

Les Sources d'Erreurs et d'Incertitudes en Microanalyse X

C. Merlet, CNRS, Géosciences Montpellier, UMR 5243,
Université Montpellier II

■ **L'incertitude** : une indication quantitative de la qualité d'un résultat de mesure.

L'incertitude associée à un résultat de mesure permet de fournir une indication quantitative sur la qualité de ce résultat. Cette information est essentielle pour que ceux qui utiliseront ce résultat puissent en estimer sa fiabilité.

Sans incertitude les résultats de mesure ne peuvent plus être comparés :

- soit entre eux ;
- soit par rapport à des valeurs de référence spécifiée dans une norme ou une spécification.

Modèle de propagation des incertitudes de mesure

$$I = f(x, y, z, \dots)$$

- Connaître les sources d'erreurs;
- Les évaluer ($\Delta(x)$) : Application des méthodes statistiques (méthode de type A) ou autres évaluations (méthode de type B).

Variables indépendantes:

$$\Delta I^2 = (df / dx)^2 \cdot \Delta(x)^2 + (df / dy)^2 \cdot \Delta(y)^2 \dots$$

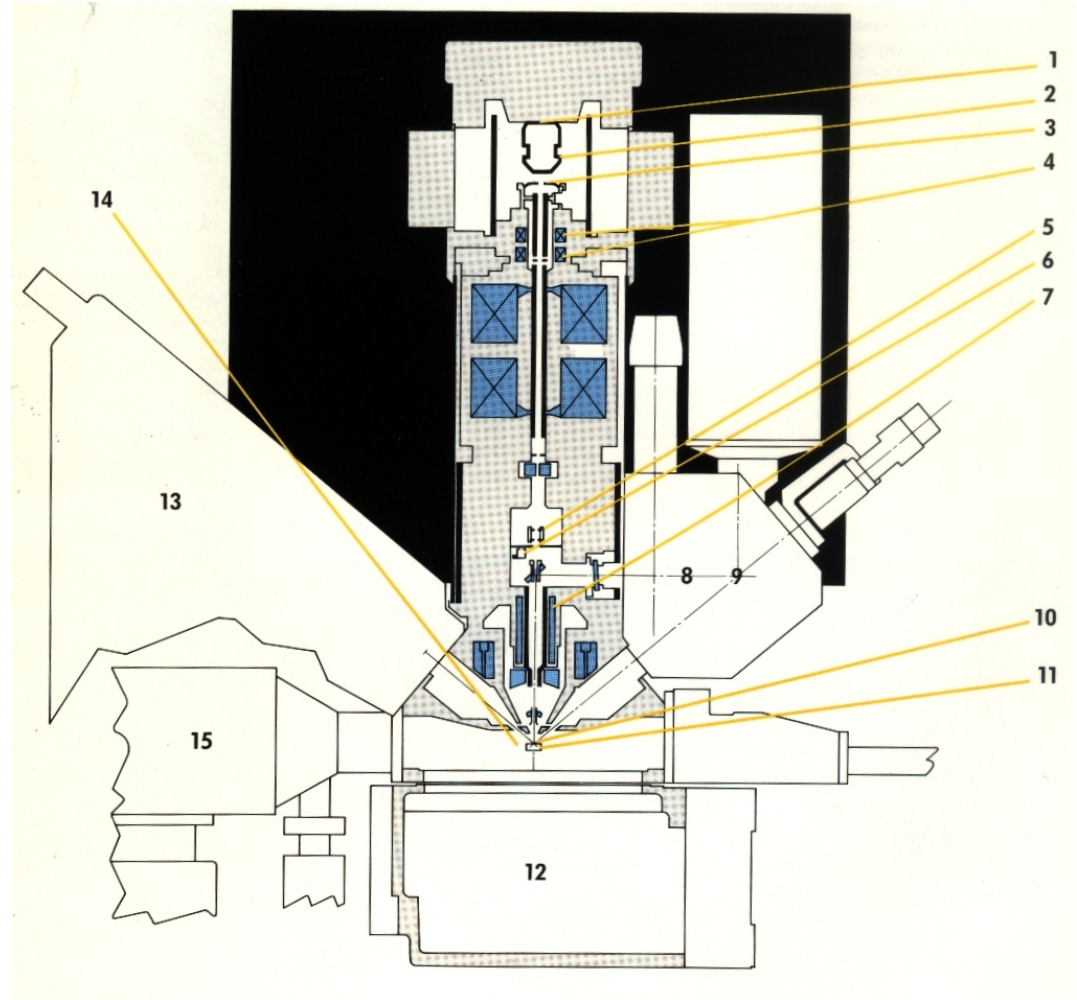
Variables dépendantes:

$$\Delta I^2 = (df / dx)^2 \cdot \Delta(x)^2 + (df / dy)^2 \cdot \Delta(y)^2 + 2 \cdot (df / dx) \cdot (df / dy) \cdot \Delta(x, y) \dots$$

Les Sources d'Erreurs et d'Incertitudes en Microanalyse X

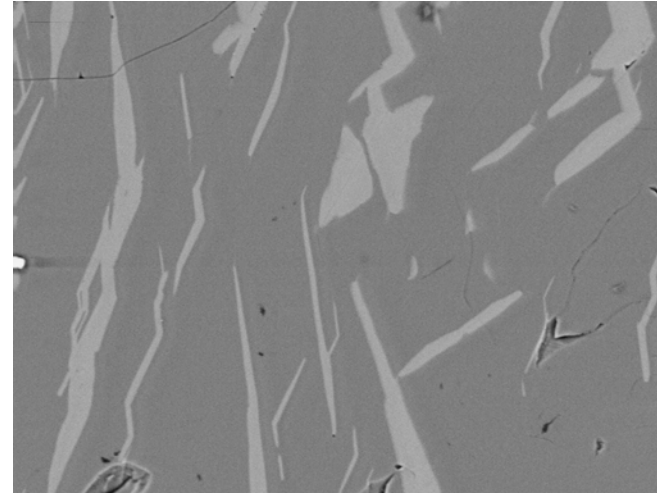
- Colonne électronique
- Echantillon
- Emission X Caractéristique
- Spectromètre
- Procédure de mesure

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{Echantillon}}^2 + \sigma_{\text{instrument}}^2 + \sigma_{\text{quantification}}^2 + \sigma_{\text{mesure}}^2 \dots$$



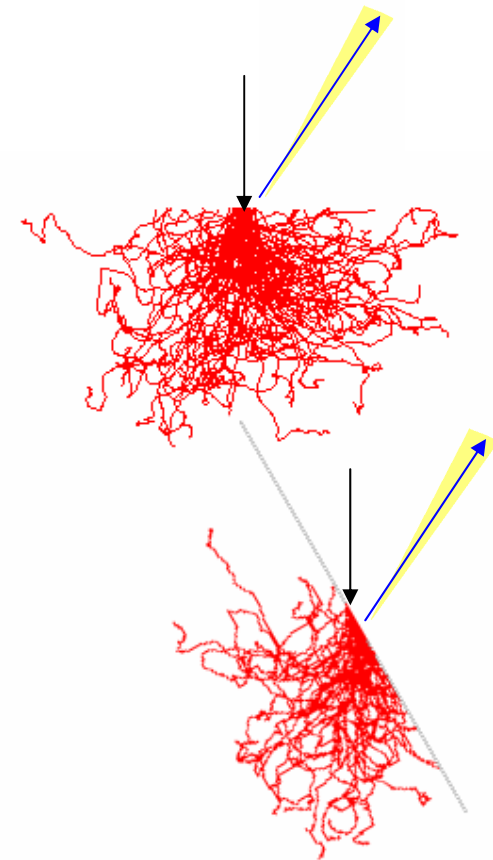
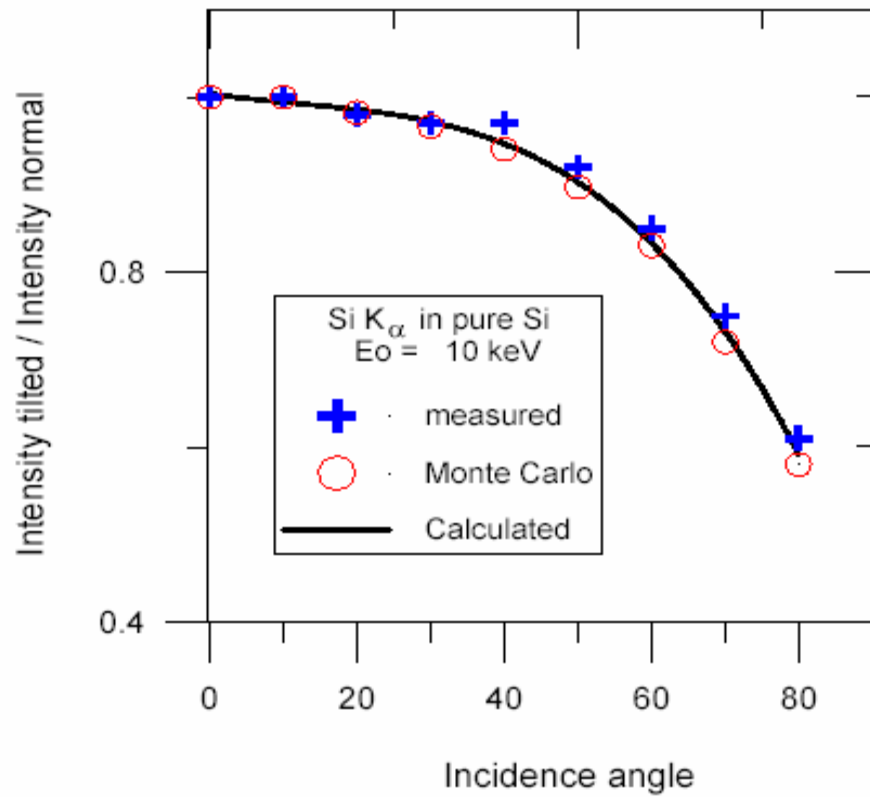
Caractéristiques de l'échantillon → Conditions Expérimentales

- Eléments
- Concentrations
- Dimension des Phases
- Tilt
- Rugosité
- Porosité
- Contamination
- Conductivité
- Couche Conductrice
- Homogénéité
- Effet cristallographique
- Stabilité de l'échantillon
-

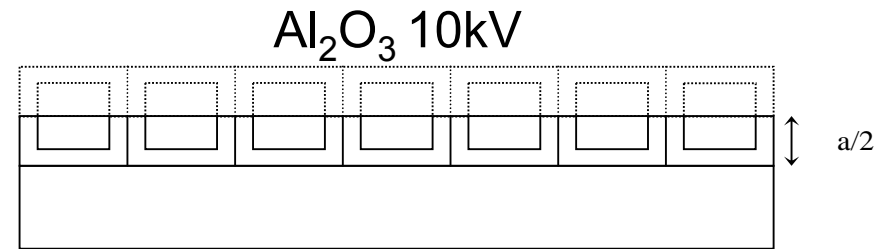
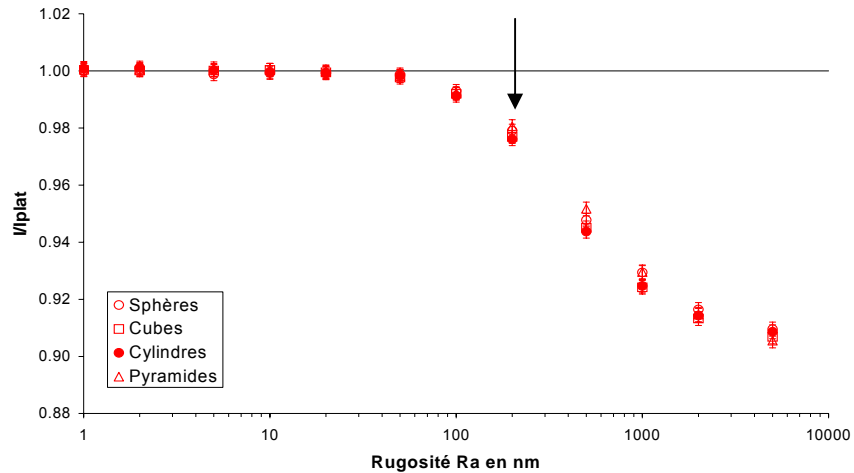


$$\sigma_{\text{échantillon}}^2 = \sigma_{\text{Tilt}}^2 + \sigma_{\text{Rugosité}}^2 + \sigma_{\text{Conductivité}}^2 + \sigma_{\text{Contamination}}^2 \dots$$

