans le domaine des faibles énergies pour différentes fenêtres d'entrée

In fine : expression de l'émission X détectée (ou mesurée) :



Dans cette expression, certains termes ne dépendent QUE de la nature de l'élément et de la raie analysée :



d'autres dépendent en plus de la composition de la cible :



Compte tenu des imprécisions avec lesquelles certains termes sont connus...

Faire le rapport de l'intensité émise par l'échantillon inconnu avec celle d'un étalon de référence de composition connu simplifie l'écriture :

$$\frac{I_A^{\text{ech}}}{I_A^{\text{tem}}} = C_A \frac{\left[(1 + I_{FR}) \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d\rho z \right]_{\text{ech}}}{C_{\text{tem}}^A \left[(1 + I_{FR}) \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d\rho z \right]_{\text{tem}}}$$

Cette expression (appelée « concentration apparente ») peut être simplifiée en prenant un étalon pur (« k-ratio ») :

$$C_{\text{tem}}^A = 1$$

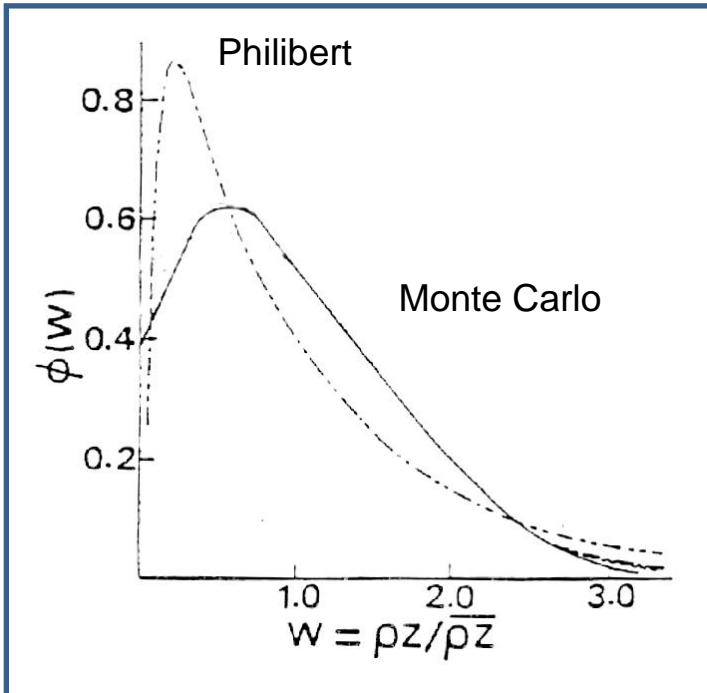
$$(1 + I_{FR})_{\text{tem}} \approx 0 \quad \text{en négligeant la fluorescence de fond continu}$$

Pour calculer cette expression il faut disposer d'un modèle $\phi(\rho z)$ correct

1 - PROCEDURE Z.A.F.

Début des années 60 : on ne dispose que d'un modèle de $\Phi(\rho z)$, celui proposé par J. Philibert, basé sur des lois physiques rudimentaires.

Cette expression de $\phi(\rho z)$ ne représente que très grossièrement la forme réelle de cette distribution.

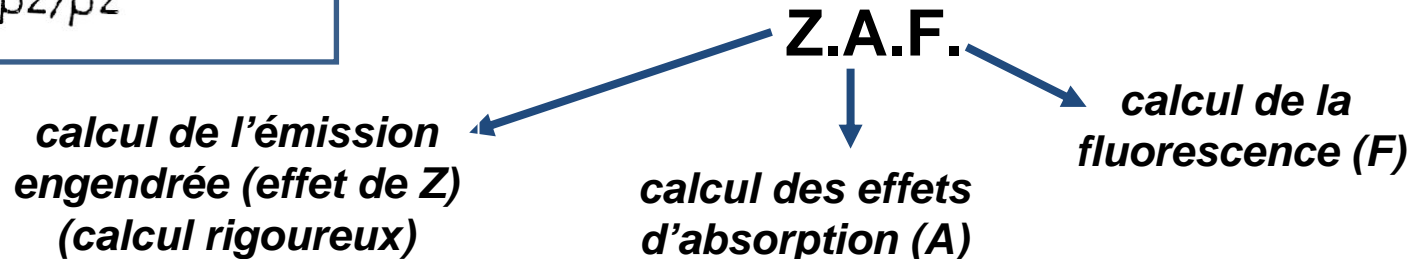


En particulier, les effets d'absorption sont très mal calculés.

