

ECOLE D'ETE GN-MEBA

Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyses

Fiabilité de l'analyse X par microsonde : Vers une gestion maîtrisée des sources d'erreurs ...

Pierre J. Noyrez

Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Nancy, F-54042, France

Organisation :



GEOSYSTEMES

Supports techniques :



SYNERGIE⁴



Autres supports :



De quoi s'agit-il ?

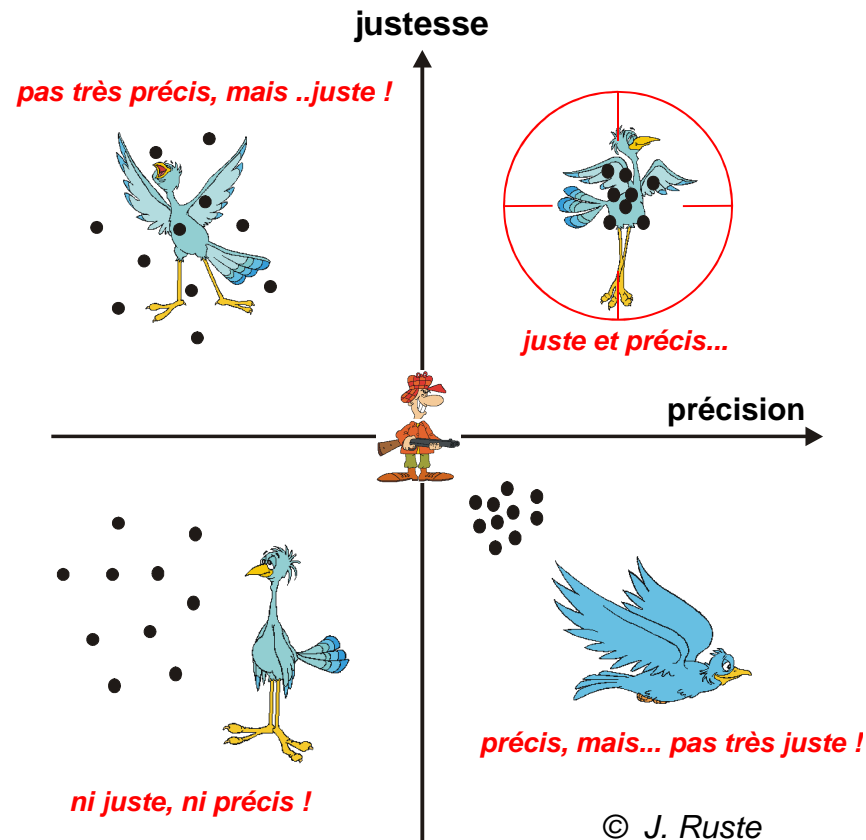
No.	Ni	Co	Cr	Nb	Total
13	63.034	10.851	14.786	11.407	100.078
14	63.035	10.998	15.062	10.867	99.962
15	63.357	11.022	15.034	10.875	100.288
Moyenne	63.142	10.957	14.961	11.05	100.109
Ecart type	0.186	0.093	0.152	0.309	0.165

- Lors d'un dosage, quelle confiance accorder aux résultats obtenus ?
- Mes résultats sont-ils comparables à ceux publiés par d'autres chercheurs ?
- Quelles sont les sources d'incertitudes ?
- Quel est leur impact ?
- Comment les minimiser ?

Importance des notions de « précision » et « justesse »

Objectif : atteindre précision et justesse lors des analyses quantitatives

Introduction





- Précision : se réfère à la reproductibilité des comptages, donc à la possibilité de comparer les teneurs (au sein d'un même échantillon, entre échantillons, ou entre 2 sessions d'analyse). Il s'agit d'une notion relative.

- Justesse : se rapporte à la « vérité » des résultats. Elle est liée aux témoins utilisés, au choix des conditions opératoires, aux modèles de correction adoptés et à une foule d'autres paramètres (cf. plus loin). Il s'agit d'une notion absolue.

- Reconnaître les sources d'erreurs
- Mesurer leur impact
- Les minimiser

Rappel sur la méthodologie utilisée en microanalyse quantitative (voir cours J. Ruste)

Introduction

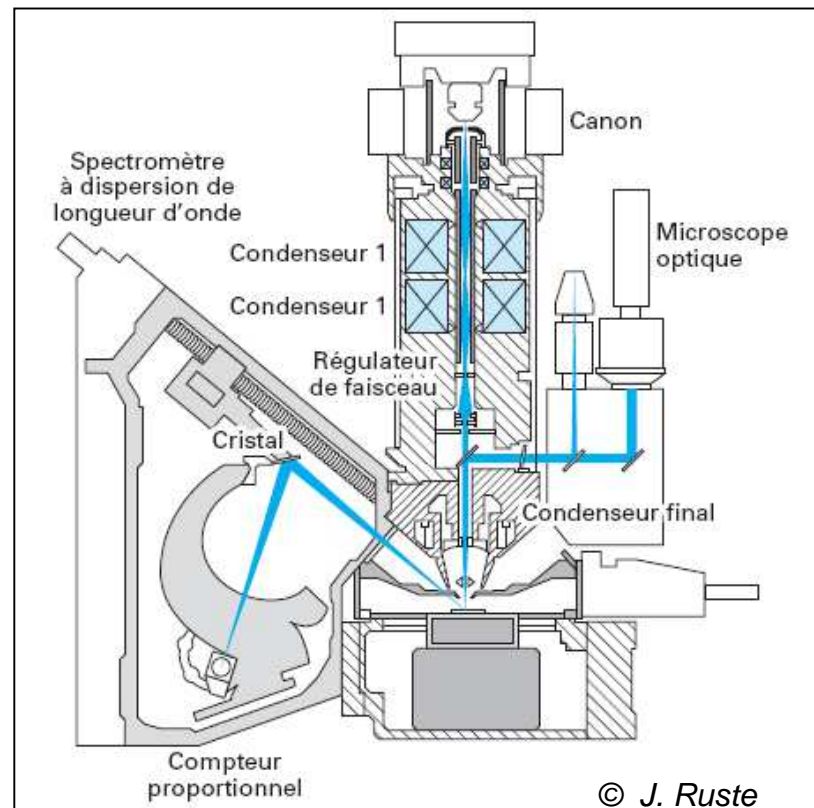
- Choix des conditions opératoires (haute tension, courant électronique, ...) 
- Identification des éléments présents et choix des raies à analyser 
- Etude des interférences éventuelles
- L'échantillon & le témoin sont-ils réellement adaptés à l'analyse ?
- Choix des paramètres instrumentaux (choix des spectromètres, positionnement, réglages de l'électronique de comptage, temps d'acquisition)
- Enregistrement (éventuel) des témoins
- Mesure de l'intensité des raies sur échantillon
- Calcul des k-ratios ($I_{\text{échantillon}} / I_{\text{témoin}}$)
- Injection des k-ratios dans un modèle de correction de matrice
→ génération des résultats
- Etude critique des résultats obtenus

Nombreux écueils & sources d'incertitude à gérer ...

Les sources d'erreurs en microanalyse X : de la « source » au résultat final

Introduction

- Paramètres instrumentaux
- Échantillons & témoins
- Mesures
- Traitement des données
- Bilan global



Propagation des incertitudes de mesure :

$$\sigma^2 = \sigma_{Instrument}^2 + \sigma_{Echantillon}^2 + \sigma_{Mesure}^2 + \sigma_{Quantification}^2 + \sigma_{Témoins}^2 + \dots$$

σ_i^2 : variance (σ_i : écart type)

Paramètres instrumentaux

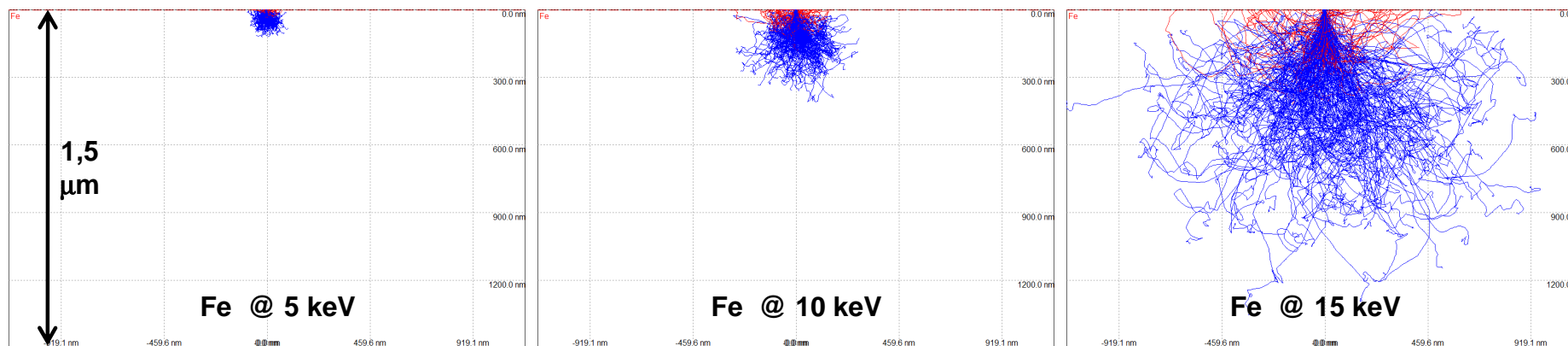
Paramètres instrumentaux

- Énergie (choix HT et vérification)
- Courant (choix I-Probe & stabilité, taux de comptage)
- Focalisation (sonde ponctuelle ou défocalisée, WD)
- Chaîne de comptage
- Stabilité de l'appareillage

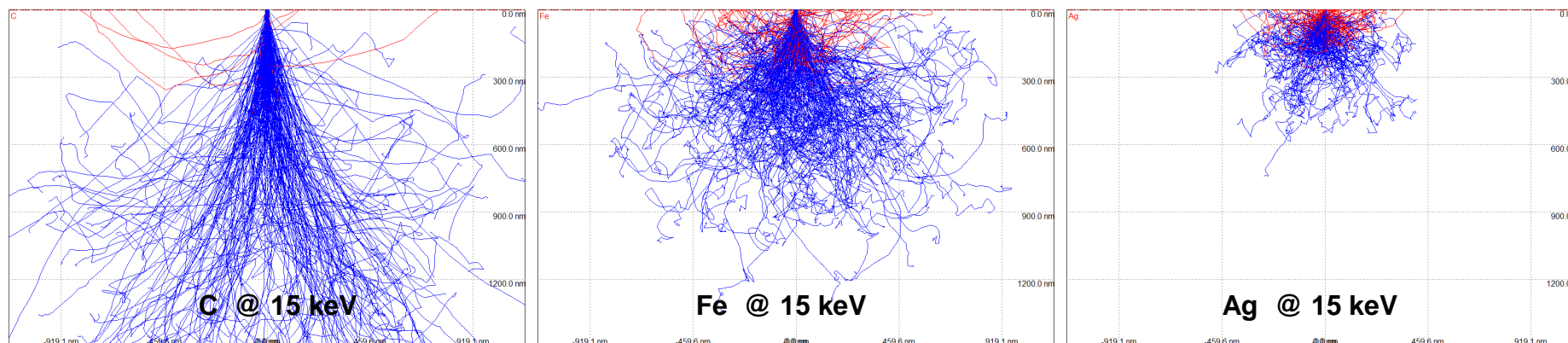
La tension d'accélération – Impact sur le volume analysé

Paramètres instrumentaux

Simulations Casino V2.48



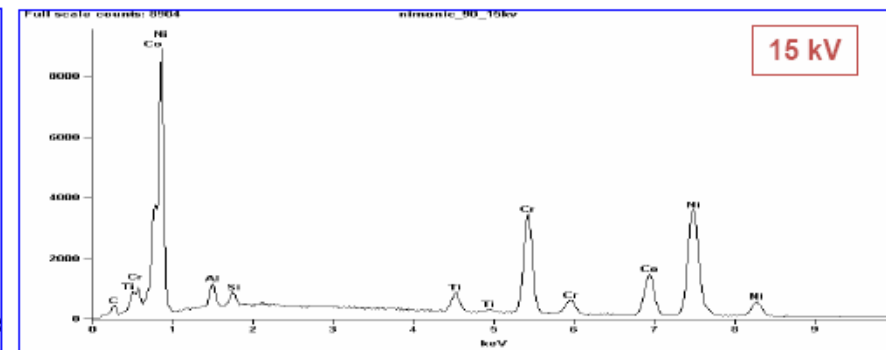
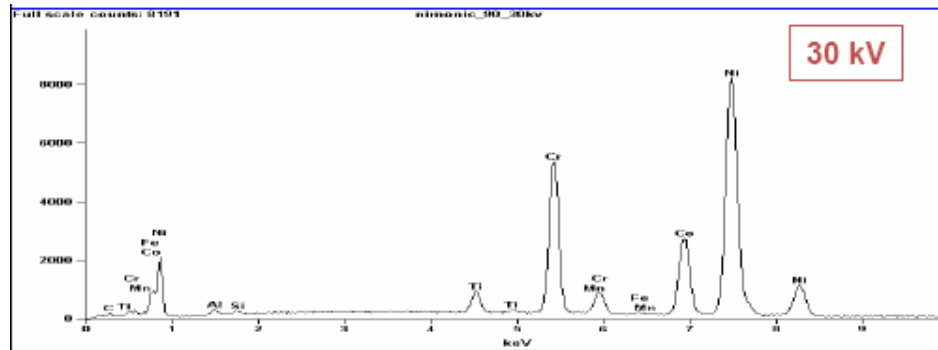
Pour une cible donnée, elle détermine le volume de la zone analysée



Ce volume dépend très fortement de la nature de la cible irradiée

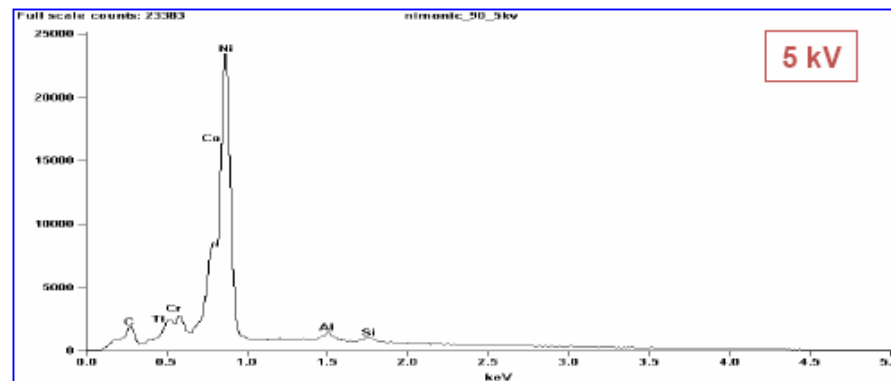
La tension d'accélération – Comment la choisir ?