Inclinaison

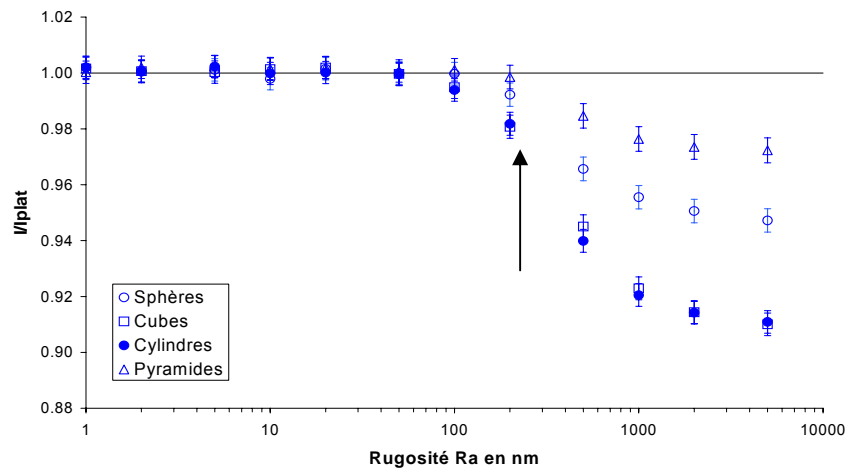


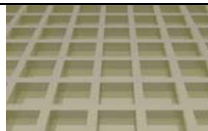
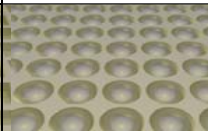
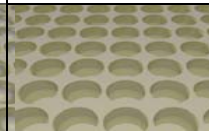
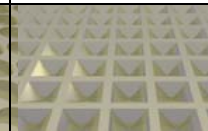
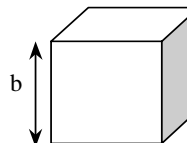
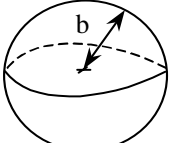
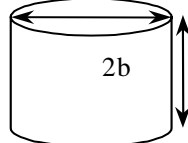
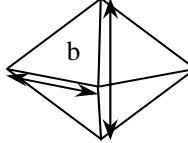
Rugosité



Obtention d'un échantillon rugueux

Intensités relatives de la raie Al $K\alpha$ en fonction de la rugosité

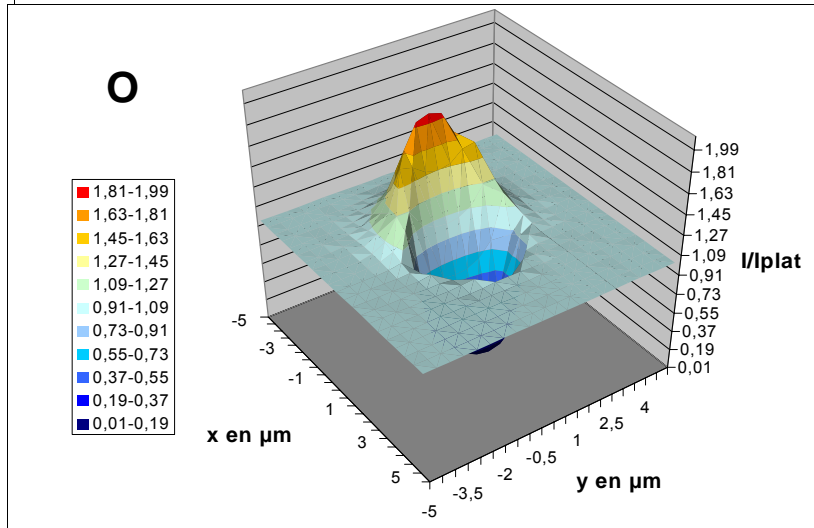
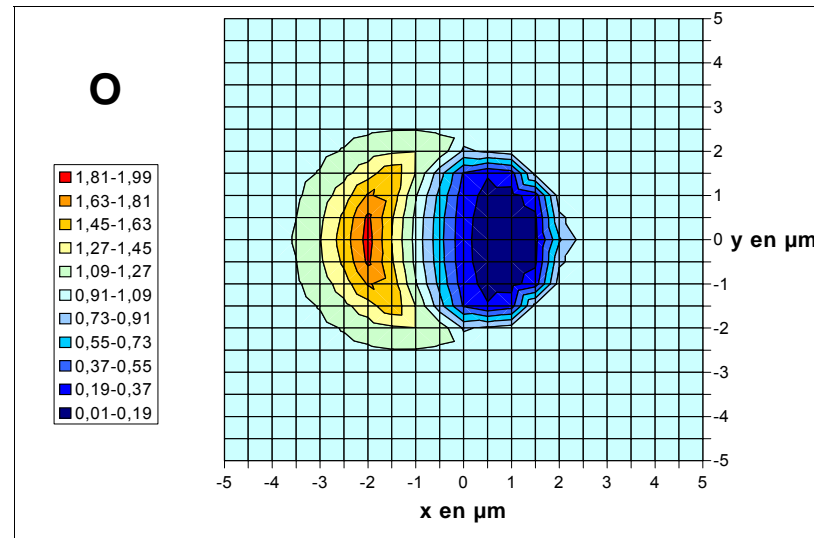


	Cubes	Sphères	Cylindres	Pyramides
Ra				
				
10 nm	$a = 200$ nm $b = 78$ nm	$a = 200$ nm $b = 49$ nm	$a = 200$ nm $b = 42$ nm	$a = 200$ nm $b = 121$ nm
200 nm	$a = 4$ μ m $b = 1,56$ μ m	$a = 4$ μ m $b = 0,98$ μ m	$a = 4$ μ m $b = 0,84$ μ m	$a = 4$ μ m $b = 2,42$ μ m

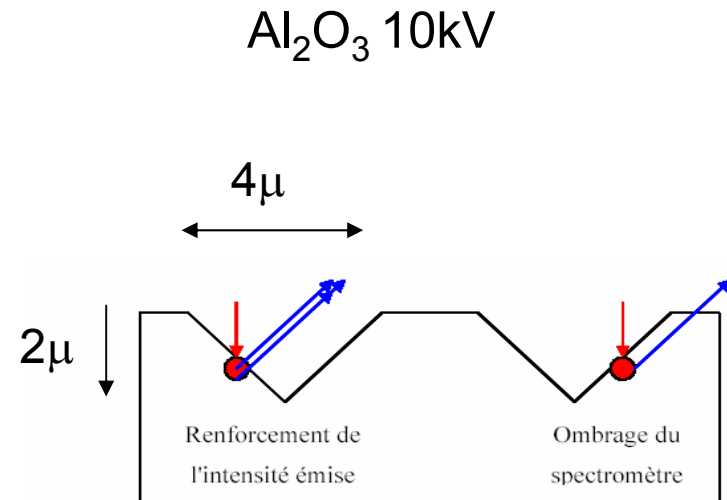
Paramètres a et b donnant des rugosités typiques

Intensités relatives de la raie O $K\alpha$ en fonction de la rugosité

Forte Rugosité



Intensité relative I/I_{plat} O $K\alpha$

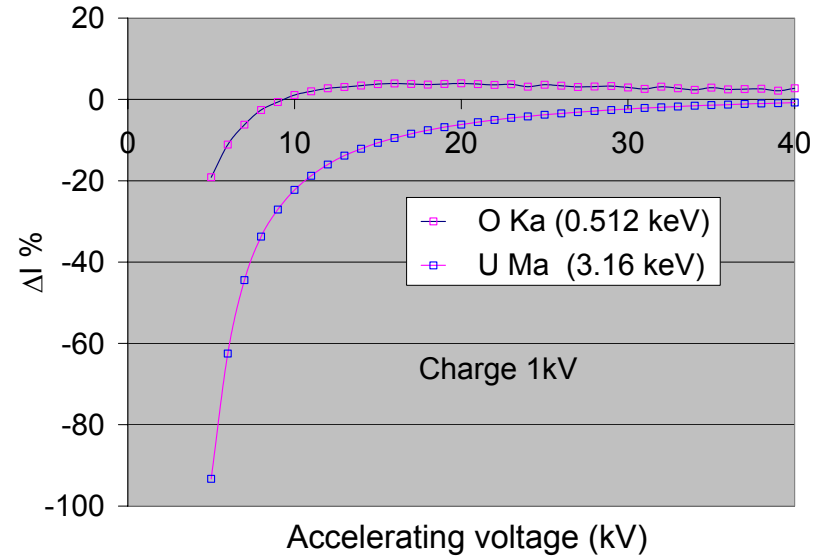
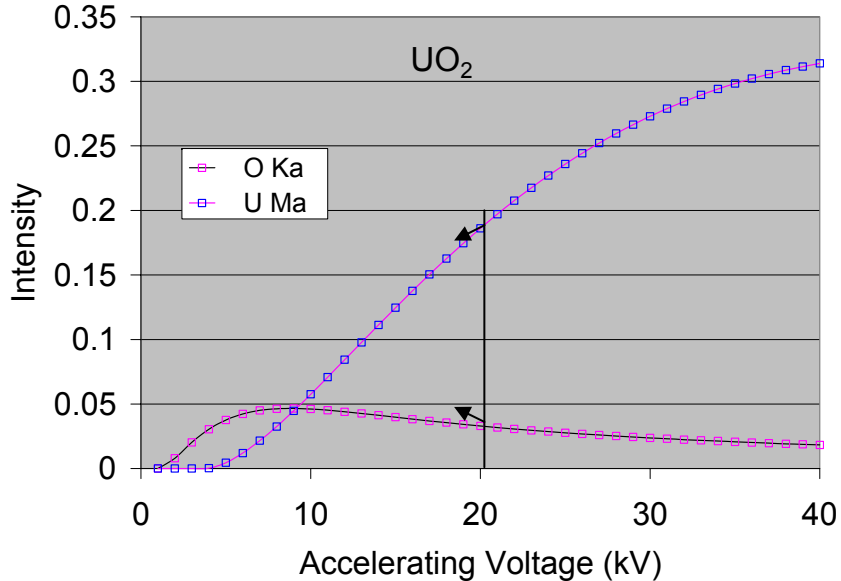
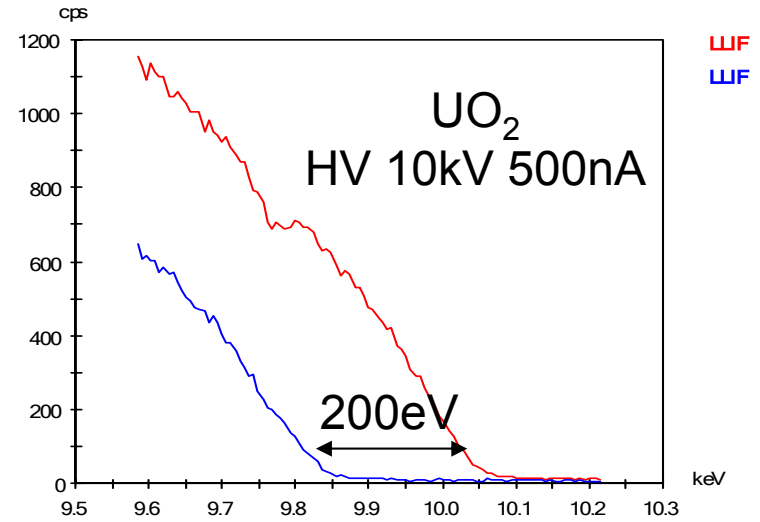