La solution adoptée :

On sépare le calcul de l'émission engendrée dans la cible des effets d'absorption qui seront calculés séparément. Quant aux effets de fluorescence ils sont calculés indépendamment.

d'où le sigle proposé par Philibert :



Expression de l'émission émergente dans le modèle ZAF :

émission X engendrée

$$\frac{1}{S} = \int_{E_0}^{E_j} \frac{Q_j^A(E)}{dE/d\rho x} dE$$

émission X émergente :

$$I_{\theta} = C_A \frac{N^0}{A} \omega_j Z_{j\alpha} (1 + C_{CK}) \frac{R}{S} f(\chi) [1 + I_{FC}^F]$$

Z

R : facteur de rétrodiffusion

R
S

A

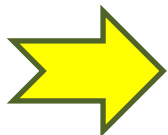
*correction des effets
d'absorption*

F

*correction de
fluorescence*

$$f(\chi) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right)}$$

Cette méthode n'est efficace que si les effets d'absorption sont faibles..



- méthodes ZAF modifiées
- procédures PhiRoz

La méthode ZAF a connu quelques variantes :

1 – Le ZAF « modifié » dans lequel la correction d'absorption $f(\chi)$ a été modifiée pour tenir compte des forts coefficients d'absorption.

$$f(\chi) = \frac{1 + \frac{\phi \rho}{4 + \phi \rho} \frac{\chi}{\sigma}}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1 + h} \frac{\chi}{\sigma}\right)}$$

2 – La méthode « P/B ZAF », développée en Allemagne et qui est encore utilisée sur certains spectromètres.

Elle consiste à utiliser non plus l'intensité du pic mais le rapport « pic-sur-fond »

Son intérêt :

Dans le cas d'échantillons inclinés, rugueux ... où les effets d'absorption sont variables et non prévisibles, on peut considérer qu'il seront identiques pour le pic et pour l'émission de fond continu, puisqu'ils ont la même énergie...

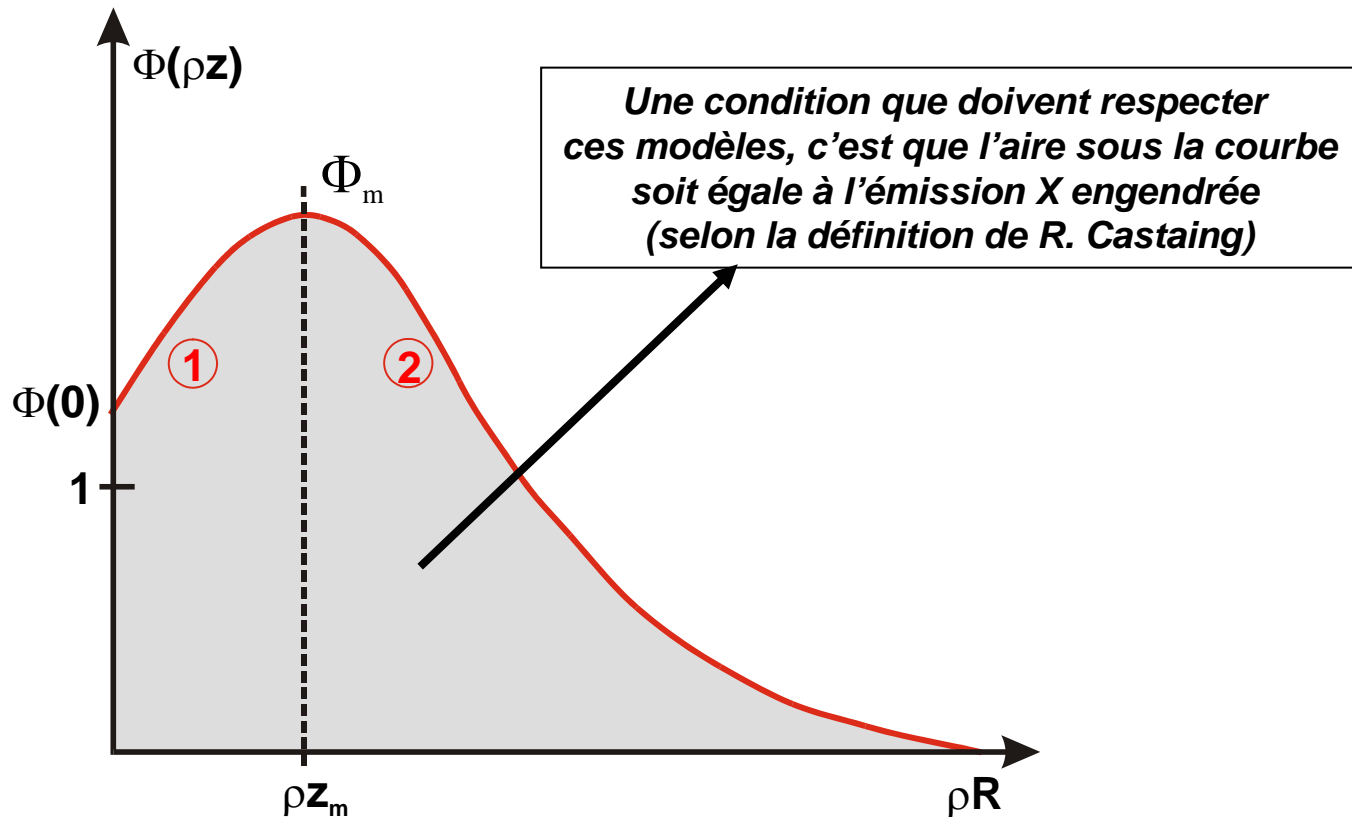
Le rapport est donc indépendant du relief...