Paramètres instrumentaux



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



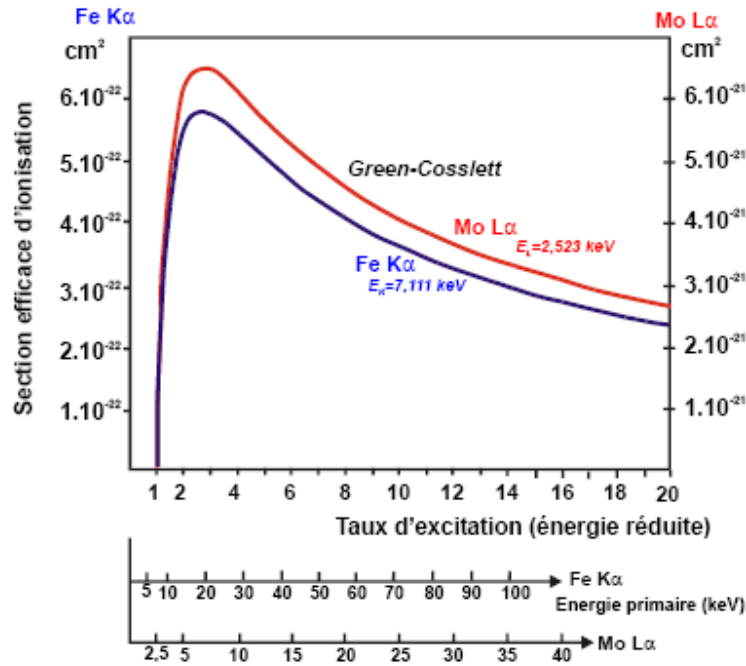
© F. Grillon

La tension d'accélération :

- doit être choisie en fonction de l'énergie d'ionisation E_j des raies à analyser
- en WDS, elle peut (habituellement) être optimisée par élément
- en EDS, elle doit être choisie en fonction de la gamme totale d'énergie analysable
- conditionne les taux d'ionisations, donc la qualité des analyses

Tension d'accélération et énergie d'ionisation

Paramètres instrumentaux



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 :

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

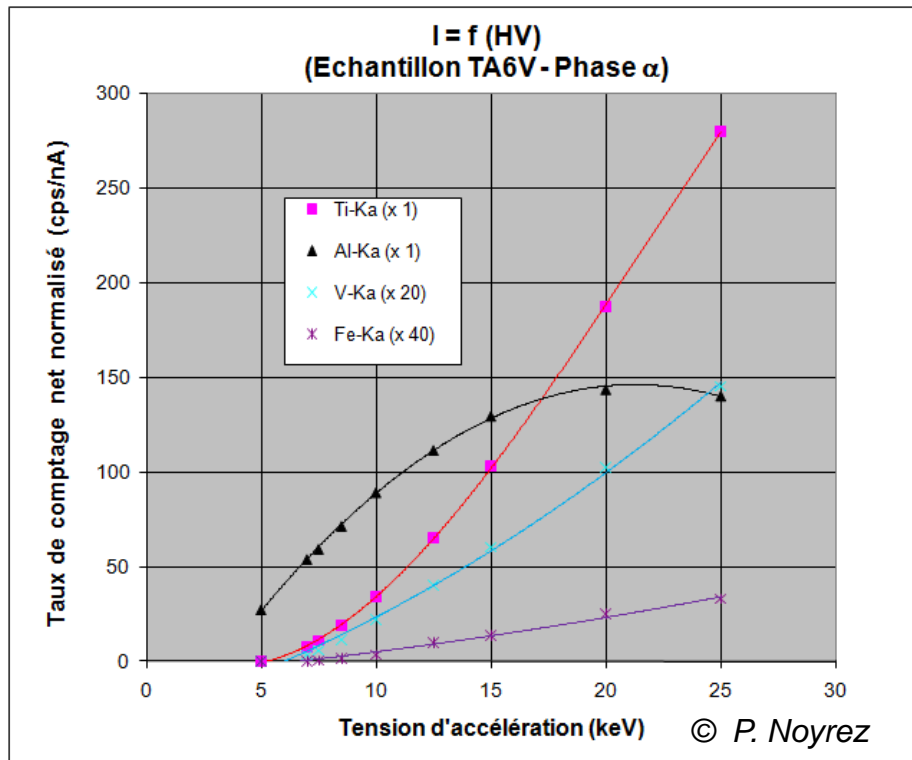
Soit, on peut choisir la tension pour l'adapter aux raies à analyser...

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

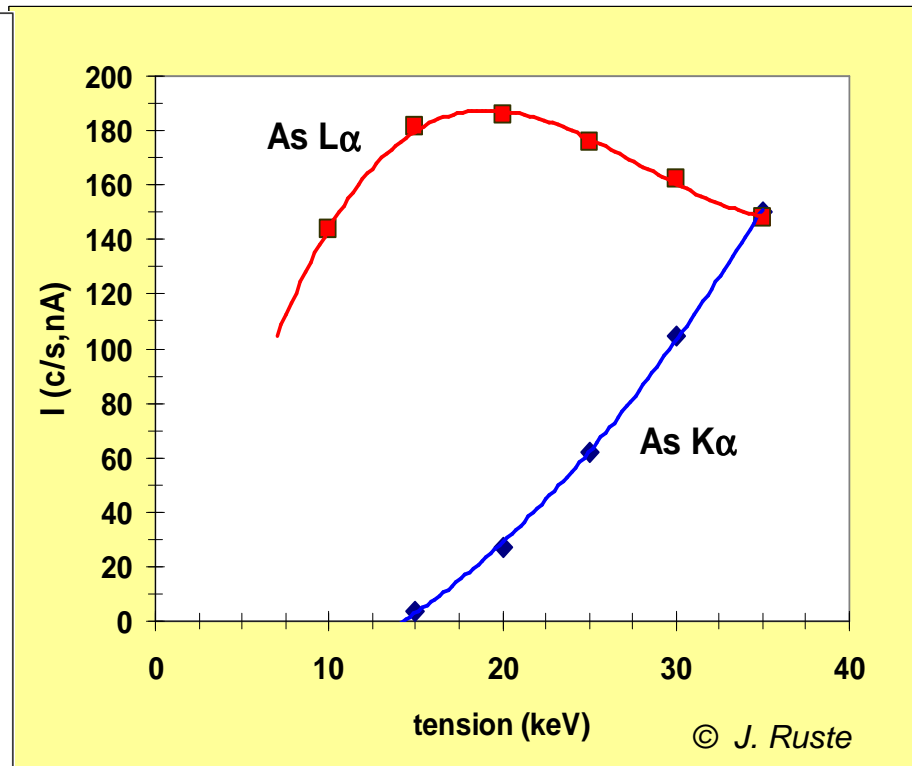
© J. Ruste

Variation de l'émission X en fonction de la tension d'accélération

Paramètres instrumentaux



Raies K α de Ti, Al, V et Fe dans un alliage TA6V



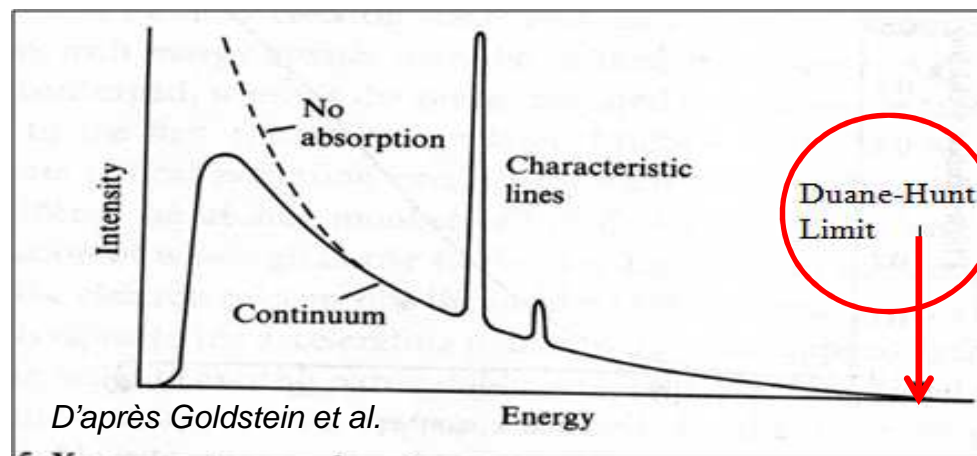
Raies K α et L α de l'arsenic dans GaAs

Les ionisations, ainsi que les effets d'absorption de la matrice déterminent l'intensité X émergente

La tension d'accélération – Comment la vérifier ?

Paramètres instrumentaux

- Au « départ » du canon : habituellement, très précisément ajustée par le constructeur. En cas de doute, demander à la vérifier (sonde avec diviseur de tension).
- A « l'arrivée » sur échantillon : il se peut qu'elle ne coïncide pas avec la consigne du fait de l'existence d'un potentiel retardateur à la surface de l'échantillon (qui « charge électriquement »). L'impact sera vu ultérieurement sur un exemple traité...



- En EDS : facile à mesurer. Recherche de la limite de Duane-Hunt (à faible taux de comptage et par extrapolation afin d'éviter les contributions « d'empilement »)
- En WDS : plus difficile. Possible dans une gamme restreinte d'énergie (dépendante des cristaux analyseurs disponibles)

Le courant électronique – Comment le choisir, le mesurer ?

Paramètres instrumentaux

Intensité suffisamment élevée pour :

- obtenir une bonne statistique de comptage
- autoriser des temps d'acquisition raisonnables

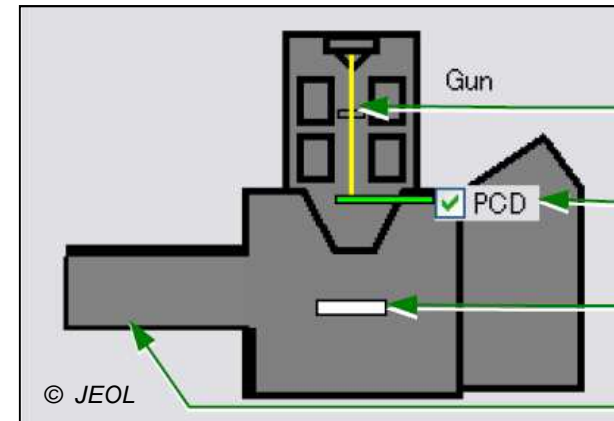
Mais :

- ne doit pas endommager l'échantillon
- ne doit pas conduire à une contamination en surface trop élevée (carbone)
- ne doit pas détériorer la résolution spectrale du détecteur
- ne doit pas excéder le domaine de linéarité de l'électronique de comptage

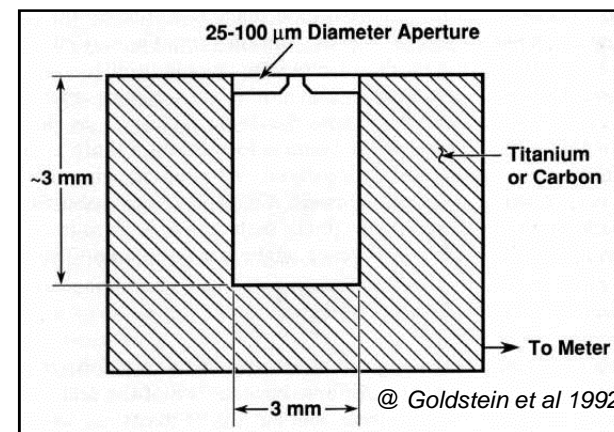
Si fluctuations durant l'analyse :



- Impact direct sur les mesures avec témoins en EDS et WDS
- Pas d'impact lors des mesures sans témoins par EDS (car normalisées à 100%)



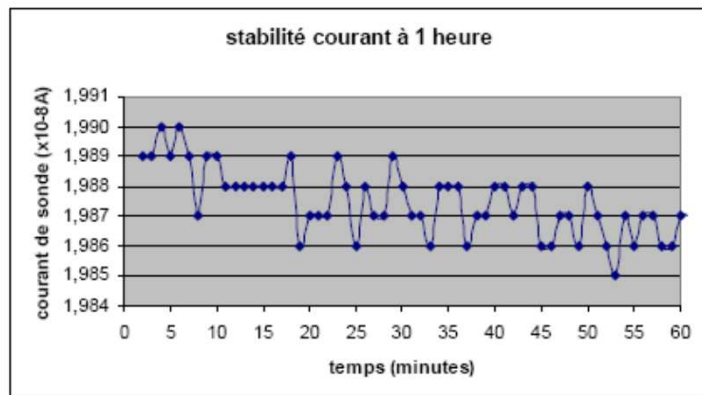
Dispositif de mesure de courant sur microsonde



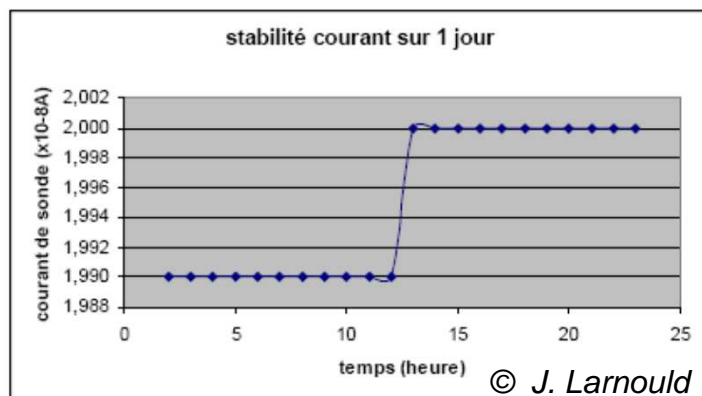
Cage de Faraday

Le courant électronique – Stabilité temporelle, régulation ?

Paramètres instrumentaux



Courant max. = 19.90 nA
Courant min. = 19.85 nA
Ecart relatif : 0. 2 % / heure



Courant max. = 20.0 nA
Courant min. = 19.9 nA
Ecart relatif : 0. 5 % / jour

Régulation ?