Explication du comportement à forte rugosité

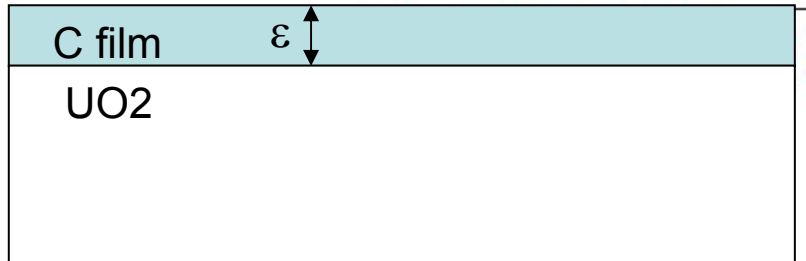
Thèse L. Sorbier

Conductivité

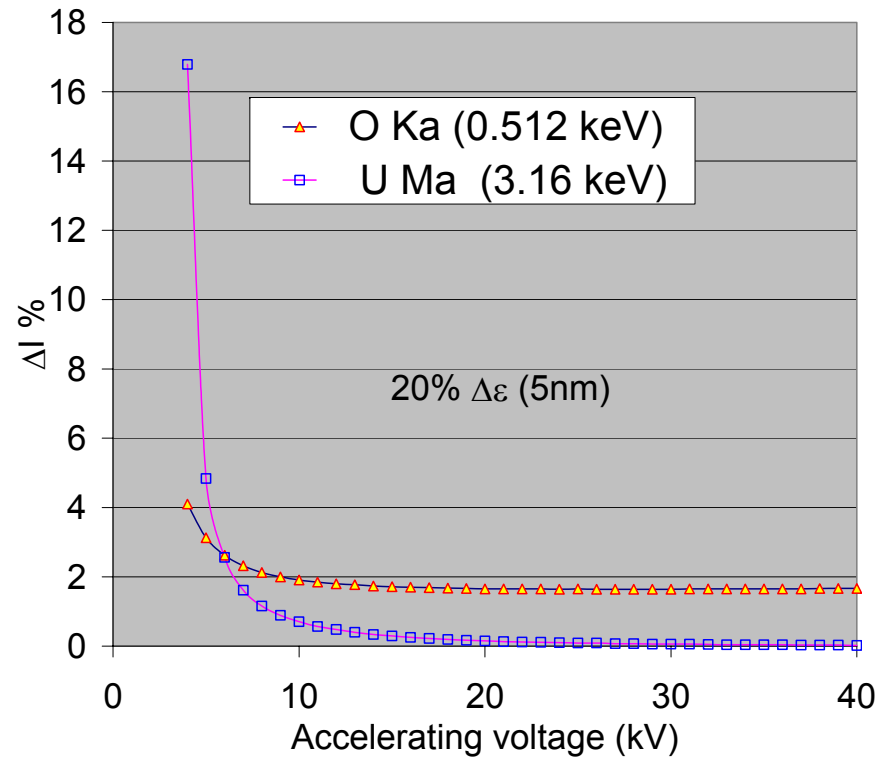
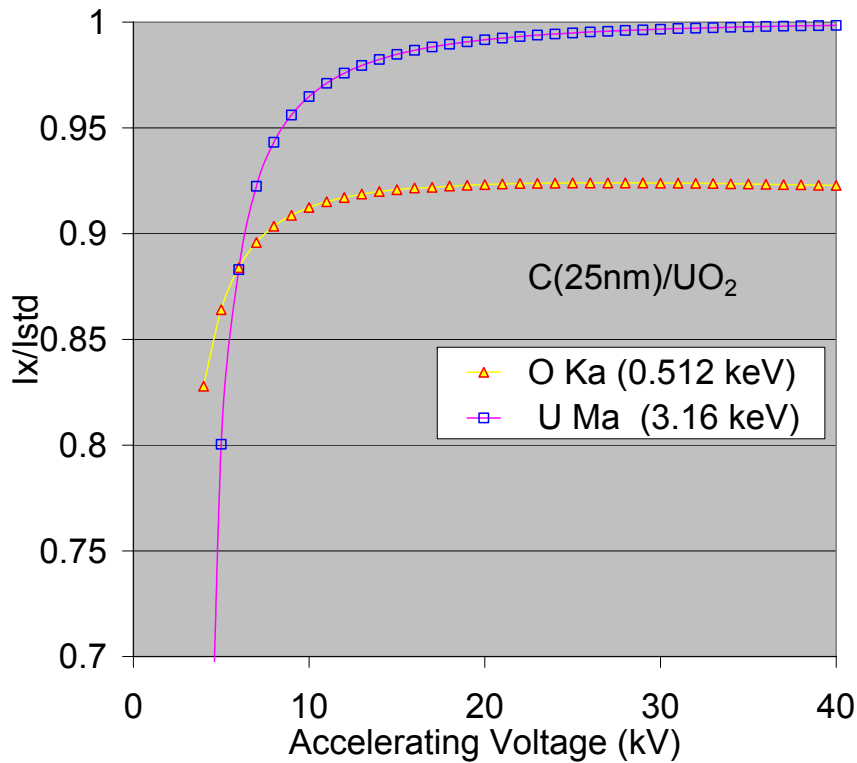
$$\Delta I(E_0) = df / dE_0 \cdot \Delta(E_0)$$



Couche Conductrice



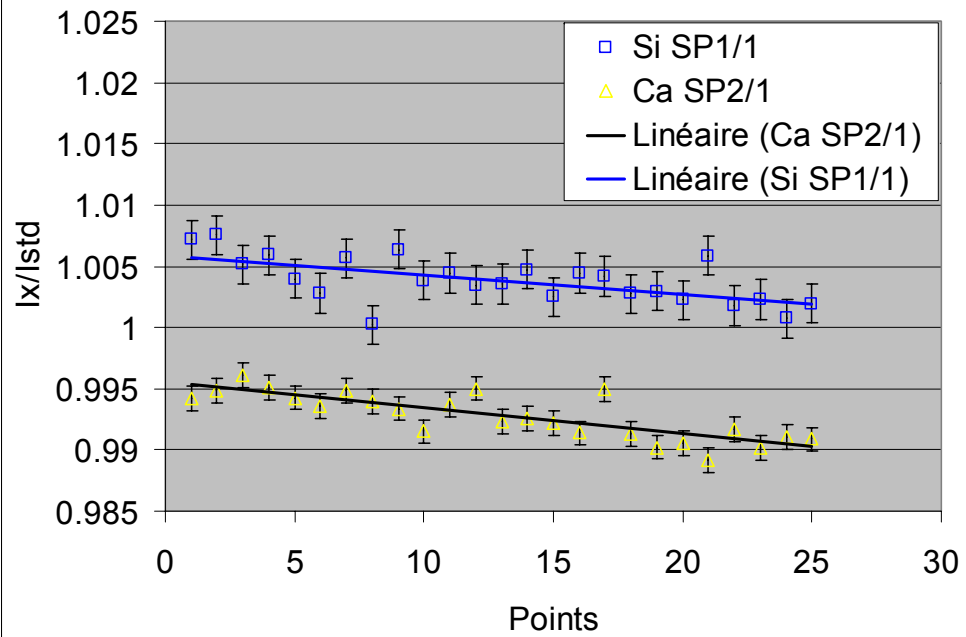
$$\Delta I(\varepsilon) = df / d\varepsilon \cdot \Delta(\varepsilon)$$



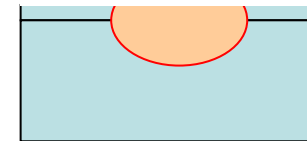
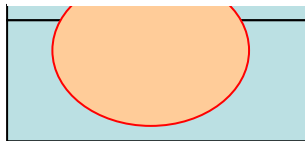
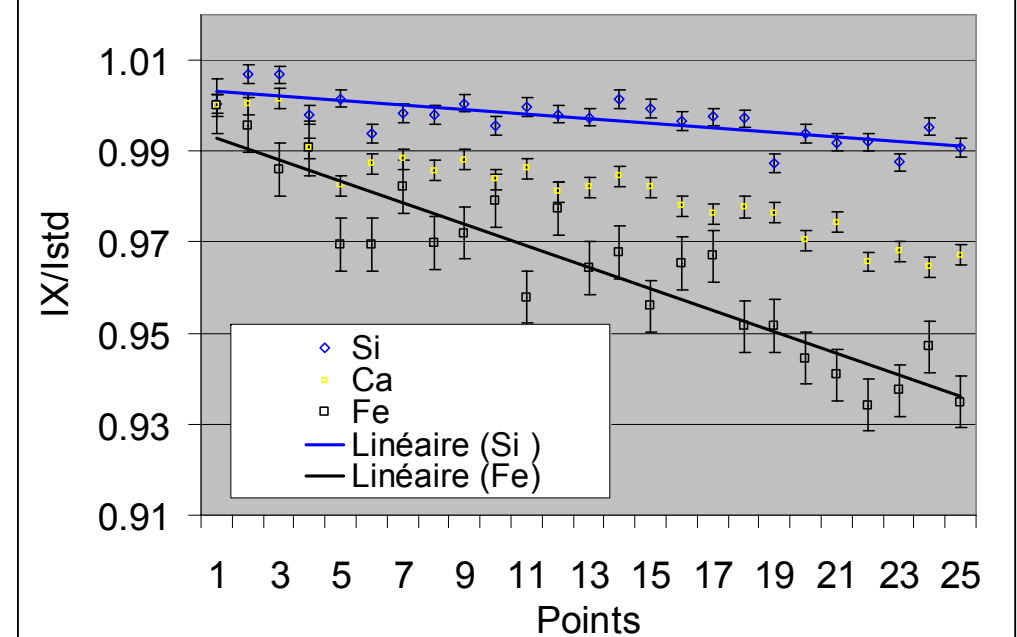
Contamination

Si, Ca, Fe

20kV, 10nA, 140S/points

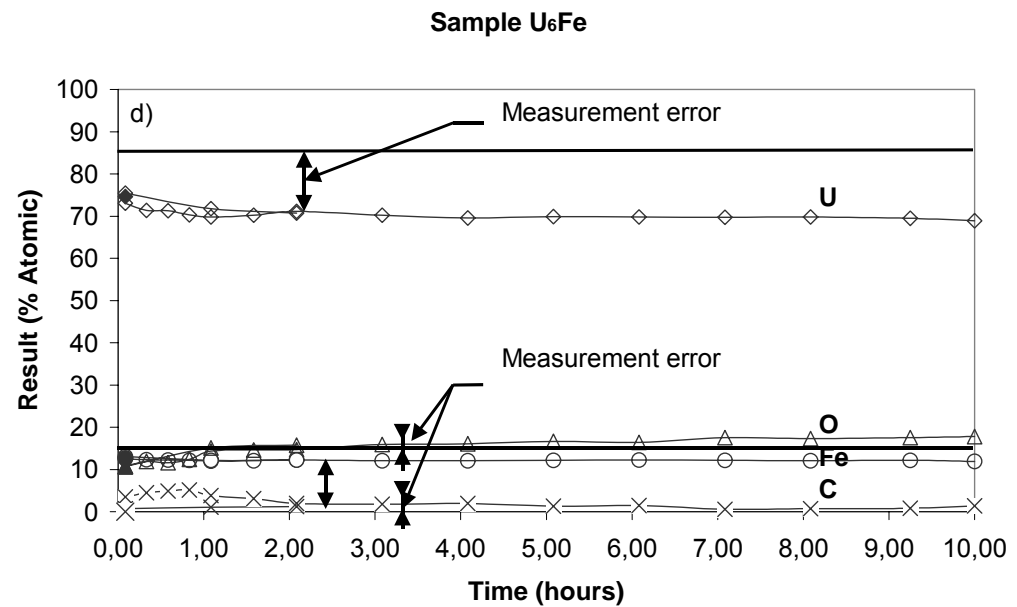
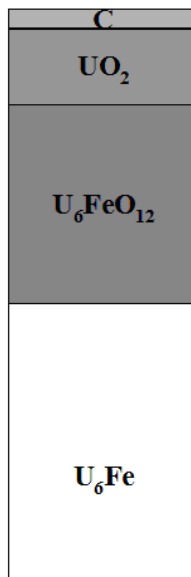


10kV, 10nA, 140S/points

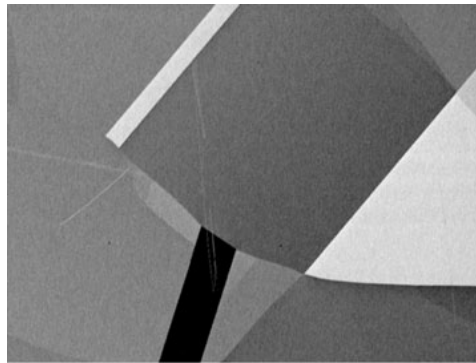


Contamination

Layer	Concentration	Thickness
Carbon Contamination	C	1 nm
DEPLETED ZONE	UO ₂	3 nm
OXIDE LAYER (U, FE, O):	U ₆ FeO ₁₂	14 nm
Constant Zone	U ₆ Fe	+

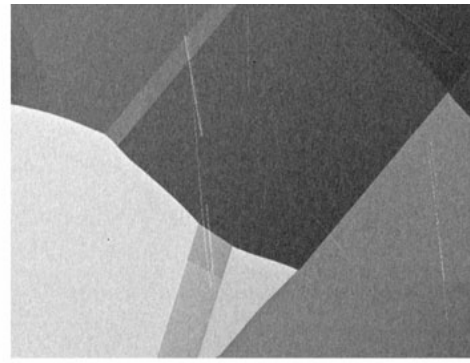


Effet cristallographique



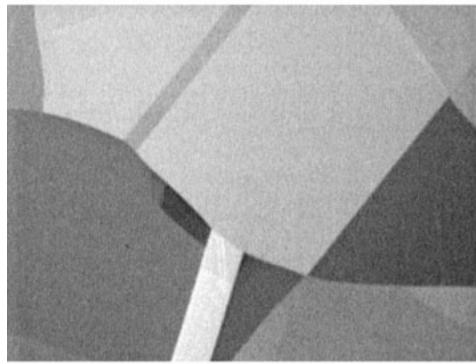
A

50 μm



B

50 μm



C

50 μm



D

50 μm

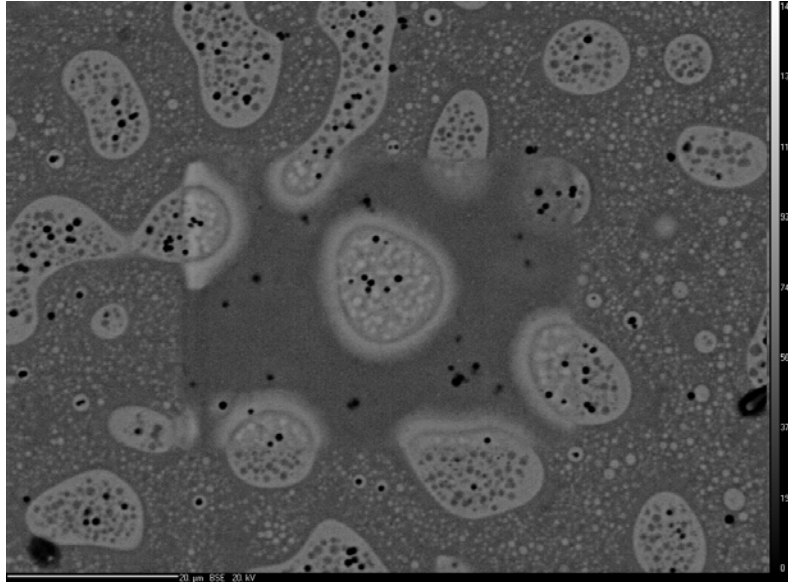
TaC polished by conventional metallographic stepped grinding/polishing schedule. **Overvoltage is 1.06 (10.5 keV).**
A: Backscatter electron image at 0° tilt.
B: Backscatter image at 5° tilt. The significant contrast changes that result from small specimen inclination changes is one way to verify that the contrast results from electron channeling effects.