Ce qui ne veut pas dire qu'on peut l'employer sans risque sur des surfaces très tourmentées !

2 - Méthodes Phi-Rho-z

Dans les années 80 sont apparus des modèles de $\phi(\rho z)$ plus réalistes : *PAP* et *XPP* de *J.L. Pouchou*, *XPHI* de *C. Merlet* et *PROZA* de *G.F. Bastin*

Ces modèles décrivent cette fonction sous une forme purement mathématique (parabolique, gaussienne, exponentielle...) avec des paramètres ajustables à partir de courbes réelles (méthode du traceur) ou simulées (Monte Carlo).



1 - Le modèle PAP (JL. Pouchou, 1984)

Constitué de 2 branches paraboliques, il utilise comme paramètres la profondeur totale d'émission ρR la profondeur d'émission maximale ρz_m et l'ionisation en surface $\phi(0)$

2 - Le modèle XPP (JL. Pouchou, 1988)

Combinaison de fonctions exponentielles et d'une fonction linéaire :

$$\phi(\rho z) = A \left[\exp(-\alpha \rho z) - \left(1 - \frac{\beta \rho z + \phi(0)}{A} \right) \exp(-\beta \rho z) \right]$$

Ce modèle a été développé en particulier dans le cas d'échantillons inclinés

3 - Le modèle gaussien XPHI (C. Merlet, 1994)

Deux demi-gaussiennes
raccordées au niveau de
l'émission maximale

$$\rho z \in [0, \rho z_m] \quad \phi(\rho z) = \phi_m \exp \left[- \left(\frac{\rho z - \rho z_m}{\beta} \right)^2 \right]$$

$$\rho z \in [\rho z_m, \rho R] \quad \phi(\rho z) = \phi_m \exp \left[- \left(\frac{\rho z - \rho z_m}{\alpha} \right)^2 \right]$$

4 - Le modèle PROZA96 (G. F. Bastin, 1996)

Gaussienne centrée en surface et déformée au voisinage de celle-ci par une fonction exponentielle

Quelle procédure choisir ?

Cas classiques :

- échantillon massif, homogène, $Z > 10$, tension élevée...

« ZAF » et les « PhiRoz » donnent des résultats similaires...

Cas plus « exotiques » :

- échantillons stratifiés
- faible tension d'accélération
- rayonnements X de faible énergie
 - éléments très légers ($Z < 10$)
 - spectre L des éléments de transition...