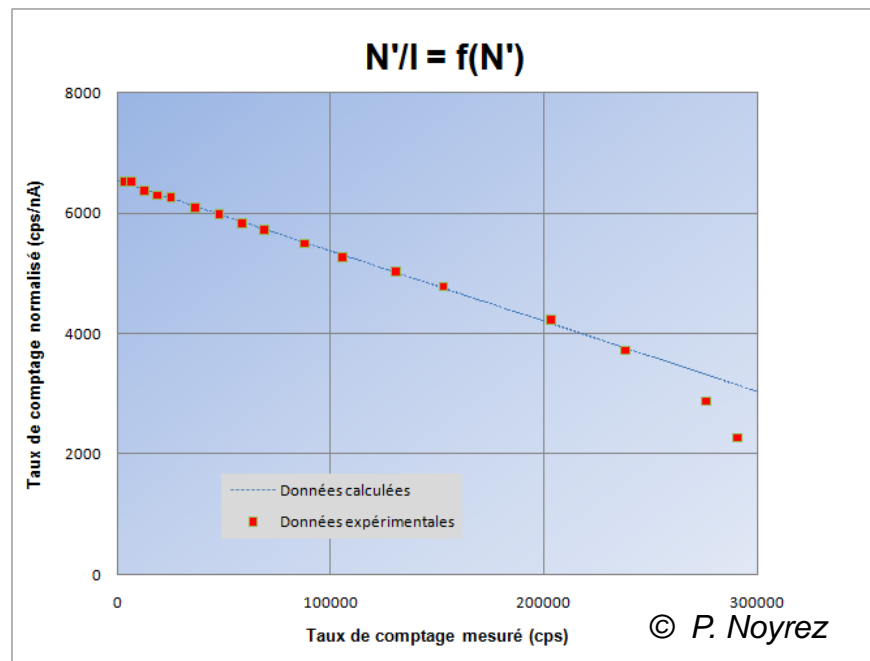
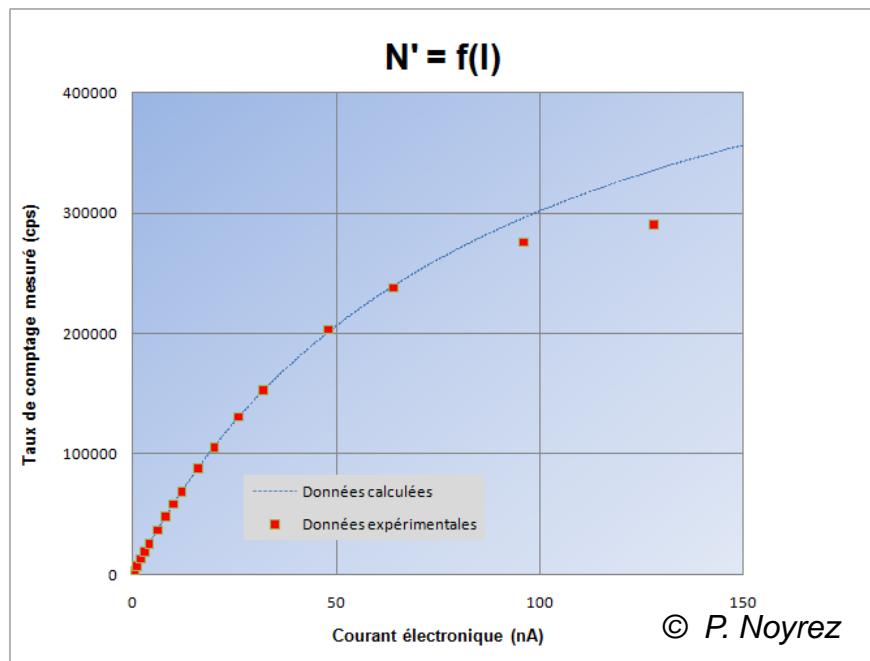
- Microsonde : Dispositif de correction à boucle d'asservissement « diaphragme / condensateur » (habituellement)
- MEB : NON

- Dépend de la tension d'accélération et des conditions opératoires de la colonne
- A estimer selon la durée des analyses à effectuer
- A mesurer avant et après analyse afin d'évaluer les dérives éventuelles

Courant électronique, temps mort et impact sur le taux de comptage...

Paramètres instrumentaux

Microsonde équipée d'un compteur Xe – JXA8530F (IJL) – SP5-PETH sur Ti-Ka



$$N = \frac{N'}{(1 - \tau \cdot N')} \quad N = k \cdot I$$



- Ordonnée à l'origine : k
- Temps mort : $\tau = \text{pente} / k$. $I = 1,8 \mu\text{s}$

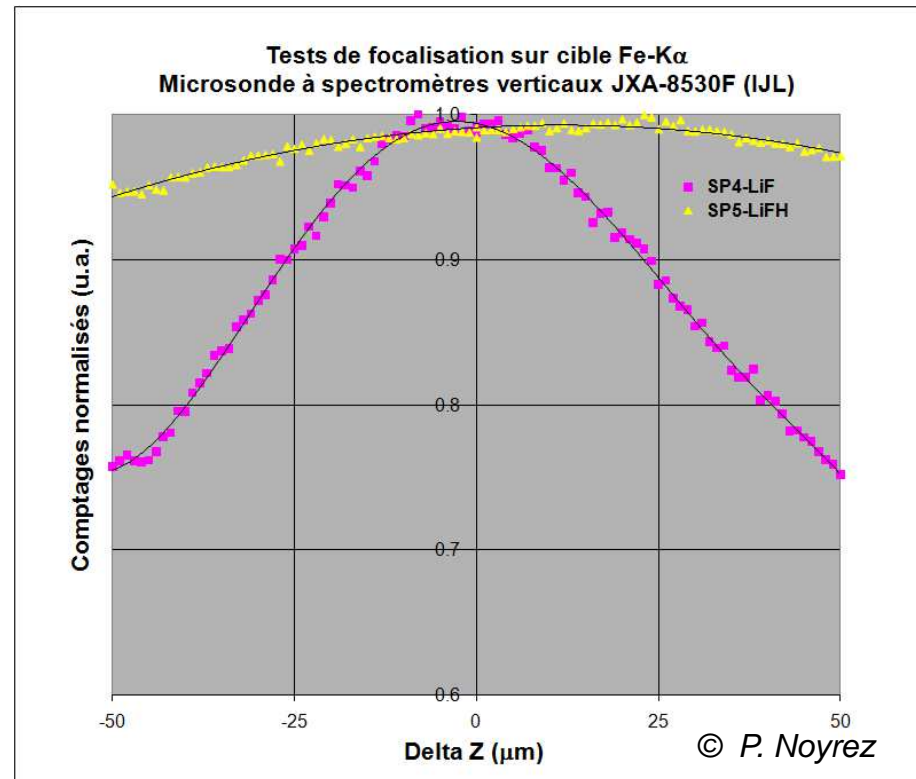
Temps mort $\tau = 2 \mu\text{s}$		
N' (cps)	N'/N	Correction %
1000	0.9980	0.2
5000	0.9900	1
10000	0.9800	2
50000	0.9000	10

- Eviter les taux de comptage excessifs ($\sim 10^4$ cps)
- Utiliser des taux de comptage similaires pour échantillon et témoin (surtout si le temps mort n'est pas connu avec précision !)

Distance de travail et taux de comptage

Paramètres instrumentaux

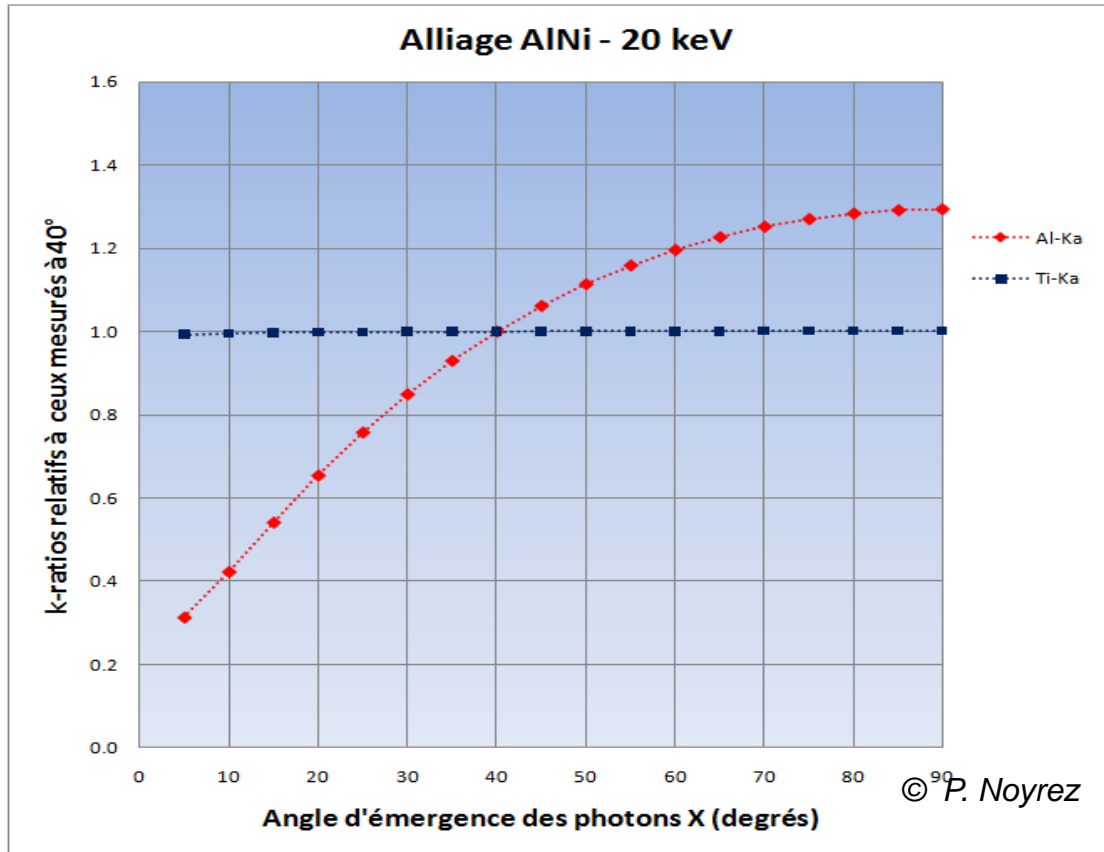
Test de focalisation sur spectromètres WDS verticaux



- Microsonde à spectromètres verticaux : très faible variation de hauteur autorisée ($\sim 10 \mu\text{m}$)
→ Focalisation à l'aide d'un microscope optique à faible profondeur de champ ($\sim 1 \mu\text{m}$)
- Microsonde à spectromètres inclinés : latitude de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ environ
- MEB : latitude de l'ordre de quelques millimètres
→ Attention néanmoins à l'impact sur l'angle d'émergence ...

Distance de travail, angle d'émergence et intensité émergente

Paramètres instrumentaux



AlNi : Modification de l'angle d'émergence par modification de la distance de travail

Simulations
StrataGem V.4.6
(XPP)

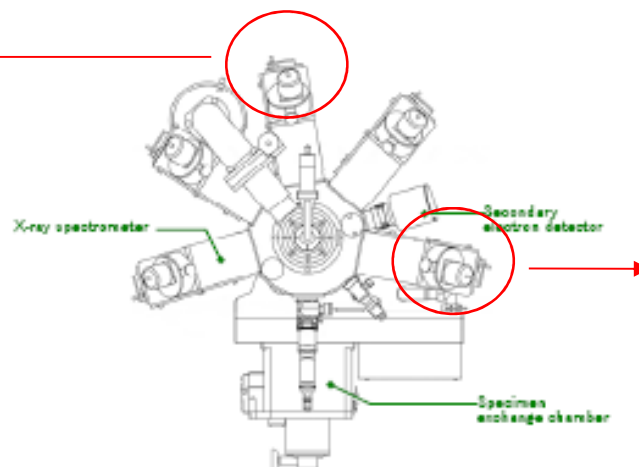
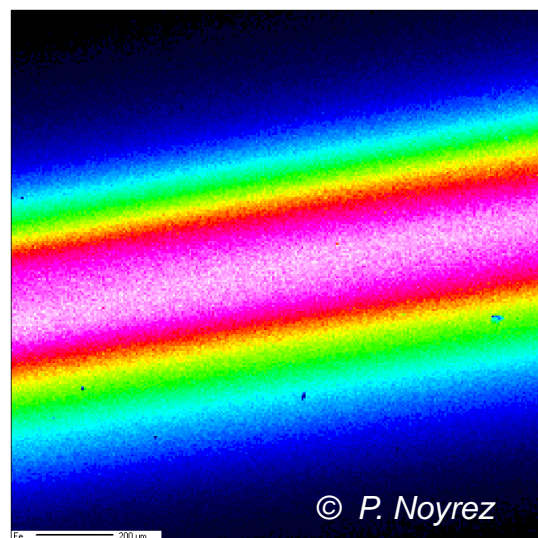
@ 20keV :
k-ratio (Al-K α) = 0.1267
k-ratio (Ni-K α) = 0.6659

MAC (cm ² .g ⁻¹)		Emetteur	
		Al-Ka	Ni-Ka
Absorbeur	Al	397	61
	Ni	4543	60

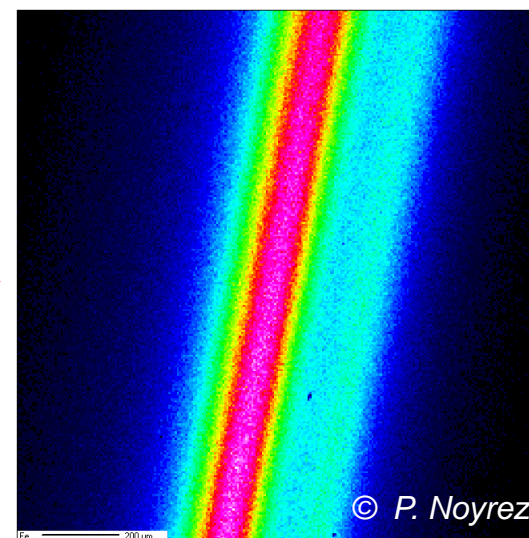
- La très forte absorption de la raie Al-K α par le nickel est responsable de cet effet
- Attention donc aux quantifications effectuées à une distance de travail erronée !
(cf. TP-EDS niveau 2 – D. Boivin & F. Brisset)