C: Backscatter image at 20° tilt.

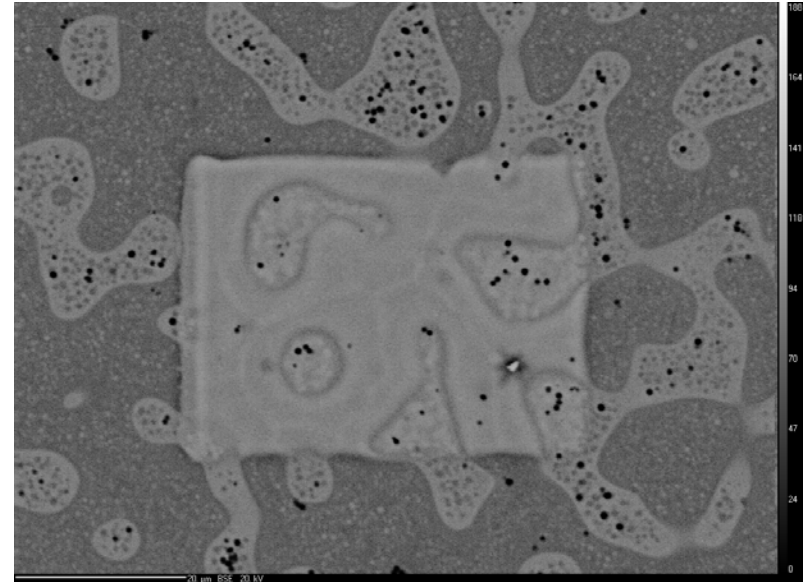
D: **TaL α WDS X-ray image**, corresponding to image A. The average number of X-ray counts per pixel for the darkest contrast is 385, while the lightest contrast regions yielded an average of 450 counts (17% greater X-ray yield over the darkest grain).

Stabilité sous Bombardement Electronique

T=60 s BSE



T=600 s BSE



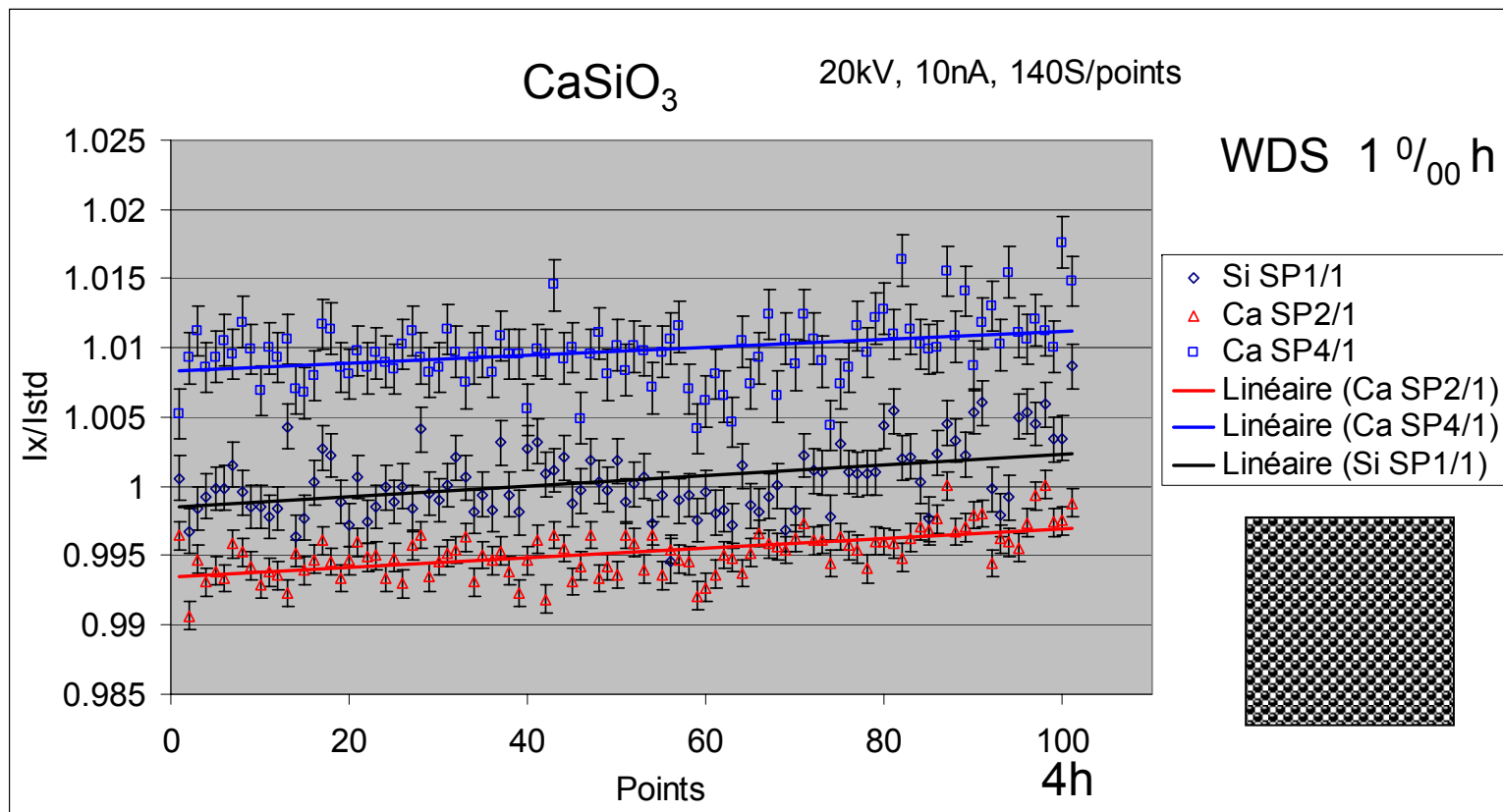
Verre AgGeSe
20kV 1nA

Thèse N. Frolet 2009

Paramètres Instrumentaux

- Tension d'accélération et courant: Valeur en absolue et stabilité
- Dimension du faisceau et stabilité
- Type de Détecteur X (EDS, WDS)
 - Efficacité: Valeur en absolue et stabilité
 - Résolution
 - Gamme d'analyse X
 - Dynamique
 - Angle Solide
 - Réglage
 -
- Qualité du Vide
- Positionnement de l'échantillon et stabilité mécanique
- ...

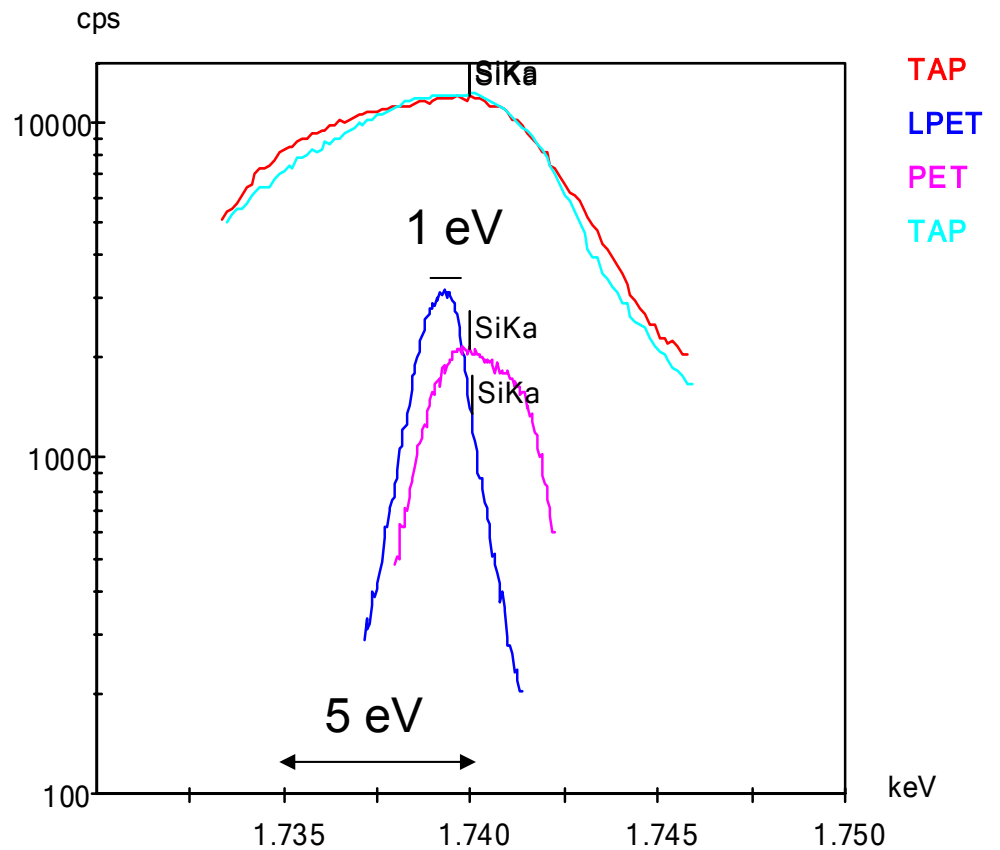
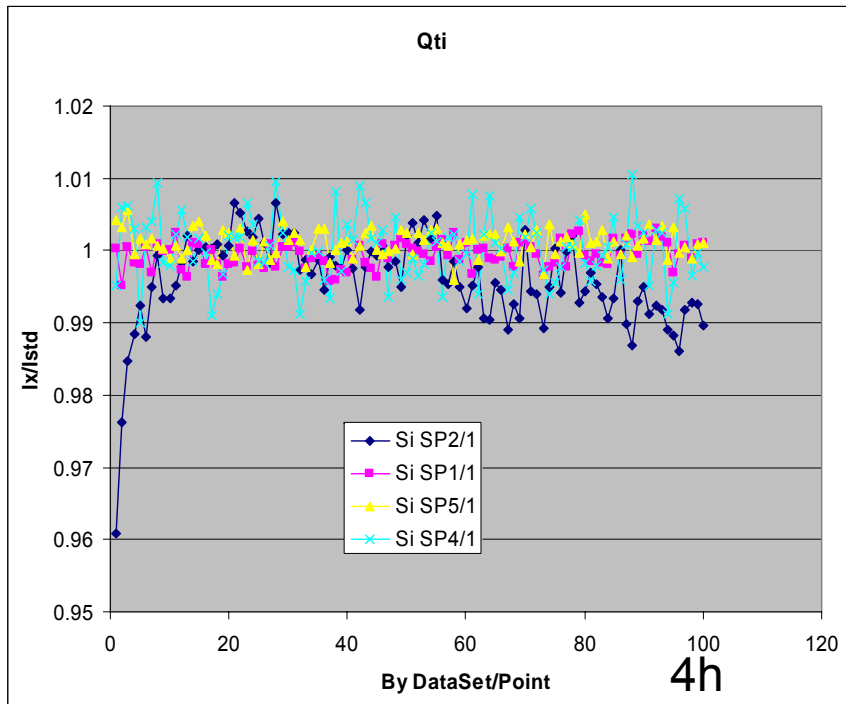
Stabilité de l'appareillage



100 points	Si SP1/1	Ca SP2/1	Ca SP4/1
Moyenne	1.0005	0.9952	1.0098
Ecart-type %	0.25	0.17	0.24
Statistique de comptage %	0.16	0.1	0.18

Stabilité des Spectromètres

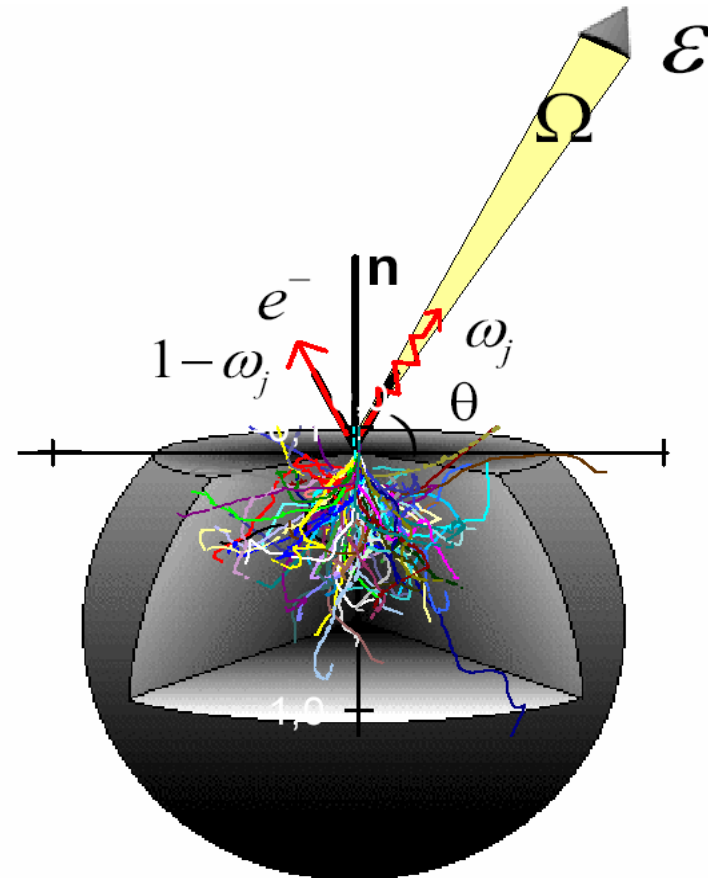
4 WDS Si $k\alpha$ 20kV 2nA 140s/points



Calcul de l'Intensité X

$$I_{mes} = C_A \cdot \frac{N_o}{A} \cdot n \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon \cdot \frac{1}{\cos\alpha} \cdot \omega_j \cdot P_{nl} \cdot (1 + T_{CK}) \cdot Q_l^A(E_o) \left(\int \phi(\rho z) \cdot \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \text{cosec}(\theta) \cdot \rho z\right) d\rho z \right) \cdot (1 + \sum f_c + f_{FC})$$