les méthodes « Phi-rho-z » donnent de bien meilleurs résultats

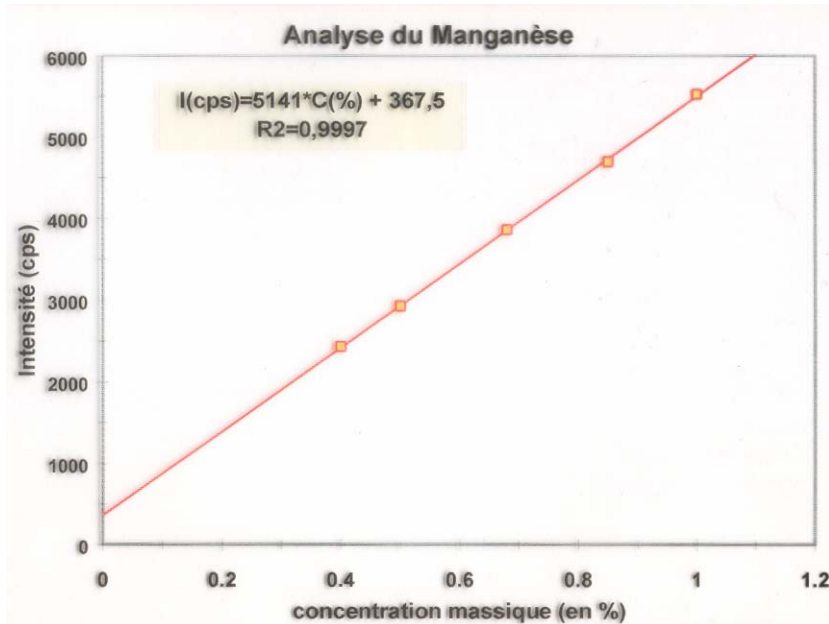
cas particulier de l'analyse du carbone :

La norme ISO correspondant à l'analyse quantitative du carbone dans les aciers préconise la courbe d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage

Méthode de quantification utilisée par certaines techniques comme la fluorescence X, les spectrométries d'émission...

A partir d'une série d'échantillons étalons, on mesure l'intensité du signal en fonction de la teneur chimique et à partir de la courbe obtenue (droite ou courbe), on peut à partir d'une mesure d'intensité en déduire la teneur chimique d'un échantillon inconnue.



Exemple d'une courbe d'étalonnage en fluorescence X pour l'analyse du manganèse dans des aciers

Inconvénient : il faut disposer d'échantillons de composition connue et très proches de l'échantillon à analyser...

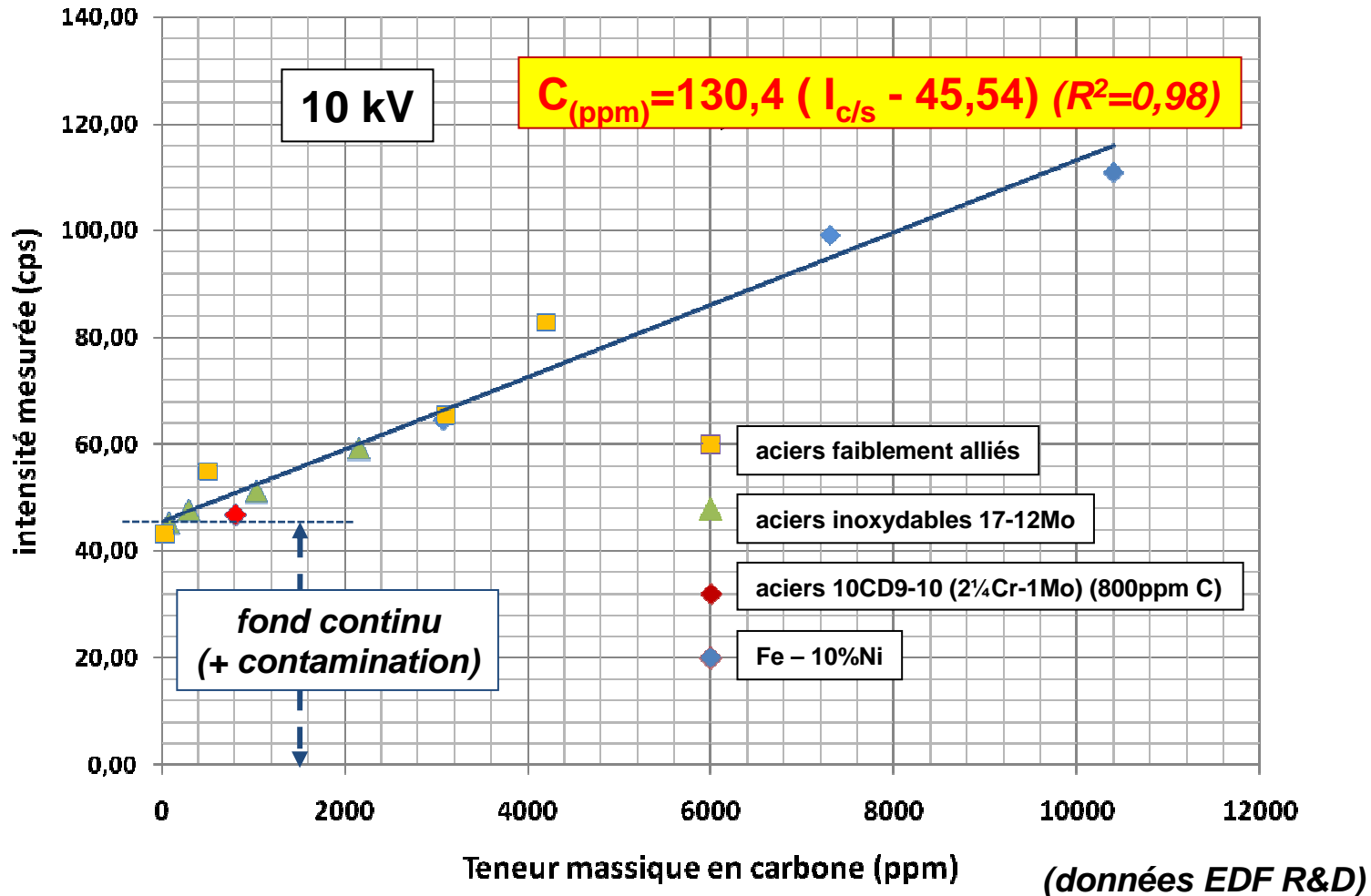
Utilisée dans les premiers temps de la microanalyse, elle a été remplacée par des méthodes de calcul à base théorique.