Faisceau en dehors de l'axe optique et taux de comptage

Paramètres instrumentaux



Disposition des spectromètres



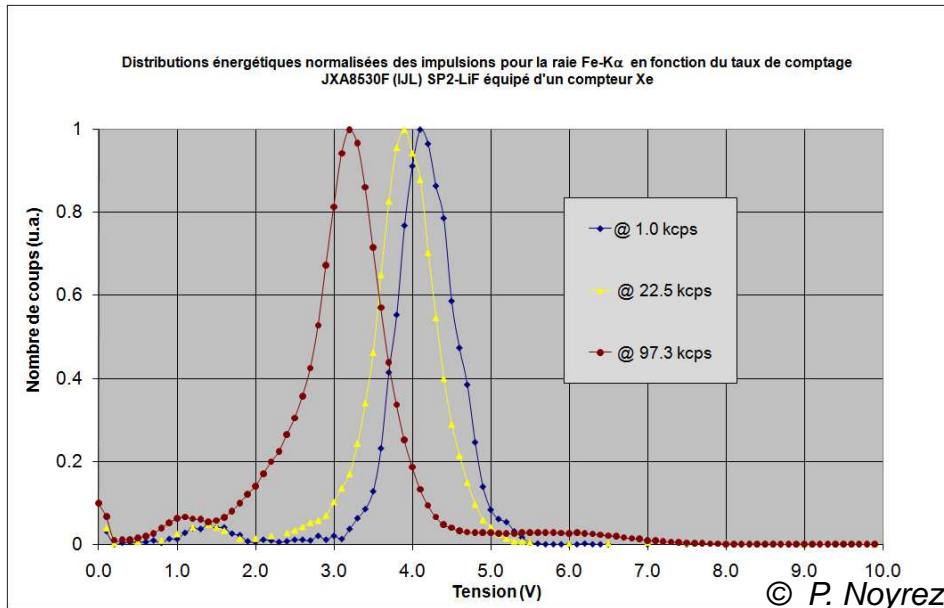
Cartographies « large champ » réalisées sur témoin Fe-K α à l'aide de spectromètres WDS verticaux (JXA8530F-IJL)

- Image de gauche : monochromateur LiF à haute efficacité de détection
- Image de droite : monochromateur LiF conventionnel

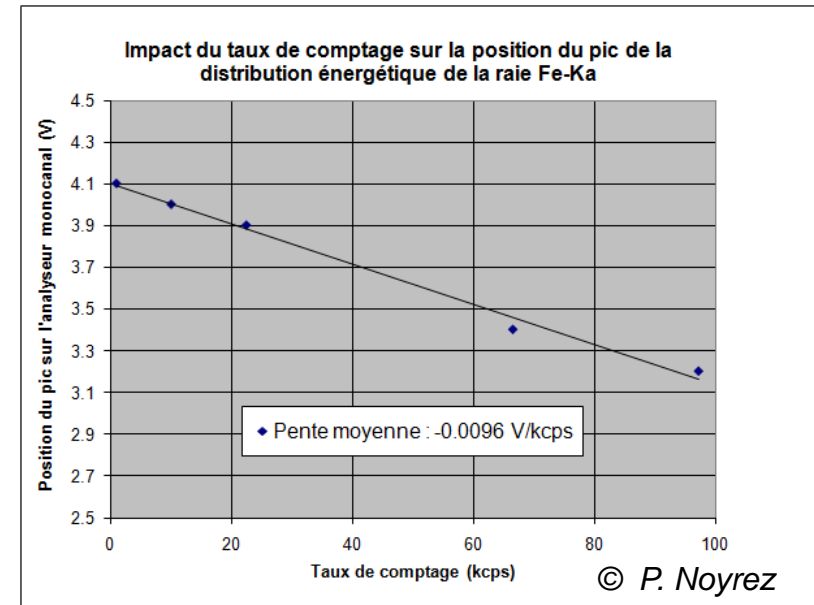
- En spectrométrie WDS, seule une bande orientée parallèlement à la génératrice du cristal monochromateur présente un taux de comptage uniforme
- Ailleurs, la perte de comptage peut atteindre plusieurs pourcents, suivant l'écart hors axe, le type de spectromètre utilisé, ainsi que la raie analysée
- Effet très prononcé sur spectromètres verticaux ; nettement moins sur spectros inclinés
- Une forte défocalisation du faisceau conduit également à une chute du taux de comptage
→ Veiller à utiliser des conditions similaires entre échantillon et témoin !

Impact du taux de comptage sur la distribution énergétique des impulsions en sortie de l'analyseur monocanal

Paramètres instrumentaux



← Glissement de la courbe de distribution ...

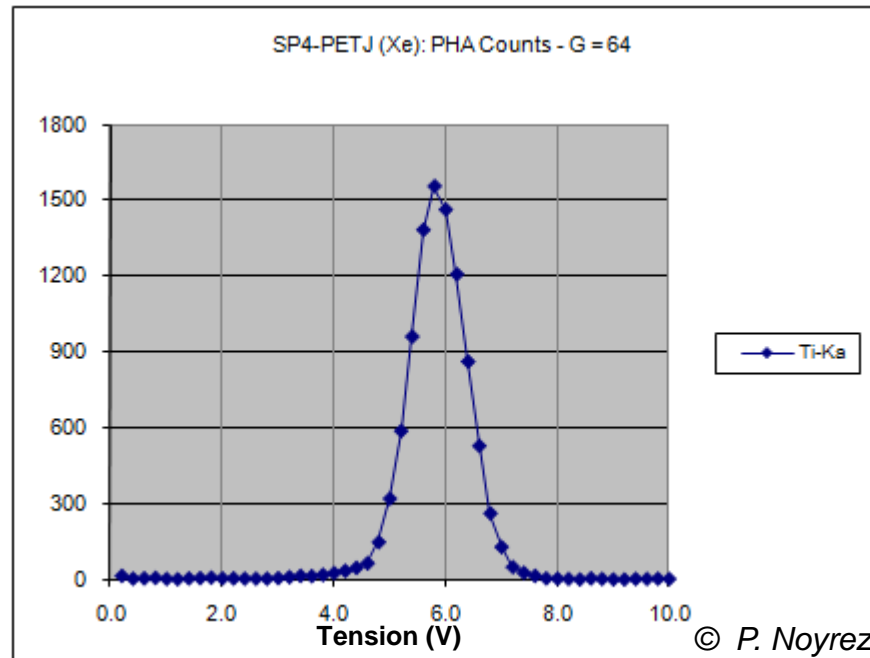


... d'environ -0.01 V / kcps

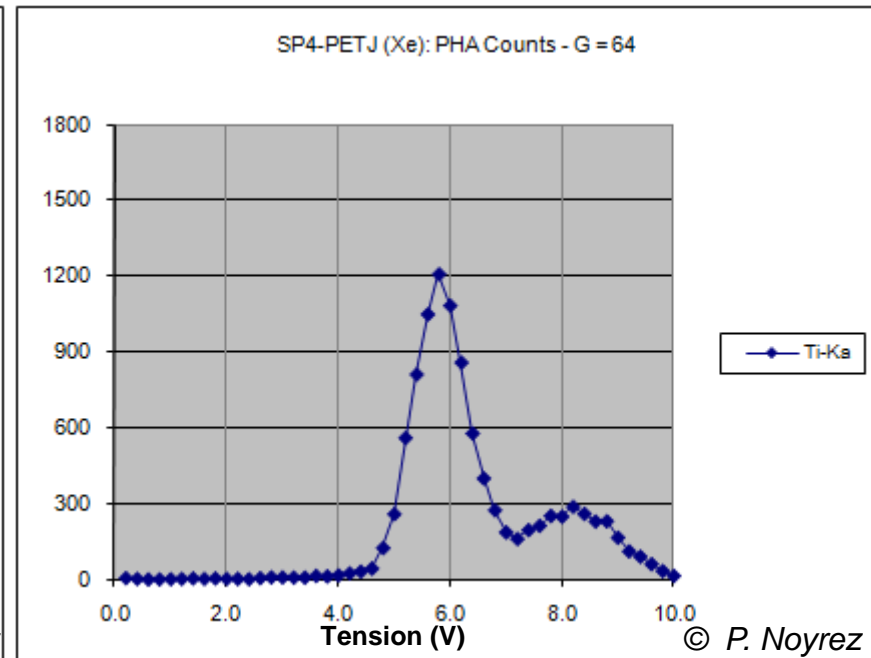
- Dégradation de la résolution énergétique à fort taux de comptage
- Modification du taux de comptage en cas de fenêtrage « serré » de la distribution

Vieillessement / défautuosité du compteur proportionnel

Paramètres instrumentaux



Compteur OK



Compteur défectueux

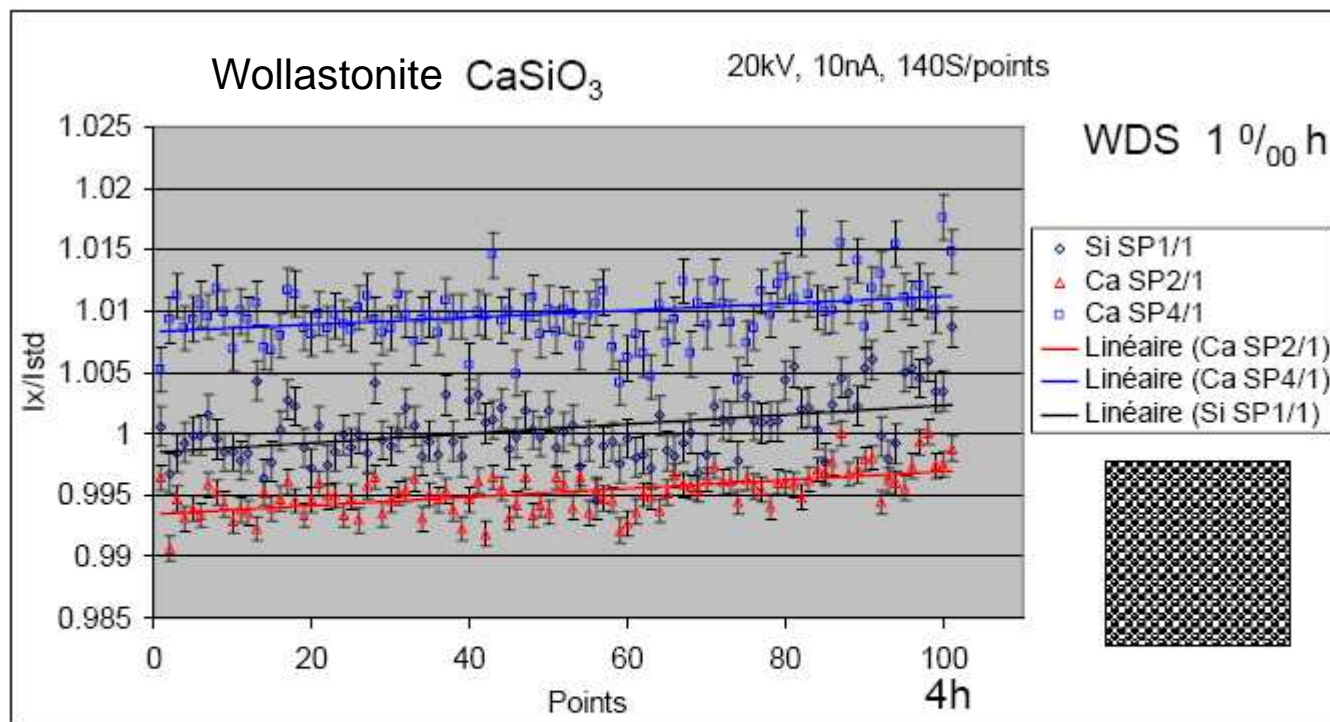
- Hormis la présence éventuelle d'un pic d'échappement, la distribution énergétique des impulsions se doit d'être approximativement gaussienne
- Un compteur défectueux présente une distribution anormale (double pic, comptages élevés à basse tension, ...) ; **ses comptages ne sont alors plus fiables**



Remplacement du compteur

Stabilité de l'appareillage

Paramètres instrumentaux



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

© C. Merlet

Ici, une légère dérive instrumentale est bien observée ~ + 0,1 %/h

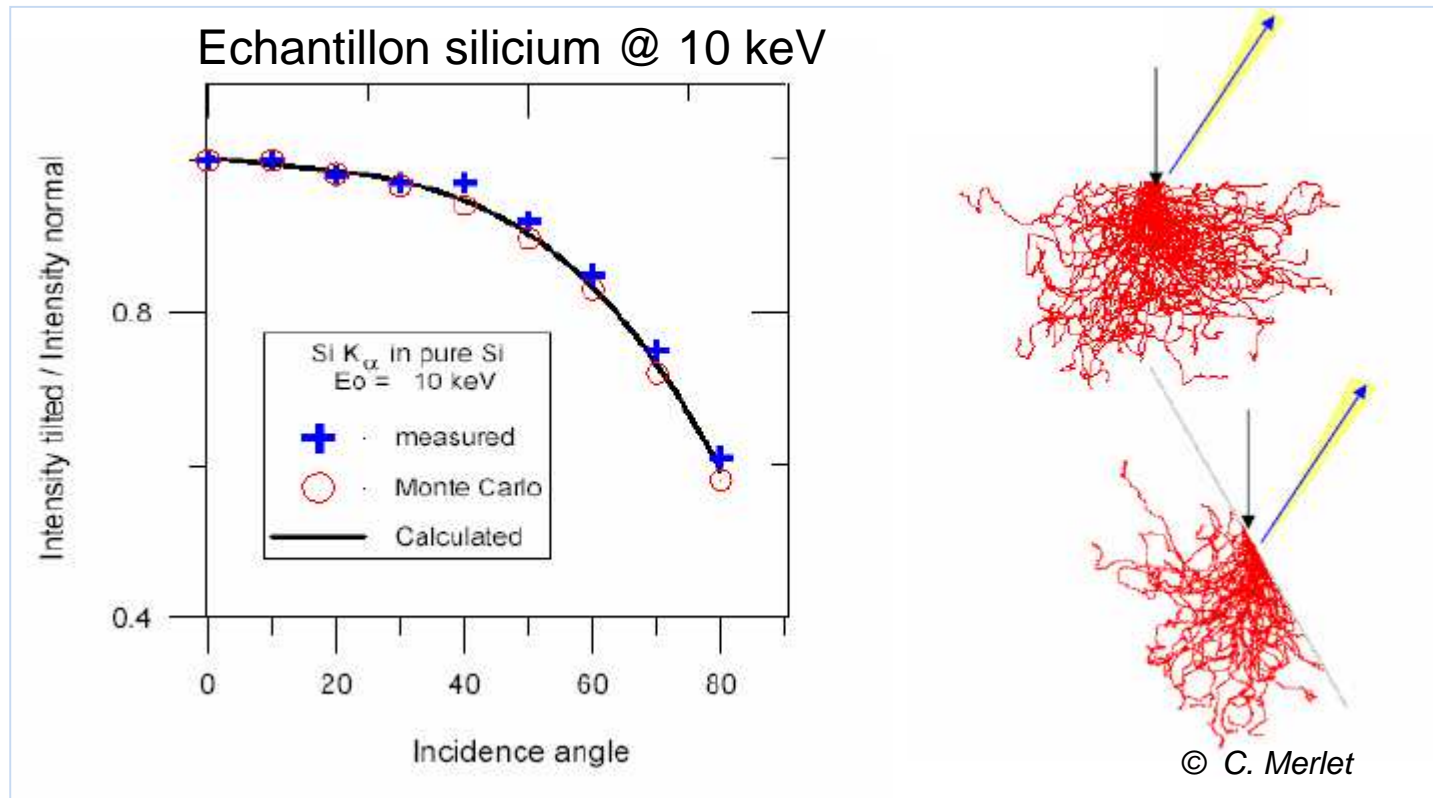
Echantillons & témoins

Echantillons & témoins

- Inclinaison de surface
- Rugosité
- Porosité interne
- État conducteur ou non
- Structures hétérogènes (dans la masse, en surface)
- Éléments labiles
- Environnement chimique et cristallographie
- Choix et qualité des témoins