- $C_A \frac{N_o}{A}$: Number of atoms; C_A weight fraction
- n : Number of electrons
- $\frac{\Omega}{4\pi}$: Solid angle
- ε : Spectrometer efficiency
- α : Incidence angle
- ω_j : Fluorescence yield
- $P_{nl} = \frac{K_\alpha}{K_\alpha + K_\beta}$: Relative transition probability
- T_{CK} : Coster-Kronig transition
- $Q_l^A(E_o)$: Ionisation cross section
- E_o : Energy of incident electrons
- $\phi(\rho z) = f(E_o, E_j, \alpha, \sum C_i)$: x-ray depth distribution; ρz : Mass depth
- $\frac{\mu}{\rho}$: Mass absorption coefficient
- θ : take-off angle
- $1 + \sum f_c + f_{FC}$: Fluorescence factor

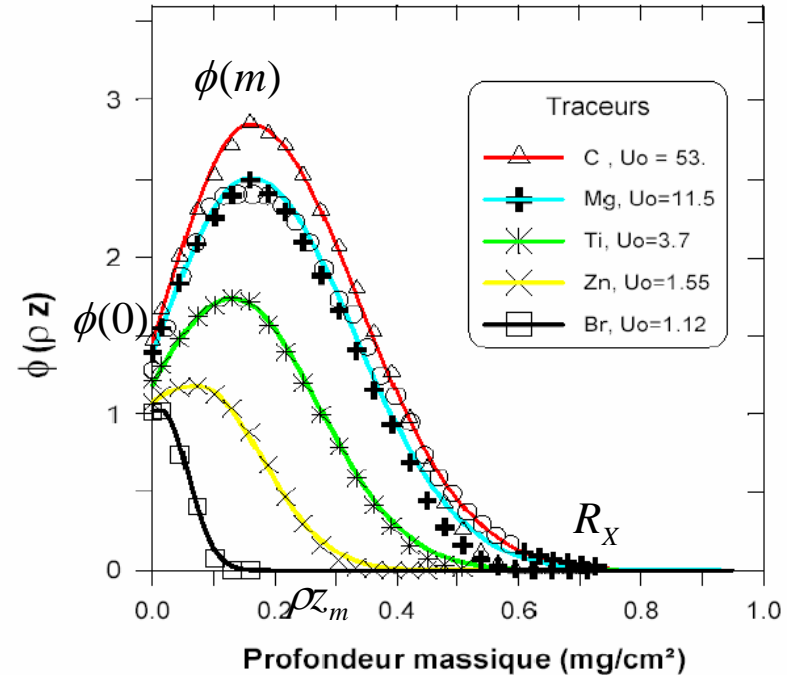


Distribution en Profondeur du Rayonnement X

$$\phi(\rho z) = f(\rho z, E_o, E_j, \alpha, \sum C_i)$$

$$\phi(\rho z) = f(\rho z, \phi(0), \rho z_m, R_X, \dots)$$

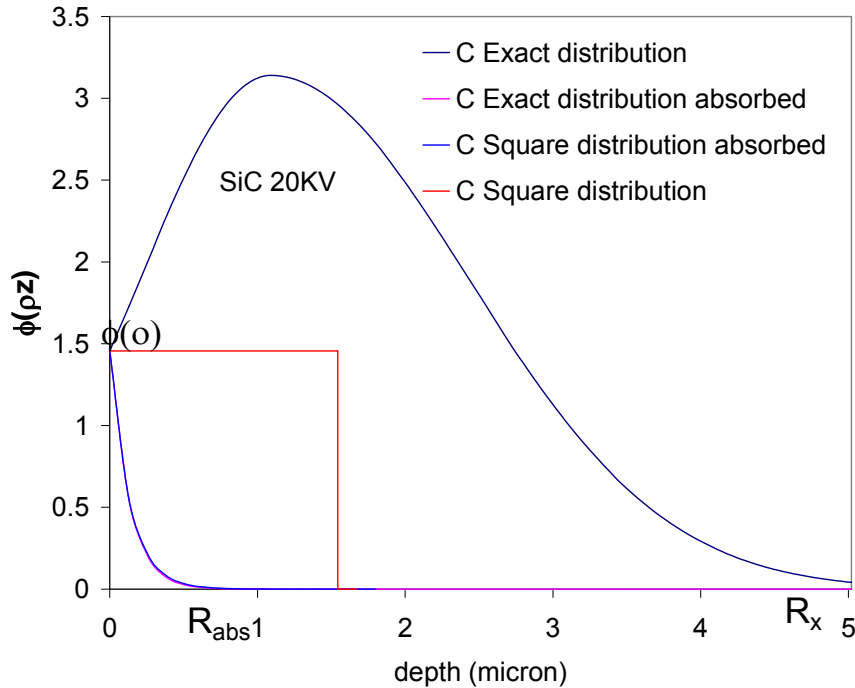
$$\left\{ \begin{array}{l} \phi(0) = f(E_o, E_j, \alpha, \sum C_i) \\ \rho z_m = f(E_o, E_j, \alpha, \sum C_i) \\ \phi(m) = f(\rho z_m, E_o, E_j, \alpha, \sum C_i) \\ R_X = f(E_o, E_j, \alpha, \sum C_i) \end{array} \right.$$



Distribution en profondeur du rayonnement X pour différents taux d'excitation $U_o = (E_o/E_c)$ dans de l'Al à 15 keV. (+, *, , ,) Monte Carlo, (o) mesures expérimentales de Castaing et Henoc, (---) modèle en double gaussienne.

Justesse des Paramètres : Exemple $\phi(0)$

SiC



Coefficients d'Absorptions Massique Elevé

C dans SiC $\frac{\mu}{\rho} = 24800$

$$I_{\phi(\rho z)} = c_{st} \int \phi(\rho z) \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cos ec(\theta) \rho z\right) d\rho z$$

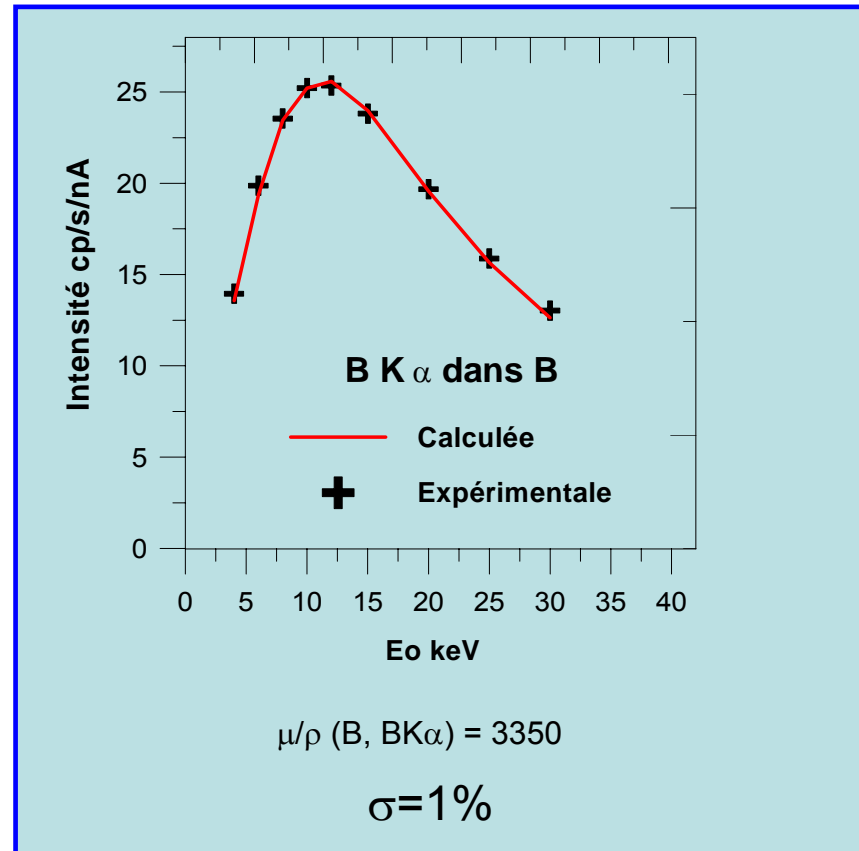
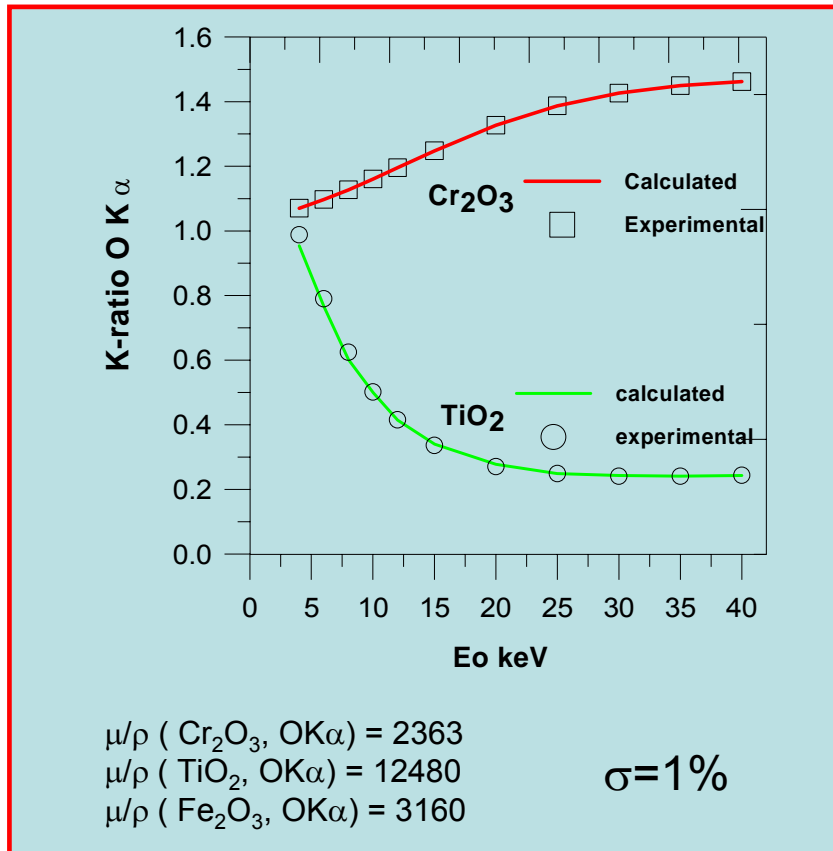
$$I_{Square} \approx c_{st} \phi(0) \int \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cos ec(\theta) \rho z\right) d\rho z$$

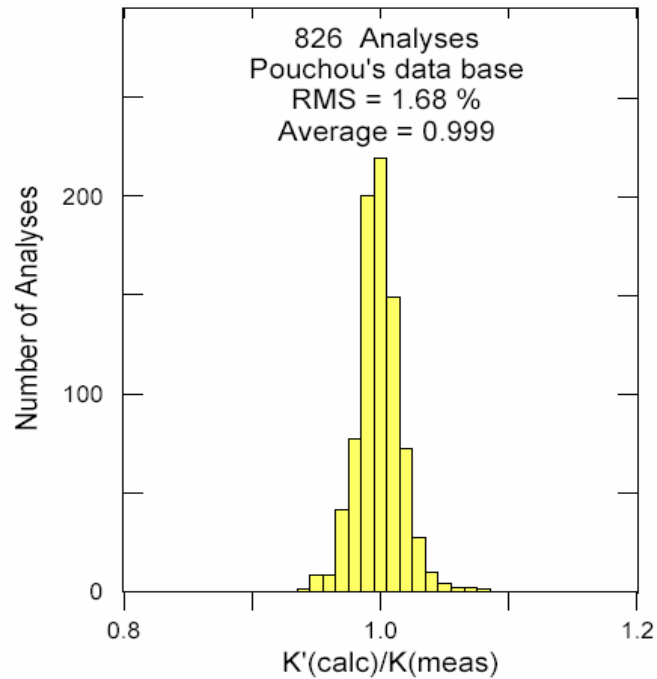
$$I_{Square} \approx c_{st} \phi(0) / \frac{\mu}{\rho} \cos ec(\theta)$$

R_x maximum de la distribution

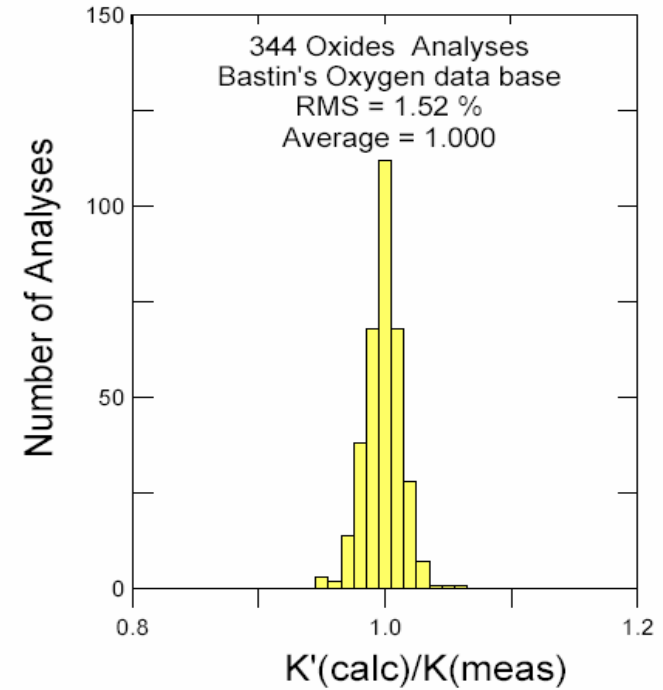
Différence <2 % à 20kV

Justesse des Méthodes de Quantification





Error histogram showing the results on Pouchou's data base for medium to heavy elements.