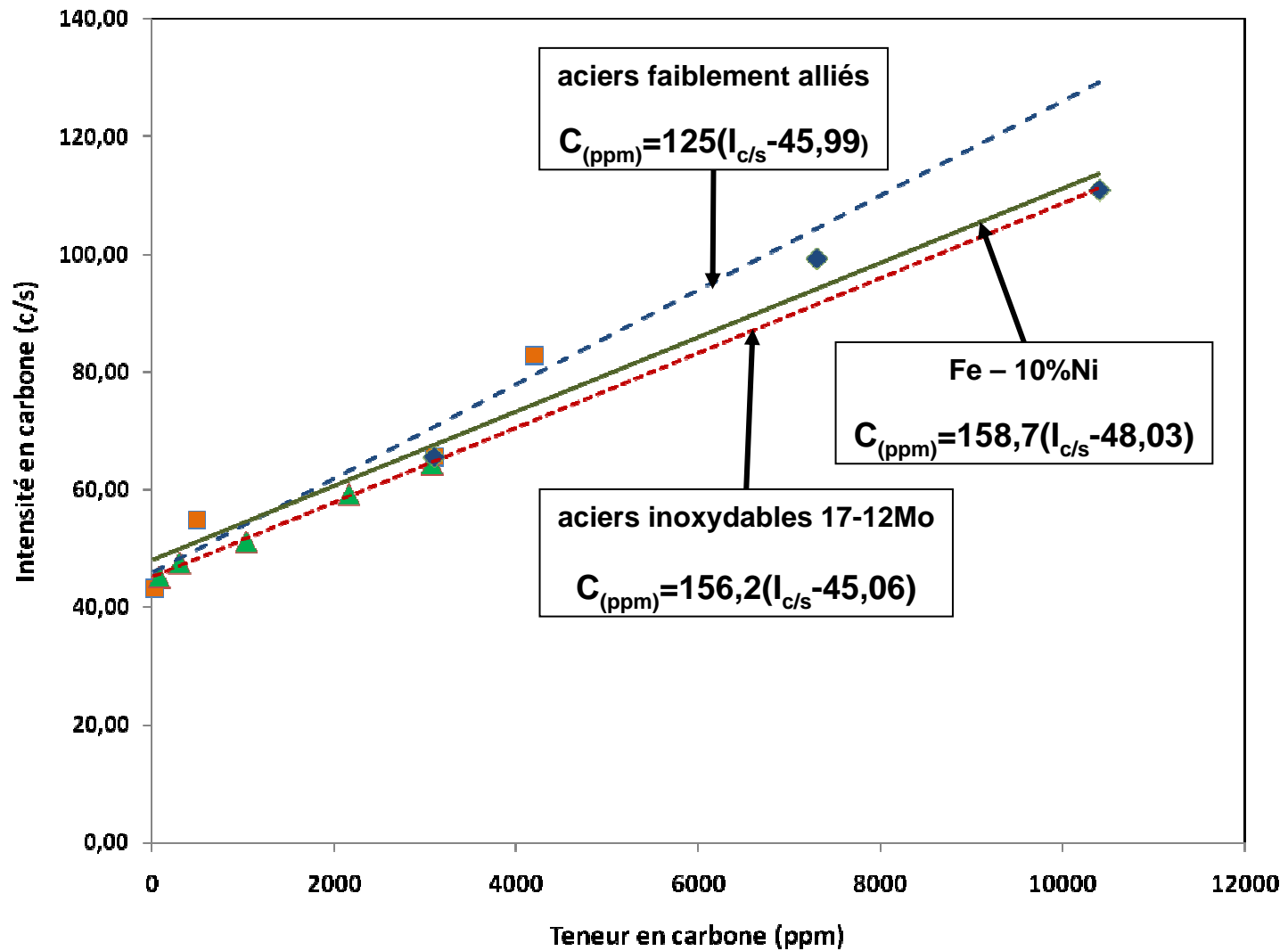
Analyse quantitative du carbone dans les aciers : Exemple de courbe d'étalonnage