Effet de l'inclinaison

Echantillons & témoins



- Au-delà de 20 °, l'inclinaison conduit à une augmentation significative du nombre d'électrons rétrodiffusés s'échappant de l'échantillon
- Dès lors, le nombre d'ionisations chute brutalement

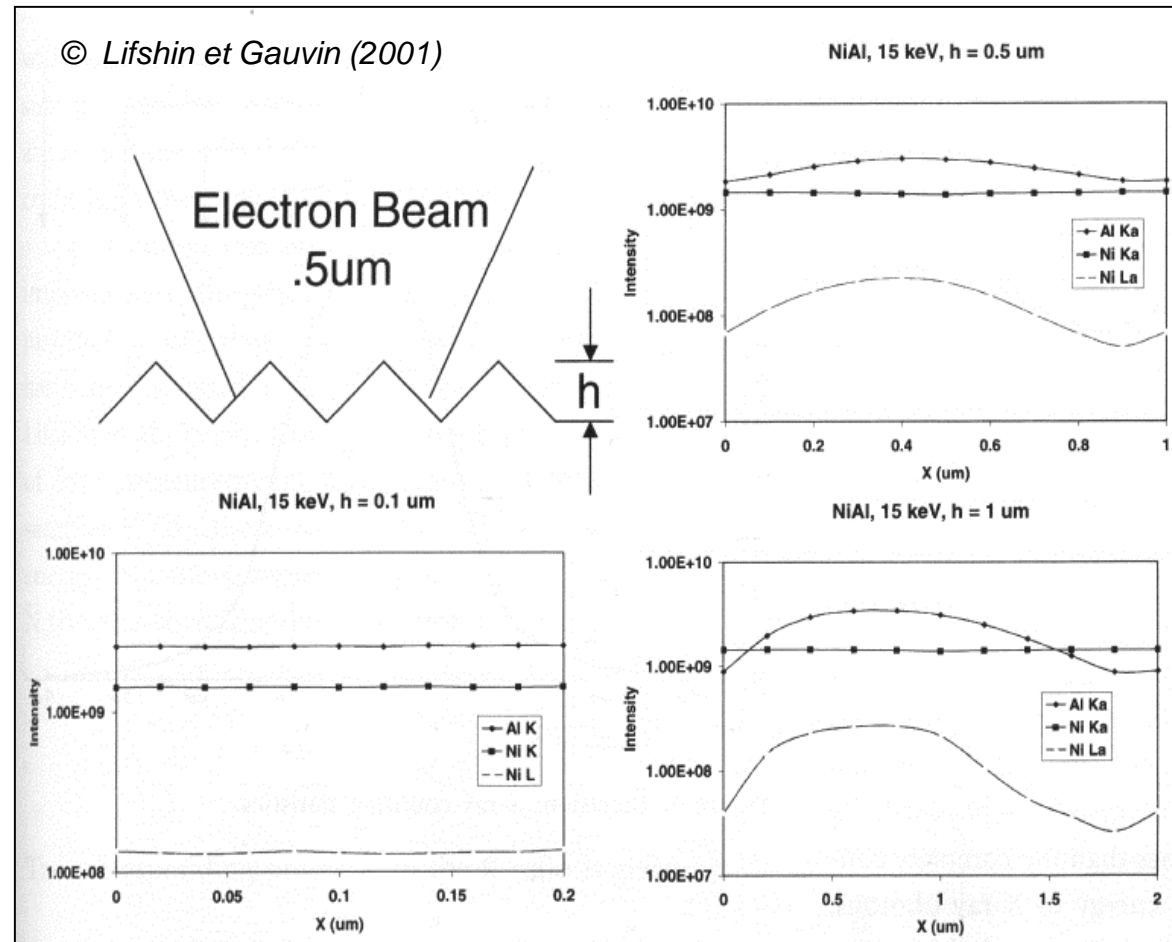
Rugosité de surface

Echantillons & témoins

Alliage NiAl – Simulations Monte-Carlo sur rayures en V de hauteur variable 0,1 à 1 μm – faisceau déplacé:

- $h = 0,1 \mu\text{m}$: pas d'effet significatif

- $0,5 \mu\text{m} \leq h \leq 1 \mu\text{m}$:
 - effet négligeable sur Ni-K α
 - fort sur Al-K α et Ni-L α (effets d'absorption plus ou moins prononcés).
 - Impact d'autant plus prononcé que l'énergie émise est faible

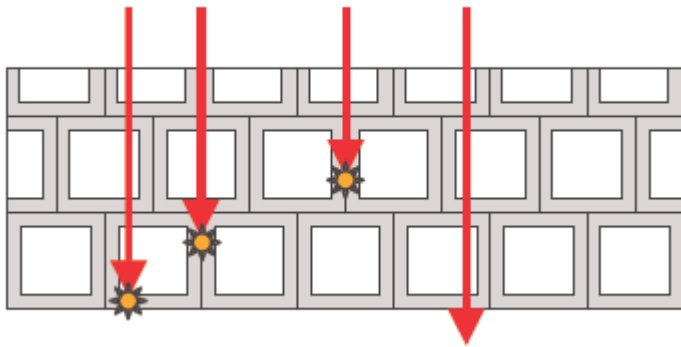


Nécessité d'un polissage de haute qualité !

Echantillons microporeux

Echantillons & témoins

Simulations Monte-Carlo (PENELOPE) sur échantillon Al_2O_3 @ 20 keV :



- Pas du réseau : a
- Taille des pores (cubiques) : b
- Porosité : $(b/a)^3$



Intensités relatives des raies Al-K α et O-K α en fonction de la porosité. Modèle de cubes a = 10 nm.

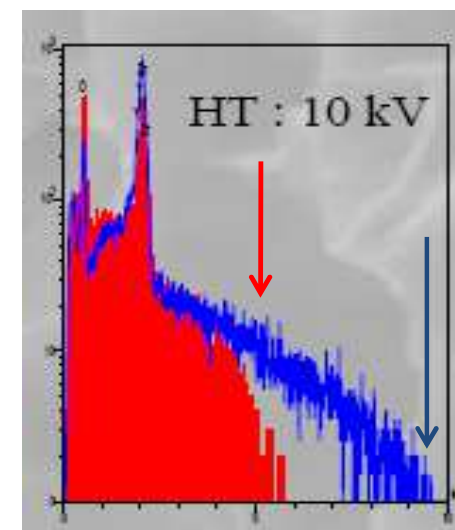
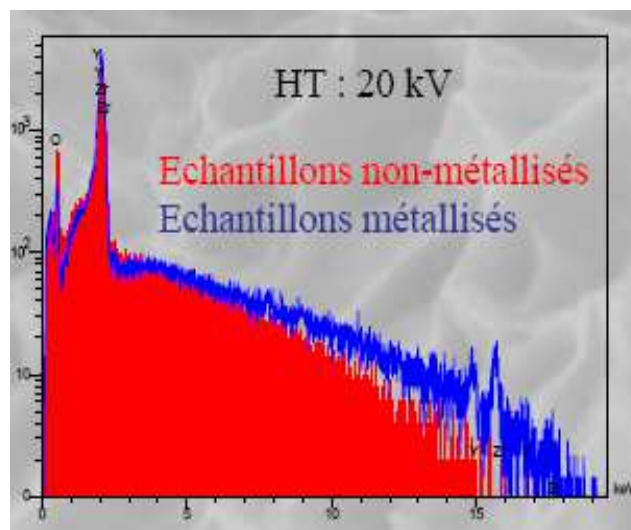
Perte de comptage significative pour une microporosité supérieure à 30 % environ

Mauvaise conductivité électrique

Echantillons & témoins

Exemple : échantillon $(Zr,Y)O_2$ non-conducteur **avec** et **sans métallisation carbone**

Dans le cas du $(Zr,Y)O_2$ isolant, la charge d'espace crée un potentiel retardateur de l'ordre de 5 keV (baisse de la limite de Duane-Hunt)



© F. Brisset

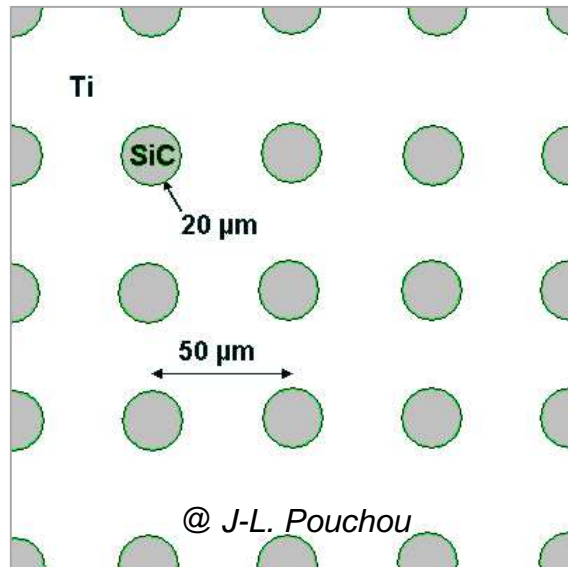
Analyses quantitatives

keV	$(Zr,Y)O_2$ (at.%)	
10 keV	15 / 85	non mét.
5 keV	34,1 / 65,9	non mét.
10 keV	35,5 / 64,5	mét.
20 keV	20 / 80	non mét.
15 keV	32,4 / 67,6	non met.
20 keV	33,4 / 66,6	mét.

- En cas de métallisation (de préférence carbone), penser à prendre en compte la couche de métallisation pour la quantification.
- S'il n'y a pas de métallisation, modifier la tension et si nécessaire (ou si c'est possible), ajuster le fond continu.

Hétérogénéités au sein de la matrice

Echantillons & témoins



Echantillon (virtuel) composé de fibres de SiC ($\Phi=20 \mu\text{m}$) dans Ti

- Les fractions volumiques sont :
SiC : 12,56 % et Ti : 87,44 %
- Soit une composition pondérale moyenne :
Si : 7,50 % C : 3,21 % Ti : 89,29%
- Pour constituants individuels (@ 15 keV, modèle de correction PAP):
k(Si)=0,6642 k(C) = 0,0272 k(Ti) = 1 (évidemment !)
- Après pondération par fractions volumiques :
k(Si)=0,08342 k(C) = 0,003416 k(Ti) = 0,8744

	% poids	« PAP »	« XPP »	« ZAF »
Hypothèse d'homogénéité	Si	0,0644	0,0641	0,0611
	C	0,0117	0,0117	0,0135
	Ti	0,8700	0,8699	0,8811
	Somme	0,9461	0,9457	0,9557

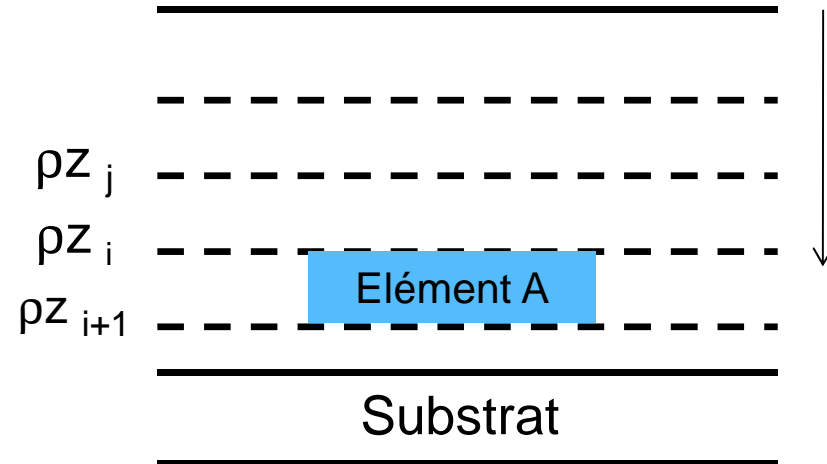
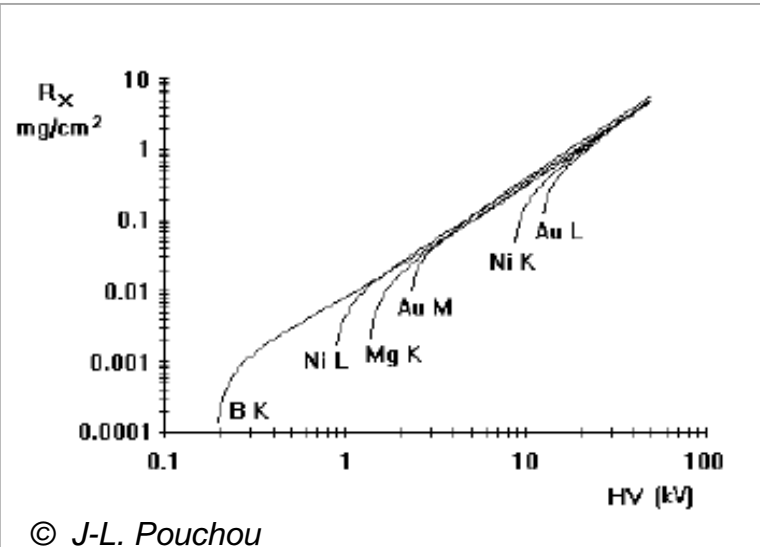
	Erreur relative (%)	« PAP »	« XPP »	« ZAF »
Si		-14,1	-14,5	-18,5
C		-63,6	-63,6	-57,9
Ti		-2,6	-2,6	-1,3

En toute rigueur, l'analyse quantitative n'a de sens que si l'échantillon est homogène dans le volume excité !