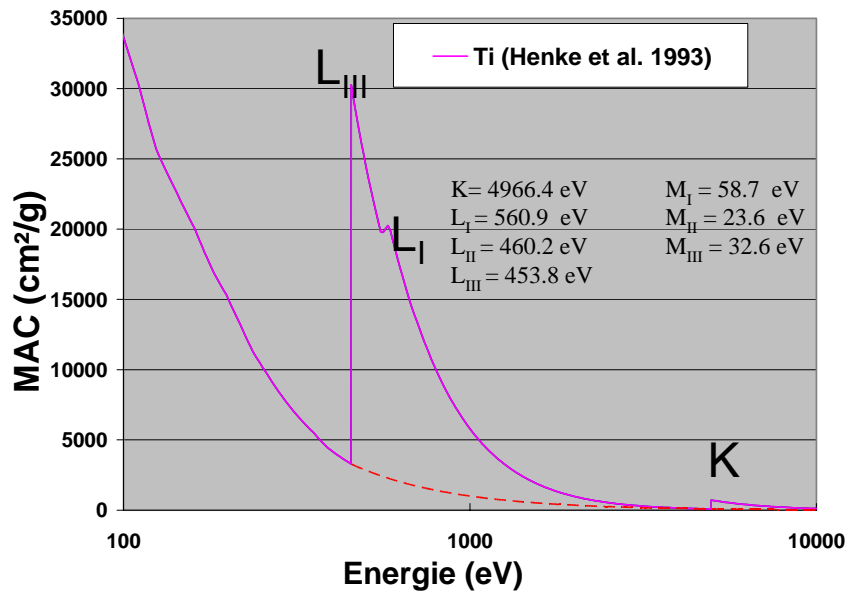
Error histogram representing the results on oxygen Bastin's measurements set.

Procedure	Average	RMS %
This model (1993)	0.999	1.68
Pouchou et al. XPP (1988)	0.999	1.79
Pouchou et al. PAP (1986)	0.998	1.91
Love et Scott (1992)	0.991	2.59
Bastin et al. (1986)	1.009	2.92

Procedure	Average	RMS %
This model (1993)	1	1.52
Bastin et al. (1986)	0.999	2.48
Love et Scott (1992)	0.994	3.4

Coefficient d'Absorption Massique (MAC)

$$I_{\phi(\rho z)} = c_{st} \int \phi(\rho z) \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cos ec(\theta) \rho z\right) d\rho z$$



Raie d'énergie E : Bragg et Pierce (1914)

$$\mu(a, E) = C \left(\frac{Z_a^4}{A_a} \right) \frac{1}{E^n}$$

Expressions polynomiales récentes :

$$E > 1\text{keV} \rightarrow \Delta(\mu) \approx 5\%$$

$$E \in [0.1\text{keV et } 1\text{keV}] \rightarrow \Delta(\mu) \approx 10\% \text{ et } 200\%$$

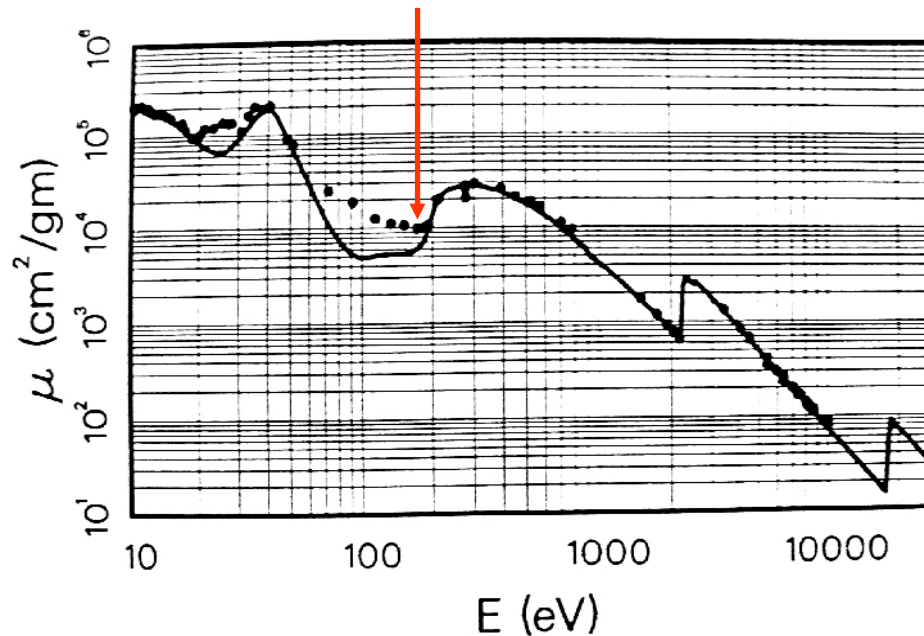
Algorithmes d'Heinrich → Les valeurs ne sont pas valables pour :

- 1) $E \in [-5\text{eV et } +20\text{eV}]$ par rapport à un saut d'absorption,
- 2) $E < 180 \text{ eV}$,
- 3) $E \in$ saut M4 et M5 pour $Z < 70$,
- 4) $E <$ au seuil M5 de l'absorbeur

Coefficient d'Absorption Massique (MAC)

Elément	Henke (1974)	Henke (1982)	Henke (1993)	Heinrich (1987)	Bastin et Heijligers (1986)	Pouchou et Pichoir (1991)	Merlet (1994)
B	3353	3350	3381.	2861	3350.	3500.	3350
C	6456	6350	6465	5945	6350	6750.	6500.
N	10570	11200	11024	10118	11200	11000.	10800.
Al	65170	64000	78006	66069	65000	64000.	63200.
Ti	15280	15300	16863	17132	15300	15000.	14800.
V	16710	16700	19962	19490	18300	18000.	18100.
Ni	33090	35700	39736	35672	35700	37000.	35700.
Zr	38410	8270	7065		4100	4400.	4250.
Nb	4417	6560	5453	3822	4300	4500	4300.

B K α 183.3 eV



Propagation d'erreur due aux Coefficients d'Absorption Massique

$$I_x = C_A \cdot cst \int \phi(\rho z) \cdot \exp(\chi \rho z) \cdot d\rho z \rightarrow \Delta I_x(x) = C_A \cdot cst \int \frac{d[\phi(\rho z) \cdot \exp(\chi \rho z)]}{dx} \cdot d\rho z \cdot \Delta(x)$$



$$\Delta I_x(\chi) = C_A \cdot cst \cdot \int \rho z \cdot \phi(\rho z) \cdot \exp(\chi \rho z) \cdot d\rho z \cdot \Delta(x)$$

En utilisant le modèle en double gaussienne on obtient la valeur exacte de la propagation d'erreur:

$$\text{[Redacted]} = C_A \cdot cst \cdot \left[-\phi_m \frac{\beta \exp(c)}{2} \left(\exp\left(-\left(\frac{\chi \beta^2}{2}\right)^2\right) - \exp\left(-\left(\frac{\rho_{z1}}{\beta}\right)^2\right) \right) + \rho_{z1} I_{x1} \right] \text{[Redacted]}$$

$$\Delta I_{x2}(\chi) = C_A \cdot cst \cdot \left[\phi_m \frac{\alpha^2 \exp(d)}{2} \exp\left(-\left(\frac{\chi \alpha^2}{2}\right)^2\right) + \rho_{z2} I_{x2} \right] \cdot \Delta(x)$$

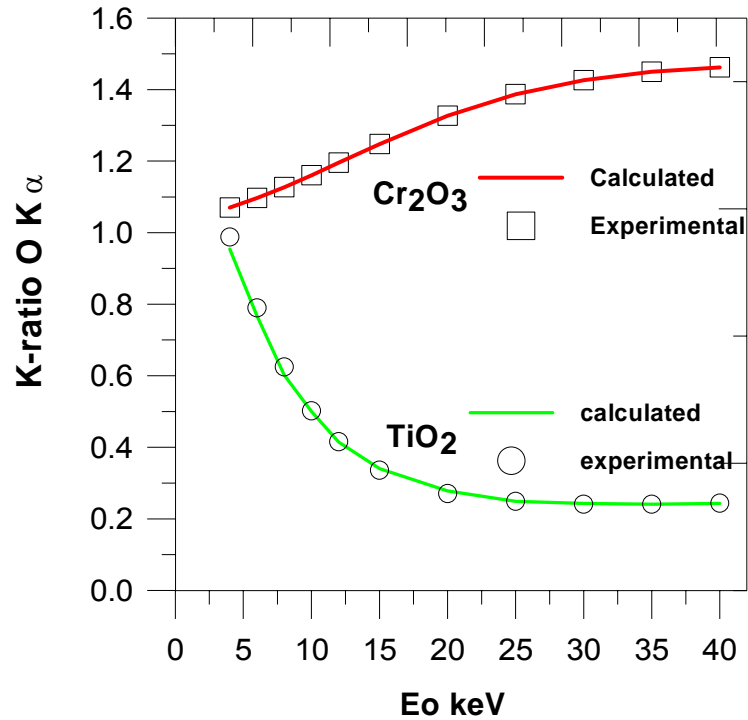
avec

$$\rho_{z1} = \rho_{zm} - \chi \beta^2 / 2 \quad ; \quad \rho_{z2} = \rho_{zm} - \chi \alpha^2 / 2$$

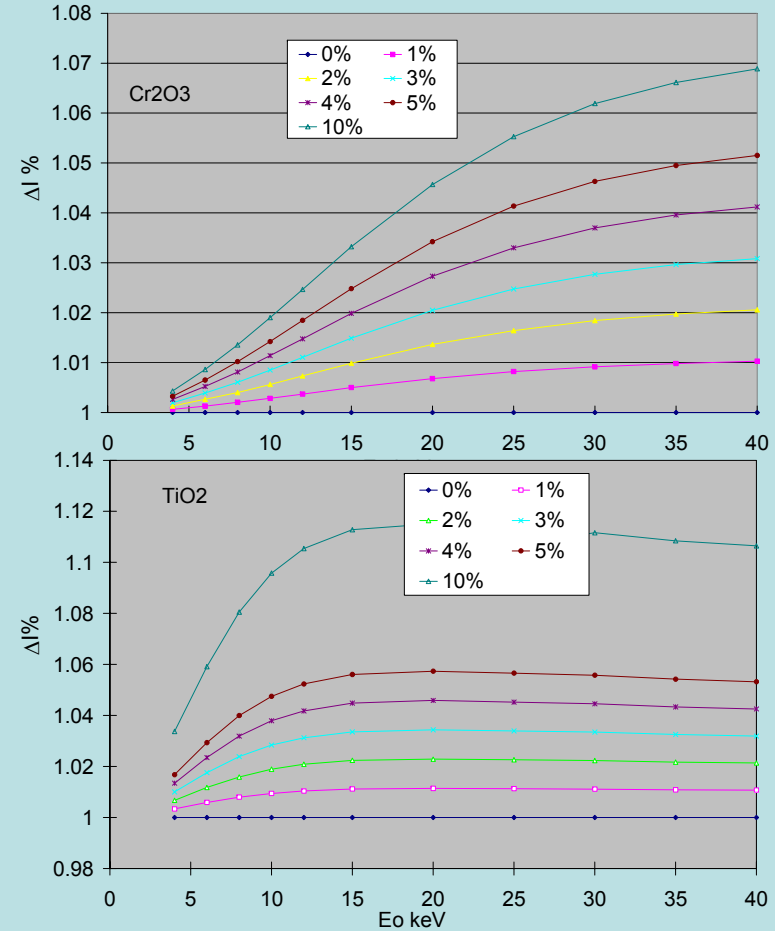
$$c = (\chi \beta / 2)^2 - \rho_{zm} \quad ; \quad d = (\chi \alpha / 2)^2 - \rho_{zm}$$

I_{x1} et I_{x2} étant les intensités partielles données par chacune des gaussiennes.