Microsonde Cameca Camebax Microbeam

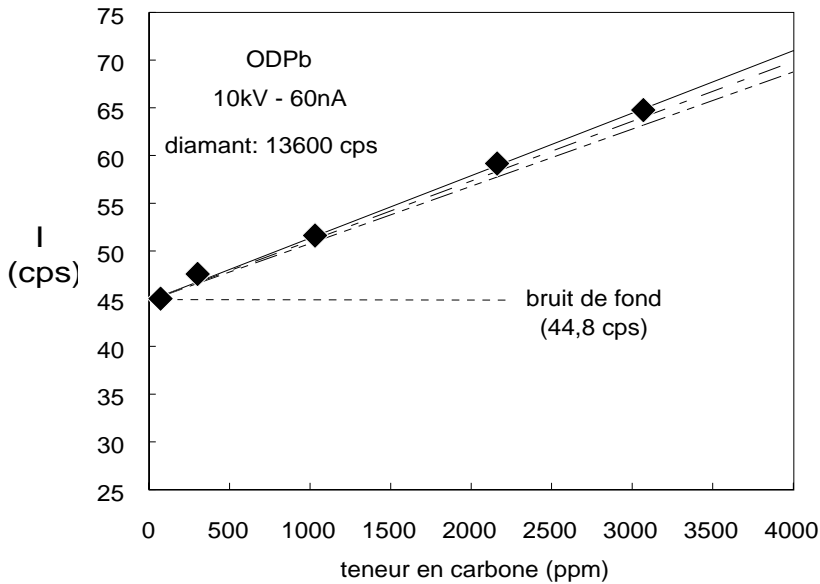
10 kV – 60 nA – cristal ODPb

témoin de diamant (valeurs normalisées pour 13600 cps)

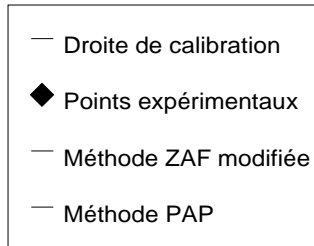




***En réalité, chaque alliage a sa propre courbe d'étalonnage...
 La présence de Cr et de Ni modifie à la fois l'intensité de fond continu et
 le terme correctif.***



Acier 17-12Mo



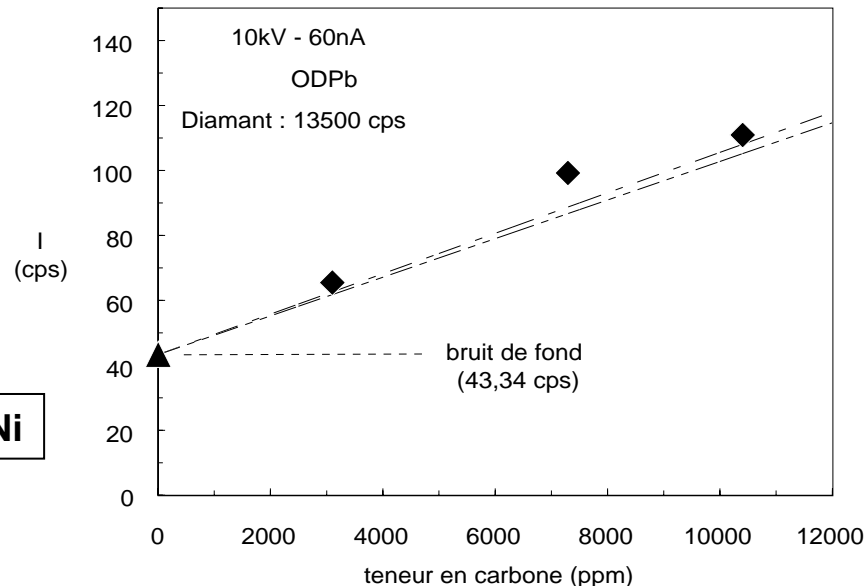
Si on ne dispose pas d'une série d'étalons de composition connue, ces courbes d'étalonnage peuvent être calculées théoriquement.