Echantillons stratifiés minces

Echantillons & témoins

- Habituellement, un critère d'homogénéité est nécessaire dans le volume analysé, mais :
- si modification des procédures PRZ et analyse à diverses tensions d'accélération :



$$I_{Film}^i = C_A \cdot Cte \cdot \left[\prod_{j=1}^{j=i-1} \exp[-(\chi_A^i - \chi_A^j) \cdot \Delta(\rho \cdot z_j)] \right] \cdot \int_{\rho z_i}^{\rho z_{i+1}} \phi_A(\rho \cdot z) \cdot \exp[-\chi_A^i \rho z] d\rho z$$

© J. Ruste , Techniques de l'Ingénieur P886

Alors, la détermination de l'épaisseur & la composition de couches minces devient possible (logiciels STRATAGem, XFilm, MLA, GMRFilm) ...

Echantillons stratifiés minces – Exemples

Echantillons & témoins

Sample	Difficulty	Uncertainty				
		Concentration	Thickness			
<table border="1"> <tr><td>Ti-Al-Mg</td></tr> <tr><td>Si</td></tr> </table>	Ti-Al-Mg	Si	Easy	1-2%	2-5%	
Ti-Al-Mg						
Si						
<table border="1"> <tr><td>Ti-Al-Mg</td></tr> <tr><td>Fe-Cu</td></tr> <tr><td>Si</td></tr> </table>	Ti-Al-Mg	Fe-Cu	Si	1-2% (1 Layer) 3-4% (2 Layer)	2-4% 5%	
Ti-Al-Mg						
Fe-Cu						
Si						
<table border="1"> <tr><td>Si-O</td></tr> <tr><td>Si</td></tr> </table>	Si-O	Si	Difficult Graphical Simulation Trial & Error Approach	> 2%	>5%	
Si-O						
Si						
<table border="1"> <tr><td>Si-O</td></tr> <tr><td>Si-C-O</td></tr> <tr><td>Si</td></tr> </table>	Si-O	Si-C-O	Si	Extremely Difficult Graphical Simulation Trial & Error Approach	>5%	>10%
Si-O						
Si-C-O						
Si						

© C. Merlet

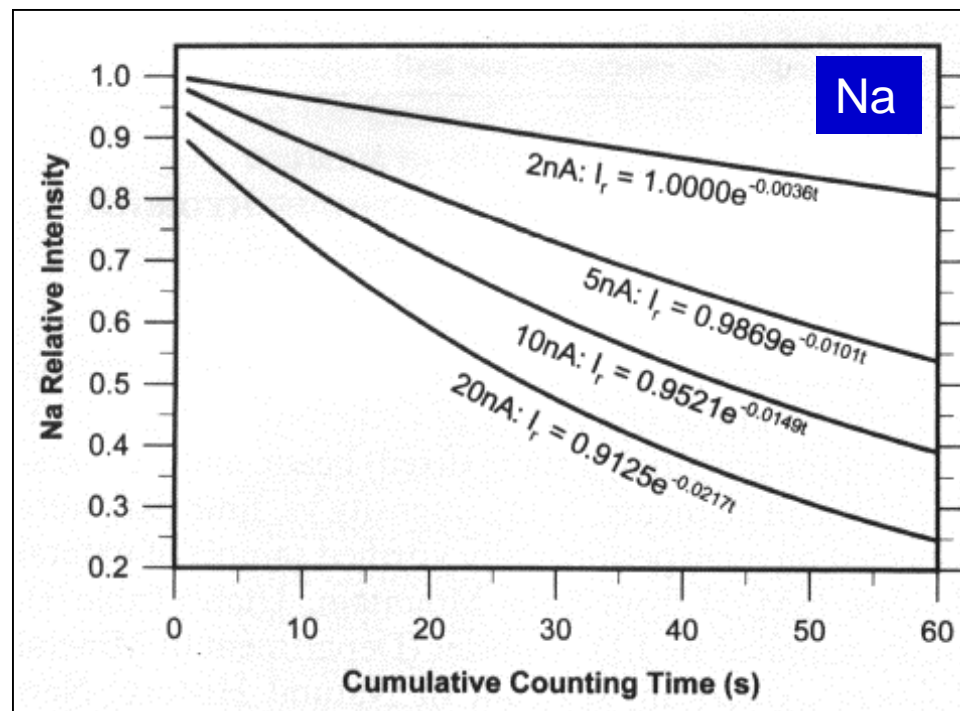
- Cas simples :
 - précision sur la composition +/- équivalente à échantillons massifs
 - épaisseur massique: précision de l'ordre de 2 à 5 %
- Cas avec éléments communs aux couches : précision très variable

Migration du sodium dans les verres sous irradiation électronique

Echantillons & témoins

Solutions possibles :

- Défocaliser le faisceau (→ réduction de la densité surfacique de courant), mais alors de petites inclusions ne peuvent être analysées
- Utiliser un faible courant, mais 'pauvre' statistique de comptage
- Utiliser un faisceau focalisé & un fort courant et appliquer une correction dépendant du temps (option TDI du logiciel 'Probe for Windows', J. Donovan)



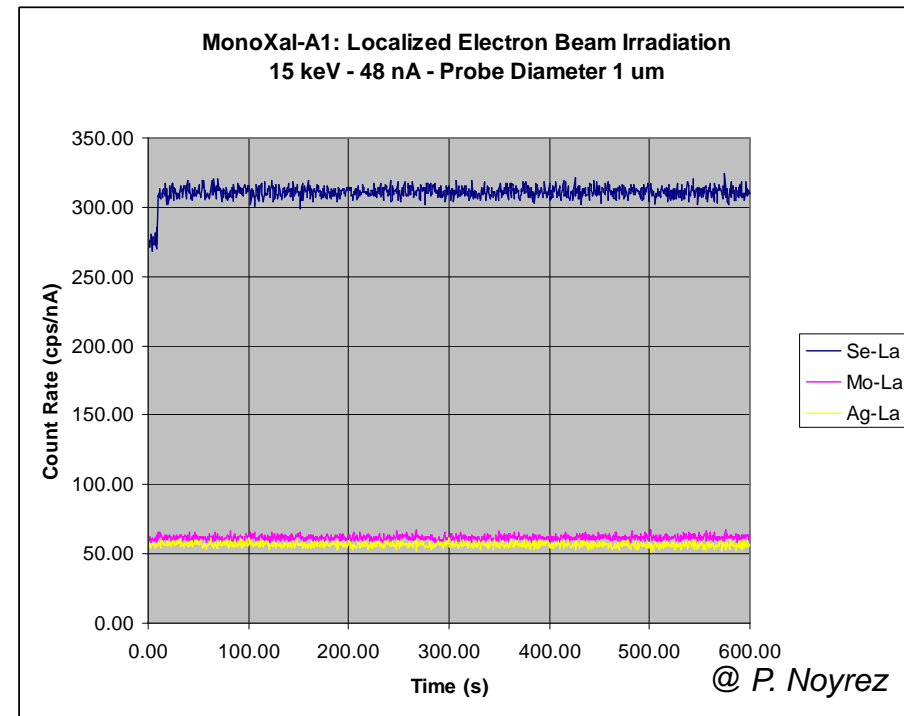
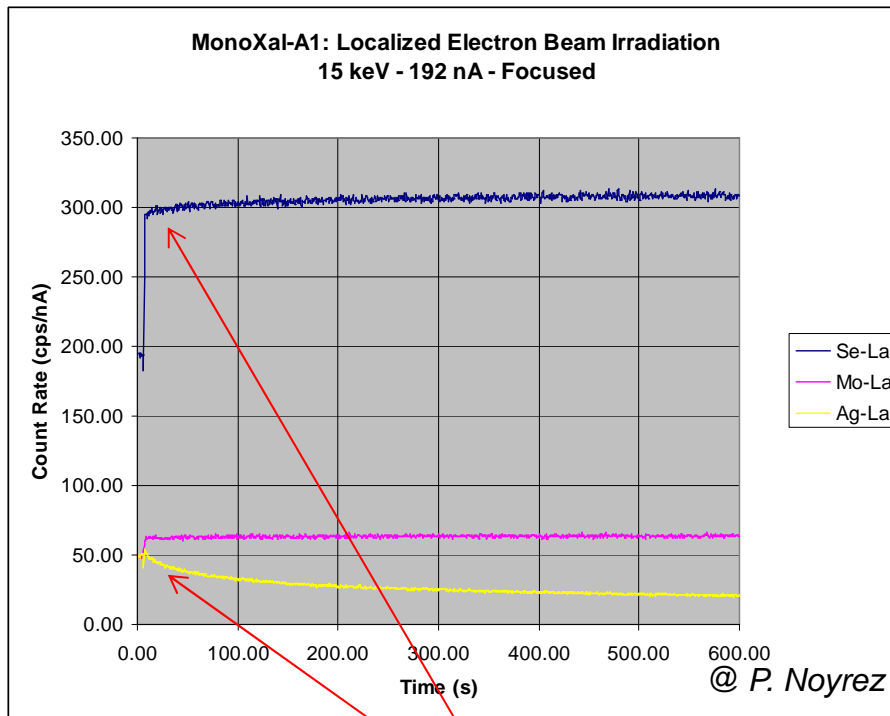
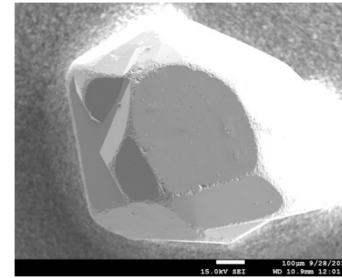
© C. G. Morgan & D. London

Si cet effet n'est pas correctement maîtrisé, les dosages sont incorrects (erreurs de plus de 50 % !)

Migration ? ... Egalement dans les matériaux nouveaux

Echantillons & témoins

Monocristal AgMo_6Se_8
(Phase de Chevrel)



Sensibilité à l'irradiation électronique ($\Delta I_{\text{Ag}} \sim 50\% / 100\text{ s}$)

Effet d'orientation cristallographique

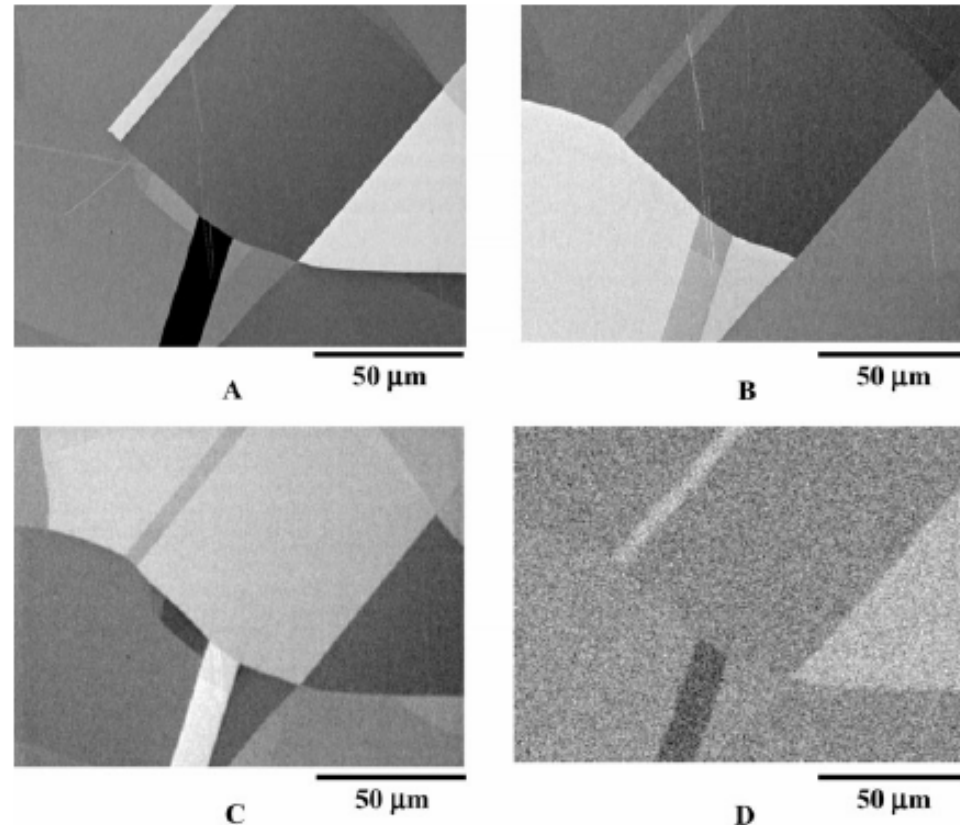
Echantillons & témoins

Echantillon TaC poli

- A : Image BSE – Tilt 0 °
- B : Image BSE – Tilt 5 °
- C : Image BSE – Tilt 20 °
- D : Cartographie WDS Ta-L α (correspondant à l'image A)



Ecart relatif de 17 % entre les zones les plus claires et les plus sombres



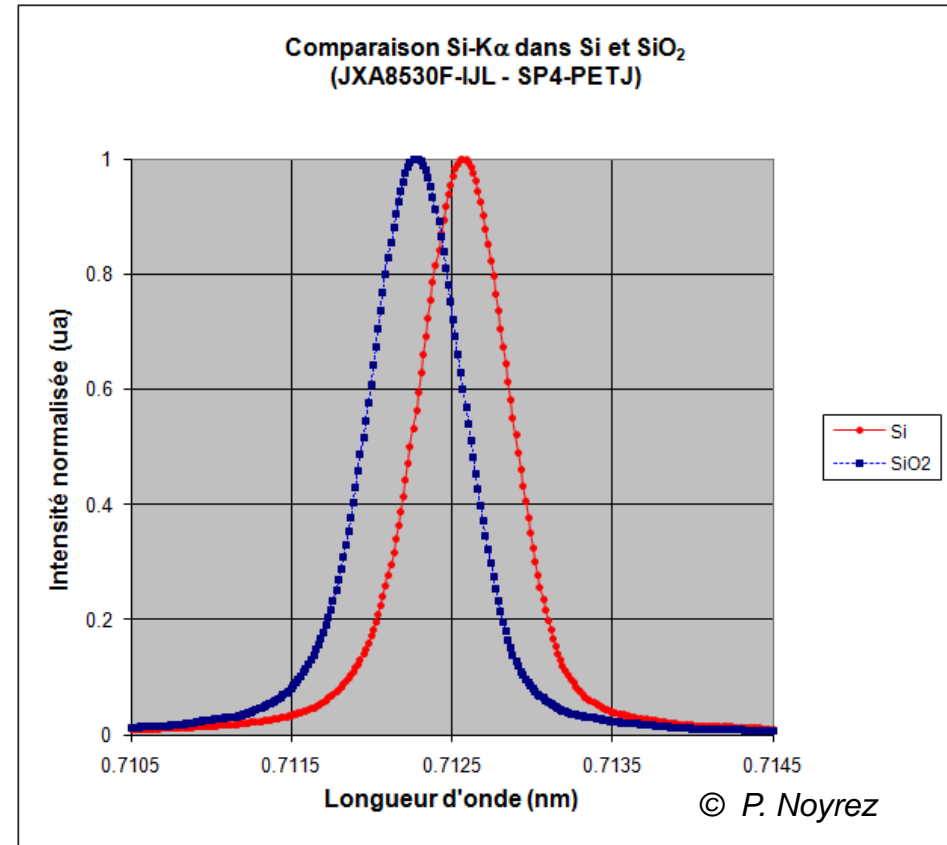
© Meisenkothen et al., *Microsc. Microanal.* 15, 2009