Propagation d'erreur due aux Coefficients d'Absorption Massique



μ/ρ (Cr₂O₃, O K_α) = 2363
 μ/ρ (TiO₂, O K_α) = 12480
 μ/ρ (Fe₂O₃, O K_α) = 3160

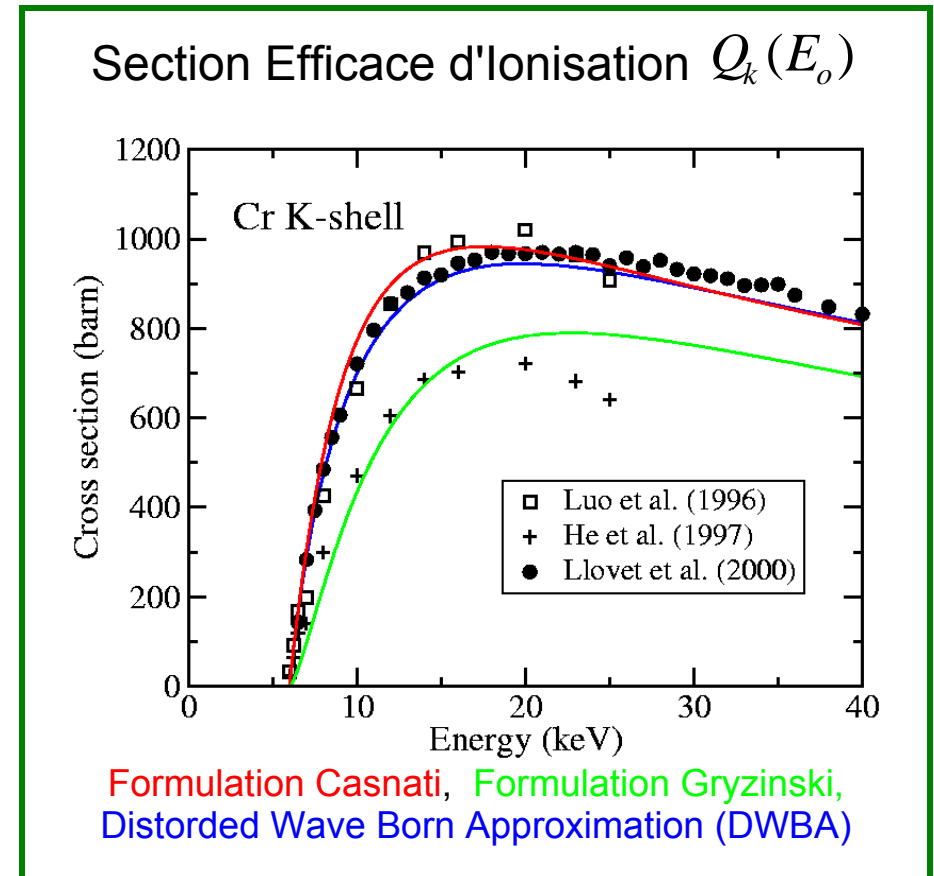


Propagation de l'incertitude sur l'intensité (%) pour différentes valeurs de l'incertitude sur les coefficients d'absorption massique (%)

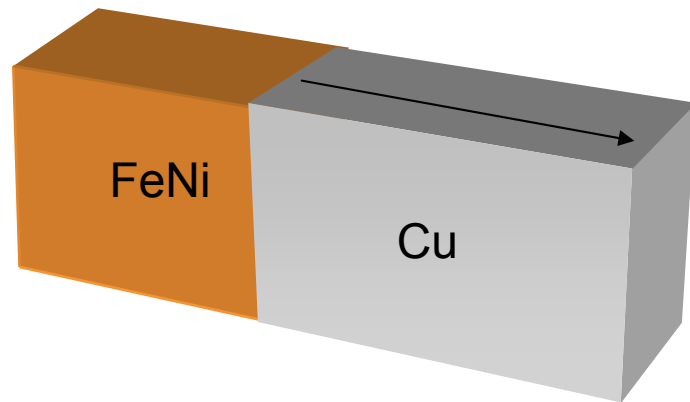
Paramètres Atomiques

$$\omega_j P_{nl} \cdot (1 + T_{CK}) \cdot Q_l^A(E_o)$$

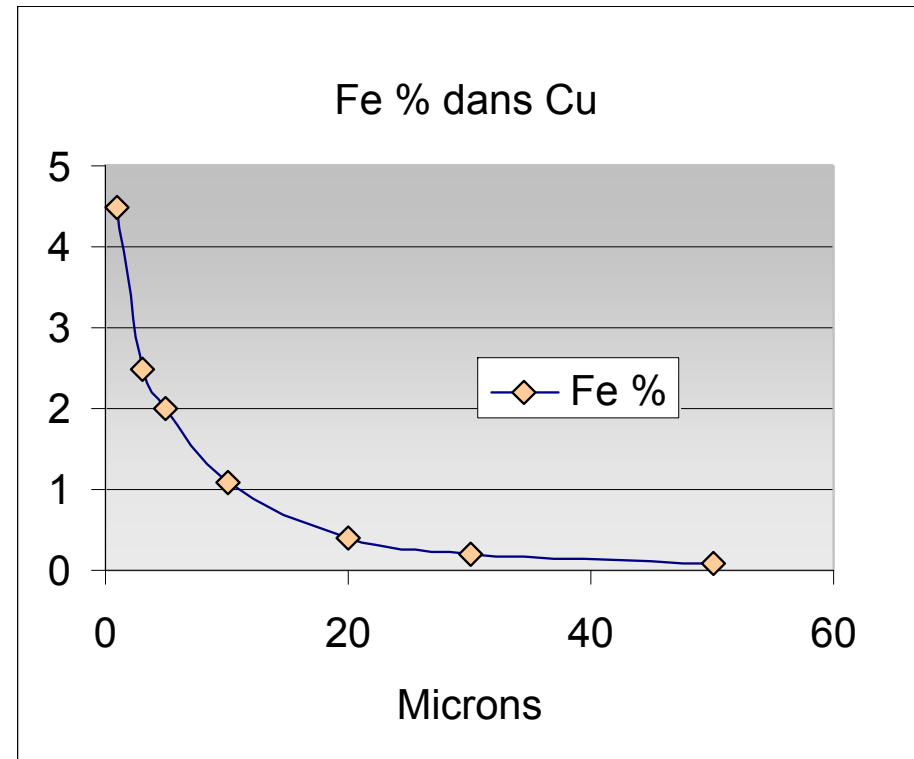
- Rendement de fluorescence $\Delta(\omega_j) \approx 1-20\%$
- Poids de la raie $\Delta(P_{nl}) \approx 1-5\%$
- Transitions de Coster-Kronig $\Delta(1 + T_{CK}) \approx 5-50\%$
- Section efficace d'ionisation $\Delta(Q_l^A(E_o)) \approx 10-200\%$



Fluorescence Caractéristique

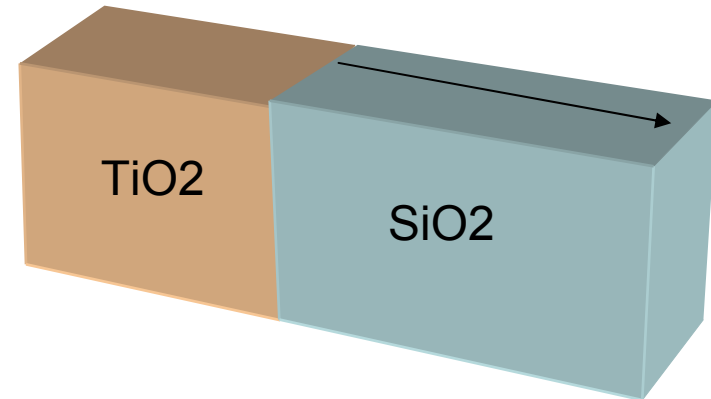
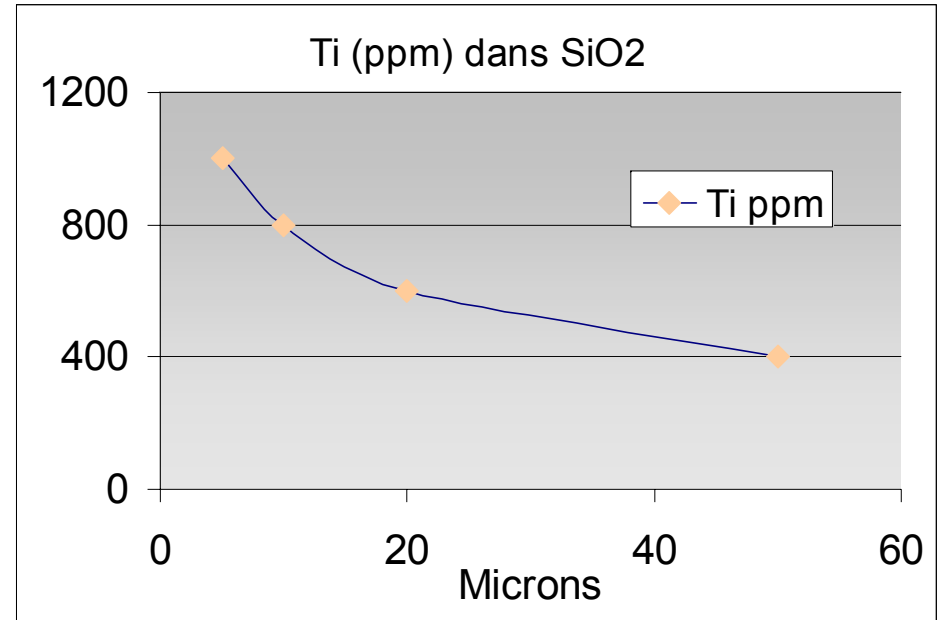
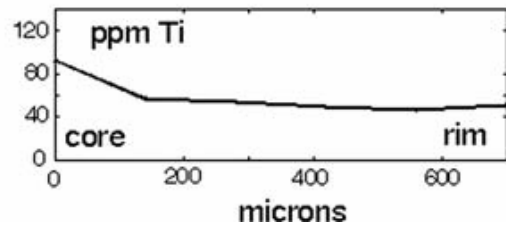
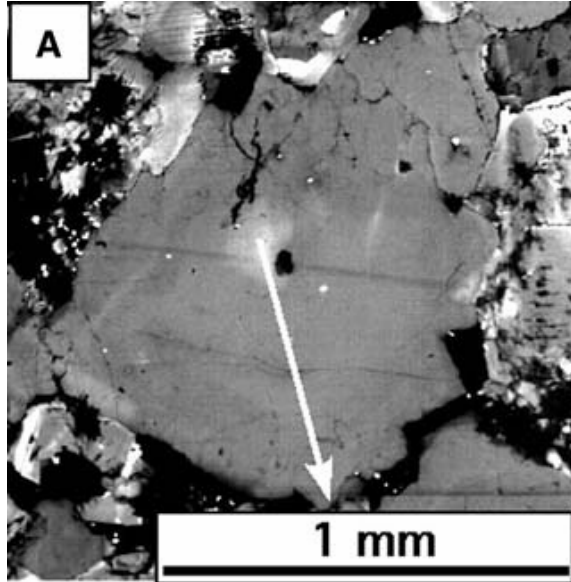