**N'oublions pas que l'analyse du carbone pose de sérieux problème de préparation, d'état de surface, de contamination...
Ce n'est pas une analyse de routine !**

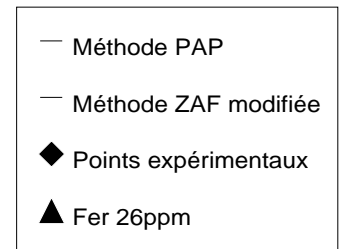
Aciers inoxydables 17-12Mo

Mais on doit disposer d'un échantillon à très faible teneur en C (<50ppm) pour déterminer l'intensité de fond continu...

Alliages Fe-10%Ni



Alliage Fe-10%Ni



Pour terminer, un mot sur la procédure d'itération.

Le k-ratio (mesuré) dépend de la composition (inconnue) par une fonction que l'on ne peut inverser :

$$k_A = C_A f(C_A, C_B, C_C, \dots, C_A^{\text{tem}})$$

Pour obtenir la composition réelle de l'échantillon (C_A, C_B, \dots) il faudra utiliser des approximations successives...

Il existe différentes méthodes d'itération dont la plus rapide est l'itération hyperbolique :

On calcule une première série de titres « réels » à partir des k-ratio mesurés, en les normalisant (pour accélérer la convergence)

$$C_A^0 = \frac{k_A}{\sum_j k_j}, C_B^0 = \frac{k_B}{\sum_j k_j}, \dots$$

et on calcule les « k-ratio » correspondants :

$$k_A^0 = C_A^0 f(C_A^0, C_B^0, \dots), k_B^0 = \dots, k_C^0 = \dots$$

que l'on compare aux « k-ratio » mesurés
(en se donnant une marge d'erreur de ε)

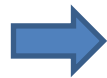
($\varepsilon=0,001$ par exemple)

$$|k_A - k_A^0| \leq \text{ou} > \varepsilon ?$$

$$|k_B - k_B^0| \leq \text{ou} > \varepsilon ?$$

....

si $|k_i - k_i^0| > \varepsilon$



$$C_A^1 = \frac{k_A C_A^0 (1 - k_A^0)}{k_A (C_A^0 - k_A^0) + k_A^0 (1 - C_A^0)}, C_B^1 = \dots, C_C^1 = \dots$$

d'où

$$k_A^1 = C_A^1 f(C_A^1, C_B^1, \dots) \quad k_B^1 = \dots, \quad k_C^1 = \dots$$

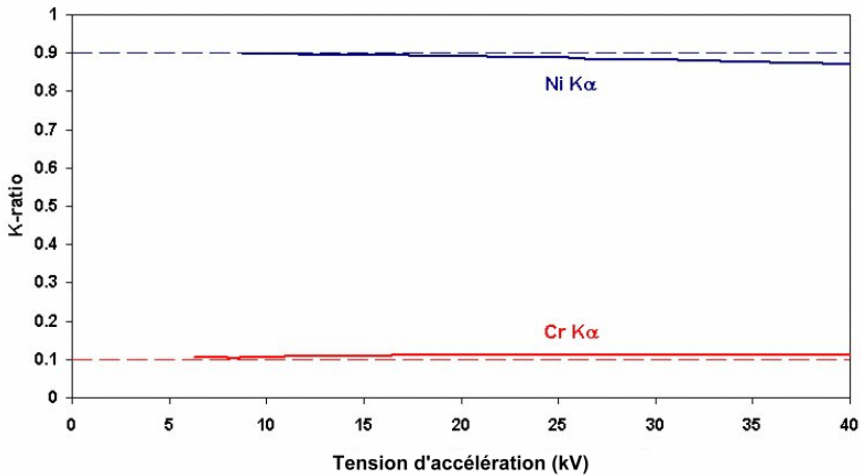
Et on poursuit cette opération jusqu'à ce que :

$$|k_i - k_i^n| \leq \varepsilon \quad \forall i$$

On en conclut que le jeu de titres massiques obtenu à la dernière étape représente la composition réelle de l'échantillon inconnue (ce jeu est sauf très rares exceptions unique)

Cette opération est totalement transparente aux utilisateurs !