- Le faible angle de tilt (image B) met en évidence les effets d'orientations cristallographiques
- L'émission X est directement corrélée à l'émission rétrodiffusée qui en résulte

Décalages spectraux

Echantillons & témoins

- Observés pour certains éléments en fonction de l'environnement chimique
- Selon la résolution spectrale du cristal monochromateur, ils seront plus ou moins visibles
- Quelques exemples bien connus :
 - Si-K α (silicium/SiO₂/silicates)
 - Al-K α (metal/oxyde/silicates)
 - S-K α (sulfures/sulfates)
 - P-K α
 - Fe-L α , L β
 - éltés légers (B, C, N, O, F)

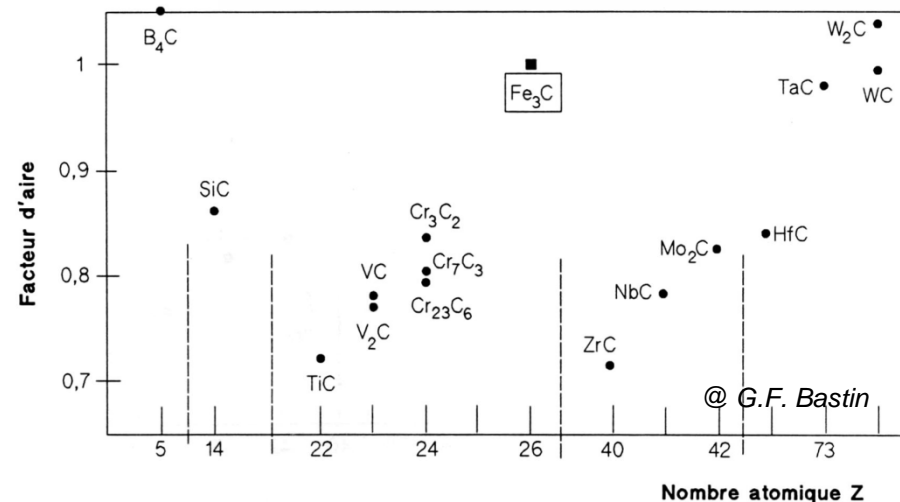
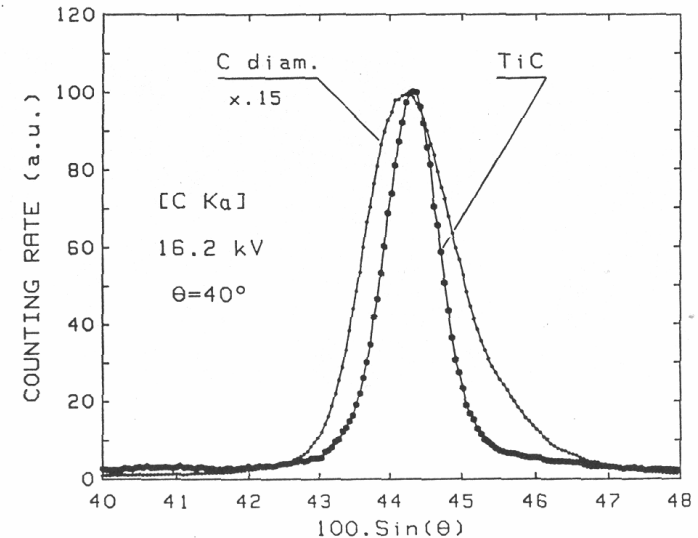


Si pas reconnus et corrigés, ces décalages spectraux peuvent affecter de manière très significative les intensités mesurées au maximum du pic (chute ~ 40 % sur Si)

Modifications de forme des raies

Echantillons & témoins

- Observées pour les éléments légers
- Dues à l'état de liaison chimique
- Parfois, liées à l'orientation cristallographique par rapport à l'analyseur : cas du ZrB_2)
- Impliquent :
 - De mesurer l'aire « nette » sous le pic (mesures longues) , ou
 - D'effectuer une correction de l'intensité caractéristique à l'aide d'un facteur correctif adéquat (dit « facteur d'aire » et noté APF), en fonction du témoin utilisé. Cet APF dépend du monochromateur utilisé.



Facteurs d'aire par rapport à la cémentite Fe_3C (analyseur ODPb)

Mésestimer cet effet conduit à des erreurs significatives (plusieurs dizaines de %)

Témoins



@ SPI Supplies

Qualités requises

- Composition connue avec précision,
- Homogène à l'échelle du volume analysé ($\sim 1 \mu\text{m}$)
- Conducteur
- Stable sous vide et sous irradiation électronique
- Ne se dégradant pas au fil du temps (oxydation, humidité, ...)
- Plan, poli
- Ne présentant pas d'interférences de raies notables
- Idéalement, de composition proche des échantillons à analyser (minimisation des corrections de matrice)

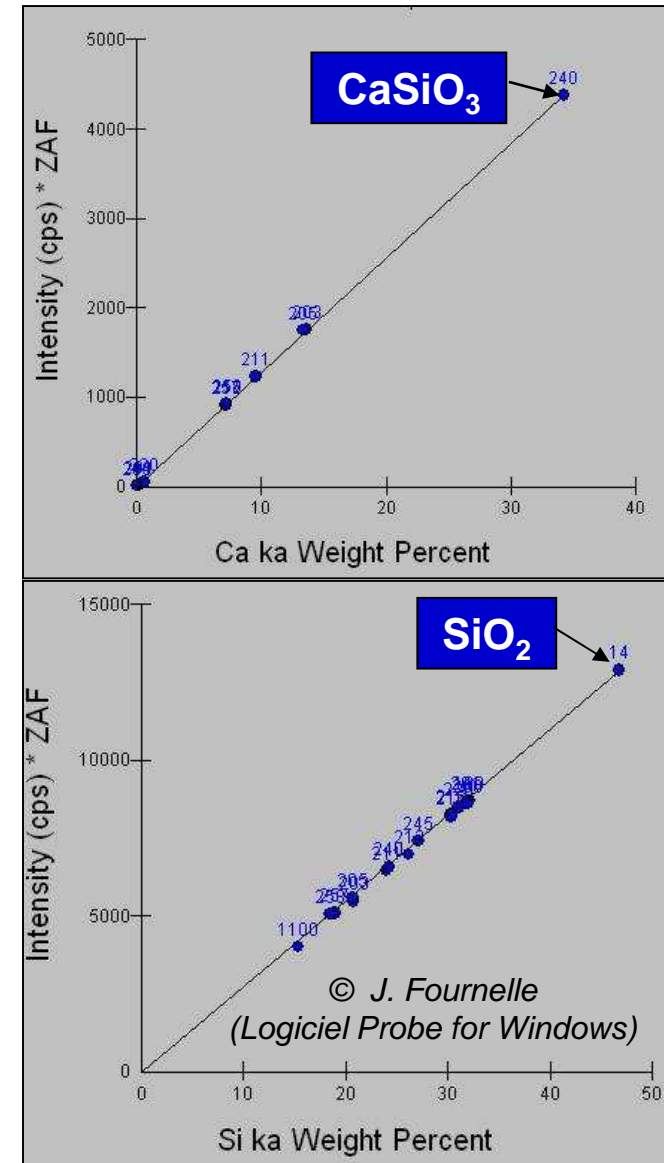
Sources

- Commerciales (MAC, Geller, SPI Supplies, Goodfellow,...)
- Fabricants de matériaux & produits chimiques
- Laboratoires
- Minéraux
- Echanges inter laboratoires
- Instituts de certification (NIST, ...)

Evaluation des témoins

Echantillons & témoins

- Méthode traditionnelle (témoins secondaires)
Analyser l'ensemble des éléments du « nouveau témoin » par rapport à des témoins déjà connus. Vérifier les compositions, ainsi que les bouclages obtenus. Eventuellement procéder à des tests inter laboratoires (dits « Round-Robin »).
- Méthode optimisée (John Fournelle, Université du Wisconsin-Madison) :
Particulièrement utile lors de l'évaluation d'une série de témoins à teneur croissante. Effectuer les comptages sur l'élément intéressant, appliquer le facteur correctif ZAF (calculé), puis placer les mesures sur un diagramme « comptages*ZAF-composition théorique ». Tous les points doivent se situer sur une droite passant par l'origine. Si déviation → composition incorrecte.



Témoins absents, problème insoluble ?

Echantillons & témoins

Problème :

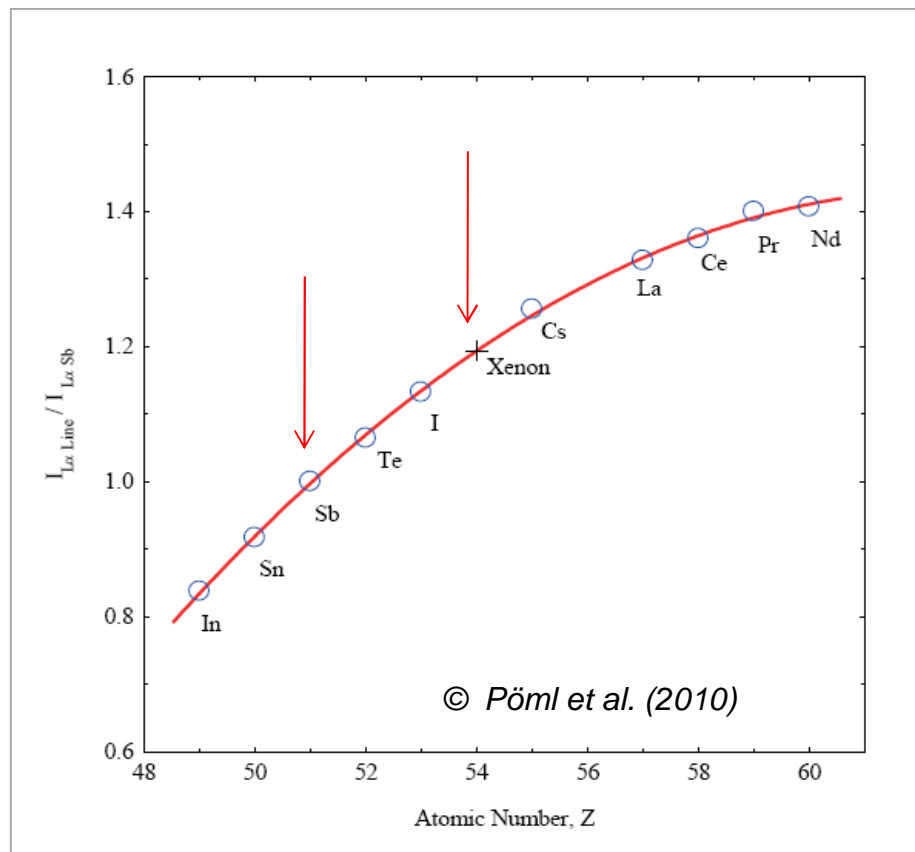
- Dosage Xe dans matériau nucléaire irradié
- Pas de témoin Xe disponible

Solution :

- Utilisation d'un témoin « virtuel »

Principe :

- Enregistrement de la courbe de calibration « comptages en raies $L\alpha$ -Numéro atomique » pour matériaux avec Z encadrant le Xe (I provient de Cs)
- Le facteur de réponse de Xe- $L\alpha$ est déduit de celui de Sb- $L\alpha$



D'après C.T. Walker, EMAS2011

Même en l'absence de témoins « matériels », une solution fiable existe !

Qualité des mesures

Mesures

- Identification des raies
- Interférences notoires
- Mesure du fond continu
- Effets de fluorescence à « longue distance »
- Notions relatives aux statistiques de comptage

Qualité des mesures ???

Mesures

Rappelons qu'il n'existe pas d'analyse quantitative fiable sans une identification préalable correcte des éléments !!!

Identification correcte des raies en WDS – Méthodologie (1/2)

Mesures

1. Commencer l'identification du côté des courtes longueurs d'onde (fortes énergies). C'est ici que l'on a le plus de chance de trouver les raies de 1^{er} ordre ($n=1$). Elles sont présentes sur les spectres réalisés à partir des monochromateurs avec faibles distances inter-réticulaires ($2d$), par exemple LiF. Les spectres sur les autres monochromateurs peuvent présenter des réflexions d'ordre multiple dues à ces éléments, plus difficile à identifier.

2. Sur ces monochromateurs à faible « $2d$ », identifier les raies présentant l'intensité maximale du côté des courtes longueurs d'onde (fortes énergies). Il s'agit vraisemblablement de raies de type $K\alpha$ (ou $L\alpha$). Dans ce cas, l'on doit également trouver la « famille de raies » correspondante, par exemple $K\beta$ (ou $L\beta_1, L\beta_2, L\beta_3, L\beta_4$, etc). Rechercher cette famille à l'aide des autres cristaux analyseurs. Le ratio approximatif $K\alpha/K\beta$ est d'environ 10/1 et pour $L\alpha/L\beta_1$ de 2/1. La connaissance de ces ratios permet parfois d'exclure certaines situations ambiguës.

Exemple : pic à $1,176\text{\AA}$ (As- $K\alpha$ ou Pb- $L\alpha$?). Un examen critique montre que As- $K\beta$ est absente, mais qu'il existe d'autres raies Pb-L. Le pic suspect est donc dû au Pb.