Fe $K\alpha$ 20 kV

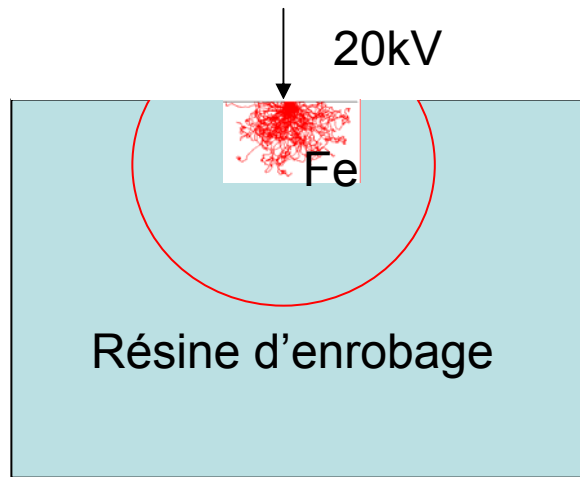


Fluorescence Continue

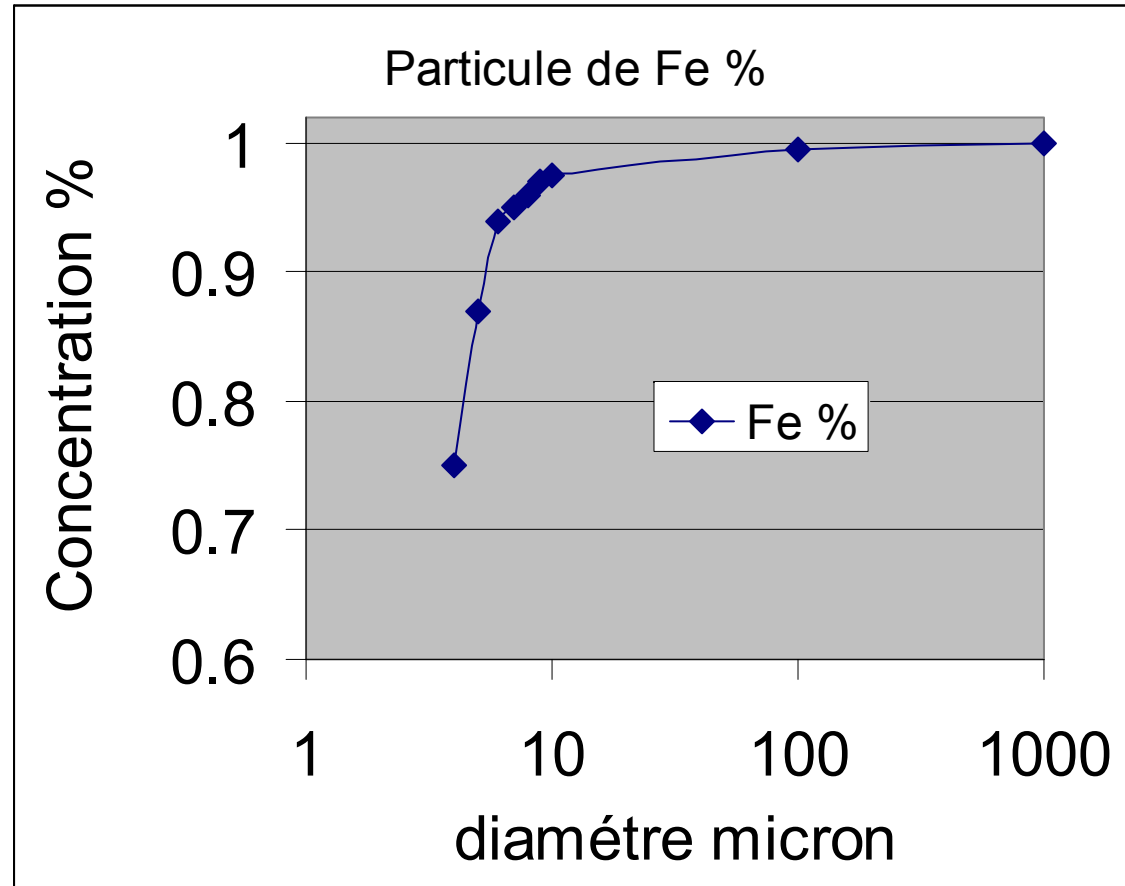
Géothermomètre TitaniQ



Fluorescence Continue



Particule de Fer de 10 microns
→ Perte d'émission de ~3%



Conditions Expérimentales

- Tensions d'accélération : nombre et valeur
- Choix des raies
- Intensité du courant
 - Dynamique des compteurs,
 - Temps mort
 - Stabilité de l'échantillon
 - Charge de l'échantillon
- Temps de comptage
- Soustraction du fond continu
- Raies d'interférences
- WDS (choix des éléments et des cristaux analyseurs, réglage des PHA, ..)
- WDS (Mesure des pics, ou de l'aire des pics)
- Choix du témoin
-



Précision des Comptages

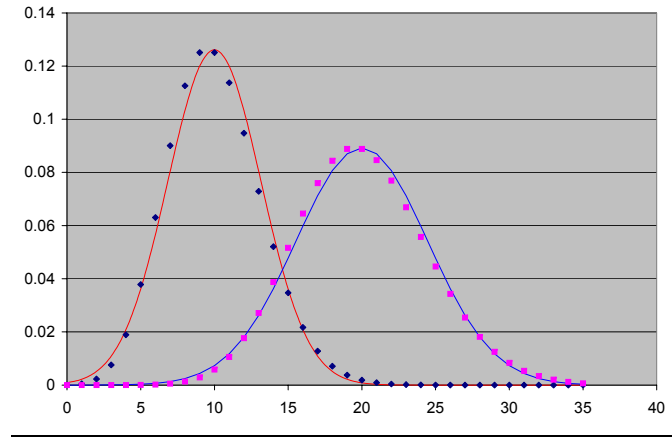
La loi de distribution du comptage des RX est une loi de Poisson :

$$P(x) = \frac{\mu}{x!} e^{-\mu}$$

La variance est égale au comptage
l'écart type est la racine carrée du comptage

Si $\mu > 20$, alors la distribution est Normale:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$



N coups mesurés pendant un temps donné :

- moyenne : $\mu = N$
- variance : $\sigma^2 = N$
- écart-type : $s = \sqrt{N}$

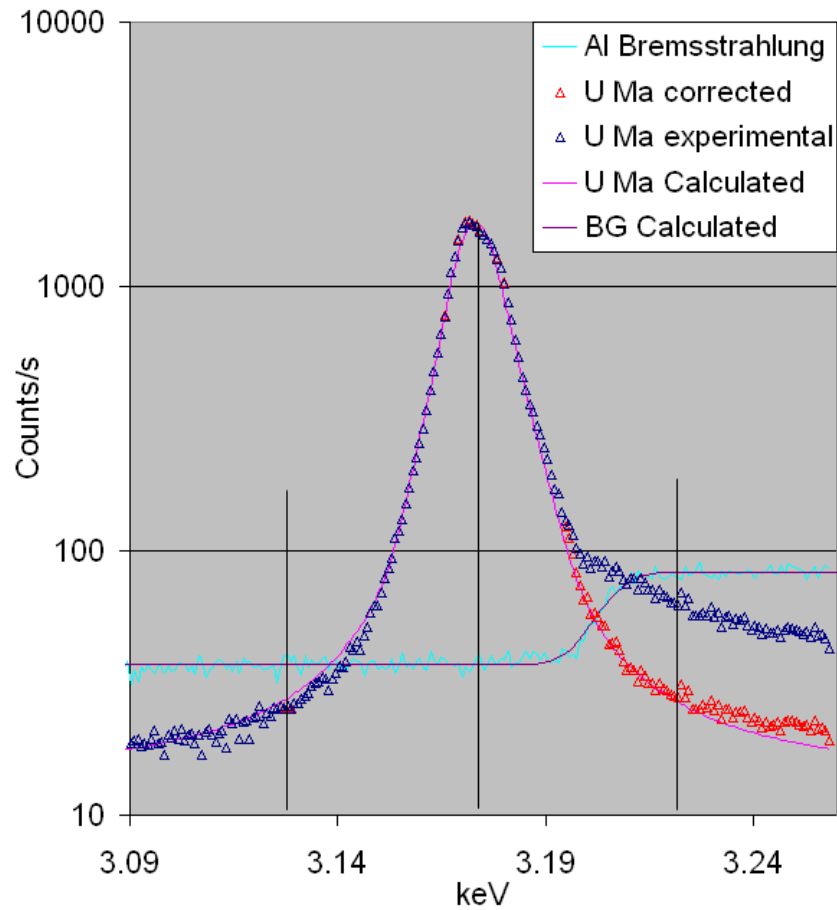
- $N = 1000 \Rightarrow s = 33$ (3.3%)
- $N = 10000 \Rightarrow s = 100$ (1%)
- $N = 100000 \Rightarrow s = 333$ (0.3%)

La variance d'une somme ou d'une différence entre 2 comptages est égale à la somme des variances des 2 comptages :

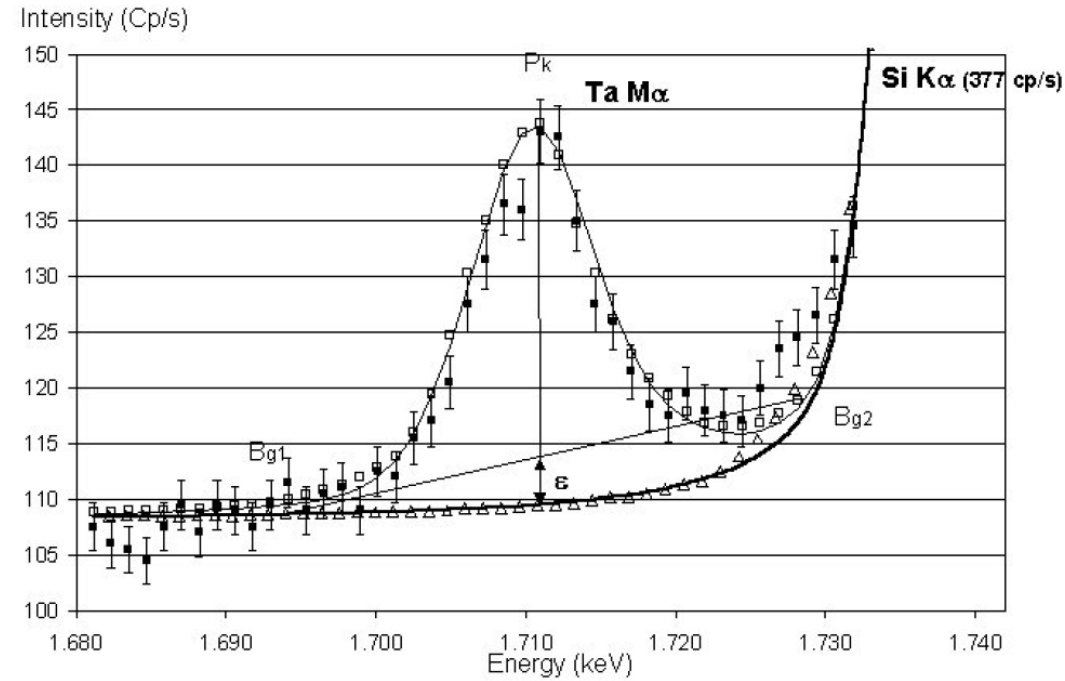
$$\sigma^2 = \sigma_P^2 + \sigma_F^2$$

Dans le cas d'un rapport d'intensité (utilisation de témoins) les calculs sont beaucoup plus compliqués → l'idéal est de réduire au maximum l'incertitude de comptage sur les témoins.

Soustraction du fond continu



WDS



Incertitude Globale

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{échantillon}}^2 + \sigma_{\text{instrument}}^2 + \sigma_{\text{ZAF}}^2 + \sigma_{\text{atomique}}^2 + \sigma_{\text{mesure}}^2$$

$$\sigma_{\text{échantillon}}^2 = \sigma_{\text{tilt}}^2 + \sigma_{\text{rugosité}}^2 + \sigma_{\text{porosité}}^2 + \sigma_{\text{conductivité}}^2 + \sigma_{\text{contamination}}^2 + \dots$$

- $\sigma_{\text{instrument}}^2 = \sigma_E^2 + \sigma_I^2 + \sigma_\varepsilon^2 + \sigma_\Omega^2 + \sigma_\alpha^2 + \sigma_{\text{stabilité}}^2 + \dots$

- $\sigma_{\text{ZAF}}^2 = \sigma_Z^2 + \sigma_A^2 + \sigma_F^2$

- $\sigma_{\text{atomique}}^2 = \sigma_\omega^2 + \sigma_{\text{Pnl}}^2 + \sigma_Q^2 + \sigma_{\text{CK}}^2 + \sigma_\mu^2$

- $\sigma_{\text{Mesure}}^2 = \sigma_{\text{Statistique-comptage}}^2 + \sigma_{\text{Soustraction-fond}}^2 + \sigma_{\text{Interférence}}^2 \dots$

Analyse avec Témoins

$$\sigma^2 = \sigma_{instrument}^2 + \sigma_{atomic}^2 + \sigma_{échantillon}^2 + \sigma_{ZAF}^2 + \sigma_{mesure}^2 + \sigma_{témoins}^2$$

Annulation des valeurs en Absolues

- $\sigma_{instrument}^2 = \sigma_I^2 + \sigma_\varepsilon^2 + \sigma_\Omega^2$
- $\sigma_{atomic}^2 = \sigma_\omega^2 + \sigma_{Pnl}^2 + \sigma_Q^2 + \sigma_{CK}^2$

Réduction

$$\sigma_{instrument}^2 = \sigma_E^2 + \sigma_\theta^2 + \sigma_\alpha^2$$

Addition

- $\sigma_{témoin}^2 = \sigma_{Justesse-concentration}^2 + \sigma_{Homogénéité}^2 + \sigma_{Contamination}^2 + \sigma_{Couche-conductrice}^2$
- $\sigma_{Mesure-témoin}^2 = \sigma_{Soustraction-fond}^2 + \sigma_{Interférence}^2 + \sigma_{Statistique-comptage}^2$

Conclusion

Ces quelques exemples montrent que les sources d'incertitudes en microanalyse X peuvent être très nombreuses et de tout ordre.

Il est également important de rappeler que l'évaluation de l'incertitude est essentielle pour ceux qui utiliseront ces résultats

Les difficultés sont :

- de connaître les sources d'erreurs
- de les évaluer

Les incertitudes sont fortement liées à l'échantillon et au choix des conditions expérimentales. Ce choix est le résultat de la bonne connaissance de l'échantillon, de la technique instrumentale et de ce que l'on recherche.

Grâce à ces connaissances il est possible de réduire ces sources d'erreurs et d'évaluer de manière réaliste l'incertitude de sa mesure.