Ni-Cr 90-10 wt. %



1 – Ni-Cr (90-10%)

très peu de correction :

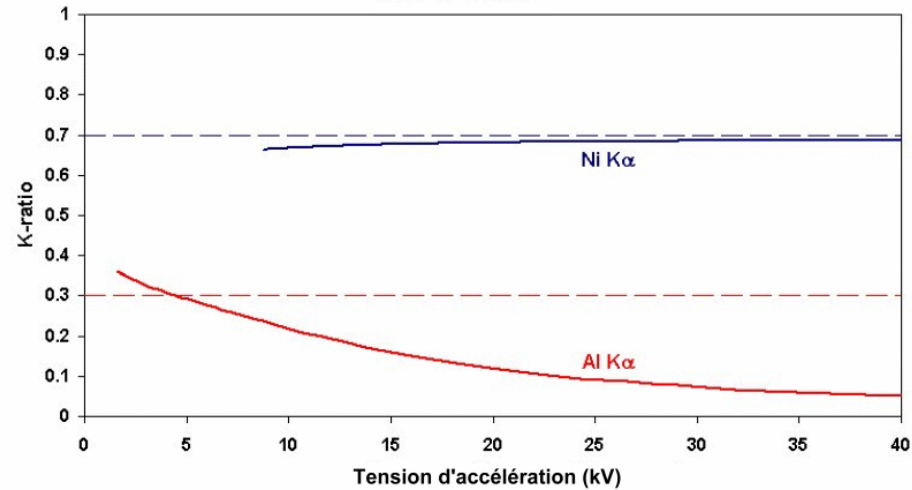
- Ni : absorption
- Cr : fluorescence

3 exemples de niveau de correction

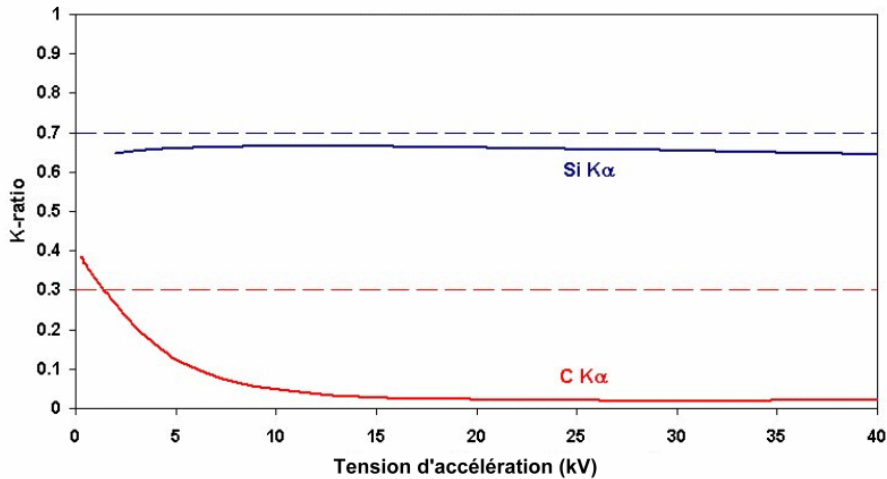
2 – Ni-Al (70-30%)

Ni : peu de correction
Al : forte absorption

NiAl 70-30 wt. %



SiC 70-30 wt. %



3 – Si-C (70 – 30%)

Si : légère absorption
C : très forte absorption

Conclusions

Même si l'automatisation des instruments et la facilité d'utilisation offerte par l'informatique peuvent faire croire à l'utilisateur qu'un simple « clic » va lui donner une analyse quantitative précise quelle que soit la nature de l'échantillon, les conditions opératoires etc... IL SE TROMPE !

L'analyse quantitative demande un très grand soin à tous les niveaux si on souhaite la validité de ses résultats et une certaine précision finale.

Questions :

- Quelles sont toutes les sources d'erreurs qui vont intervenir ?**
- Quelle sera en définitive la précision que l'on peut atteindre ?**
- Comment la calculer ou l'estimer ?**

C'est ce à quoi qu'on va essayer de répondre au cours de ces 2 jours !

Les devises Shadok

JE DIS DES CHOSES
TELLEMENT
INTELLIGENTES
QUE, LE PLUS
SOUVENT, JE
COMPRENDS PAS
CE QUE
JE DIS.

Shadok
Laby
Zomeur



**Merci pour
votre
attention**

**et profitez bien
de la pause
constructeur !**