Identification correcte des raies en WDS – Méthodologie (2/2)

Mesures

3. Dès lors qu'une raie intense $K\alpha$ a été repérée, les raies L de cet élément doivent également être présentes. De même pour les raies L qui doivent être accompagnées de leurs homologues de type M. Elles sont vraisemblablement visibles sur les spectres d'autres monochromateurs. Rechercher ces raies de plus grande longueur d'onde.
4. Une fois que les raies de 1^{er} ordre ont été identifiées (ainsi que leurs familles), identifier les raies d'ordres multiples de ces mêmes éléments sur les différents monochromateurs.
5. A ce moment seulement, passer au pic suivant à plus courte longueur d'onde en répétant les étapes 1-4. Poursuivre jusqu'à l'identification de toutes les raies présentes.
6. En cas d'ambiguïté restante, ne pas hésiter à réacquérir les spectres à plus haute tension d'accélération afin de révéler d'éventuelles raies plus énergétiques (Pb-L α visible au dessus de 20 keV)

Identification correcte des raies en EDS – Méthodologie

Mesures

1. Principe général identique à WDS : commencer par les fortes énergies et suivre la séquence indiquée précédemment.
2. Omettre les paragraphes relatifs aux raies d'ordre multiples (spécifiques aux cristaux diffractants)
3. Repérer les pics « d'empilement » éventuels. Si nécessaire réacquérir le spectre avec un taux de comptage plus faible afin de réduire l'effet d'empilement.
4. Repérer les pics « d'échappement » éventuels.

Interférences de raies en EDS et WDS

Mesures

EDS :

Photon energy range (keV)	Candidate elements (energy of principal peak in range)
0.390–0.395	N K (0.392); ScL α (0.395)
0.510–0.525	O K (0.523); V L α (0.511)
0.670–0.710	F K (0.677); FeL α (0.705)
0.845–0.855	NeK α (0.848); NiL α (0.851)
1.00–1.05	NaK α (1.041); ZnL α (1.012); PmM α (1.032)
1.20–1.30	MgK α (1.253); AsL α (1.282); TbM α (1.246)
1.45–1.55	AlK α (1.487); BrL α (1.480); YbM α (1.521)
1.70–1.80	SiK α (1.740); TaM α (1.709); W M α (1.774)
2.00–2.05	PK α (2.013); ZrL α (2.042); PtM α (2.048)
2.10–2.20	NbL α (2.166); AuM α (2.120); HgM α (2.191)
2.28–2.35	S K α (2.307); MoL α (2.293); PbM α (2.342)
2.40–2.45	TcL α (2.424); BiM α (2.419)
2.60–2.70	ClK α (2.621); RhL α (2.696)
2.95–3.00	ArK α (2.956); AgL α (2.983); ThM α (2.996)
3.10–3.20	CdL α (3.132); U M α (3.170)
3.25–3.35	K K α (3.312); InL α (3.285); U M β (3.336)

@ Newbury (2006)

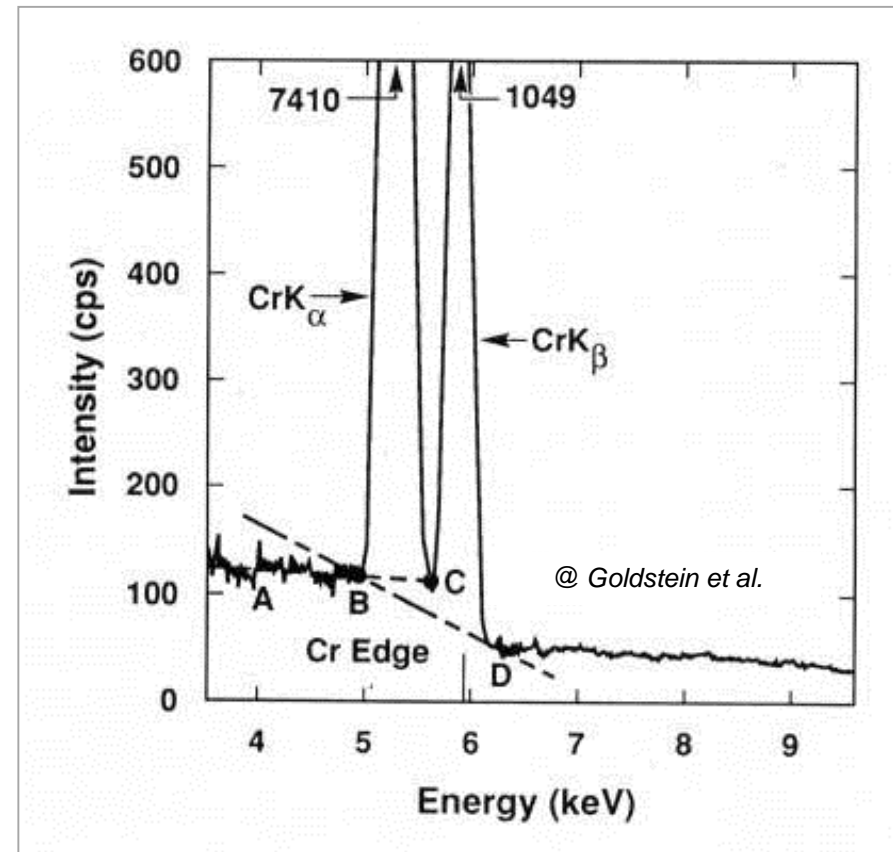
WDS :

- Meilleure séparation spectrale qu'EDS
- Néanmoins, certaines raies d'ordre 1 interfèrent entre elles (V-K α / Ti-K β , etc.)
- La résolution spectrale dépend du « 2d » du monochromateur (meilleure séparation sur LiF que PET), ainsi que sa position sur le cercle de Rowland (meilleure pour R grand)
- Les raies d'ordre multiple peuvent créer de sévères interférences ($2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$)
- Ces dernières peuvent habituellement être éliminées par fenêtrage adéquat de l'analyseur monocanal (PHA).
- L'analyse des éléments légers peut être une gageure !

- Une bonne connaissance des performances de l'équipement est nécessaire !
- Parfois, il convient de recourir à une déconvolution numérique des pics (G. Rémond)

Importance d'une estimation correcte du fond continu (voir également la présentation de G. Wille)

- L'interpolation linéaire B-D est tentante mais incorrecte du fait de la discontinuité d'absorption K du Cr à 5.989 keV
- L'interpolation linéaire B-C est possible mais son succès est conditionné par la résolution du détecteur
- L'interpolation linéaire A-B conduit à un compromis acceptable



- La précision de la mesure de l'intensité « nette » dépend du choix des bornes du FC
- La soustraction du fond continu modélisé donnerait ici des résultats plus fiables !

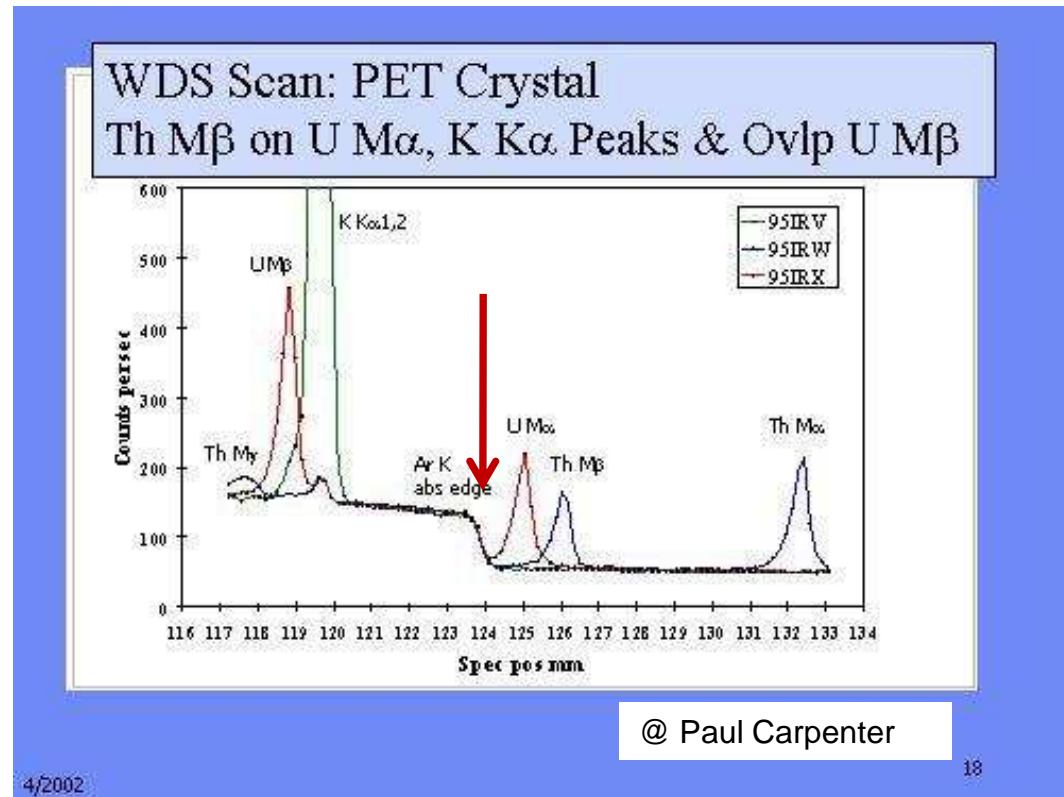
Singularité de forme du fond continu due au compteur

Mesures

Origine :

Discontinuité d'absorption de l'Ar à 3.203 keV due au gaz présent dans le compteur P10 (Ar/CH₄)

(Egalement responsable de l'inversion des intensités relatives L α /L β du Cd)



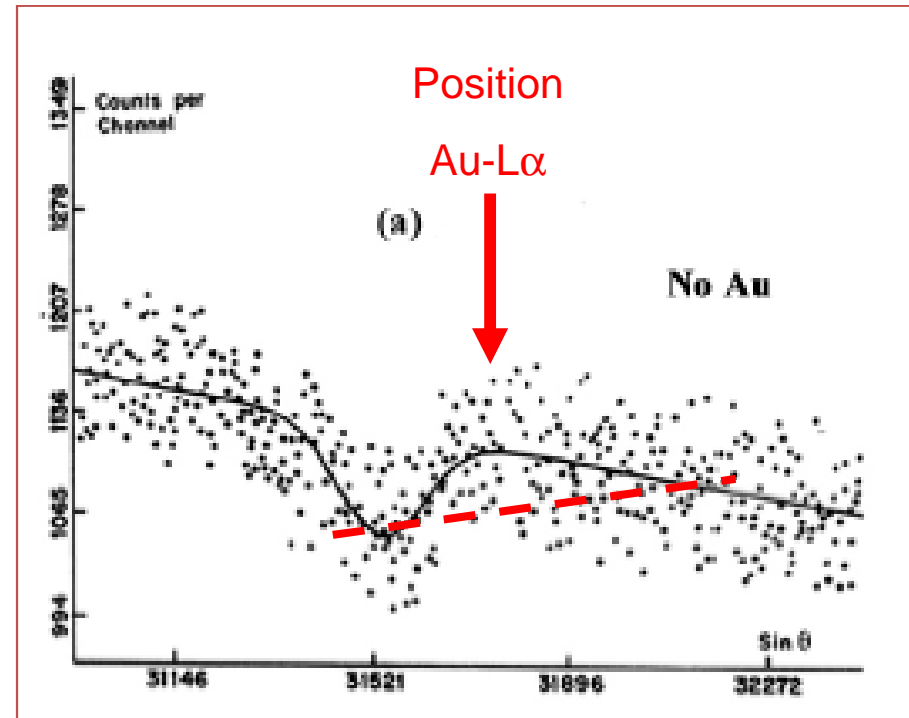
Dans un pareil cas :

- mesurer le fond continu du côté des grandes longueurs d'onde
- ou mieux, soustraire le fond continu modélisé (C. Merlet)

Trous, faux pics...et faux espoir

Mesures

- Recherche d'or dans arsénopyrite (Bruce Robinson, 1987) → 100 ppm
- Vérification : pas d'or. Problème ???
- Etude détaillée : 'trou' dans FC tel que vu par monochromateur LiF
- Origine : réflexions multiples des X du FC par d'autres plans cristallographiques que ceux en position de Bragg (200-LiF). Ceux-ci n'atteignent alors plus le compteur (Self et al.).



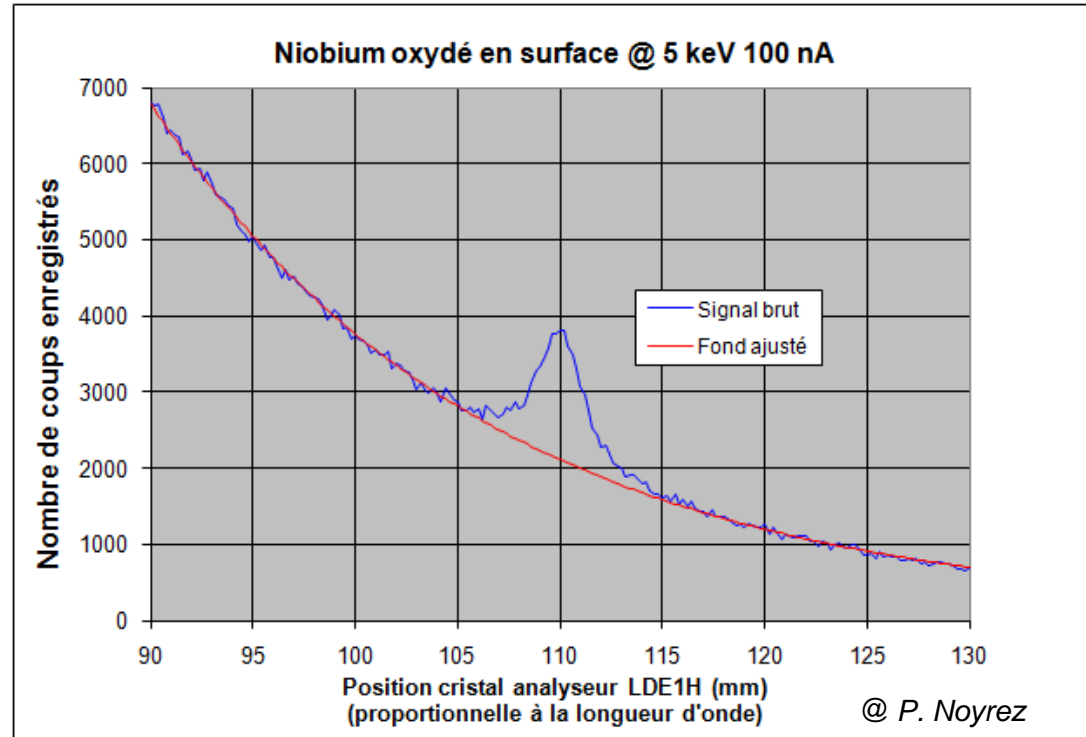
@ Rémond et al, 2002, NIST Journal of Research

Lors d'analyse « traces », il convient de bien étudier le fond continu !

Courbure du fond continu

Mesures

- Monochromateurs multicouches pour l'analyse des éléments légers → forte courbure du FC
- Le FC augmente fortement vers les faibles longueurs d'onde
- Il n'est plus uniquement relié au Z moyen local mais comprend également une composante due aux réflexions X proches de l'incidente rasante



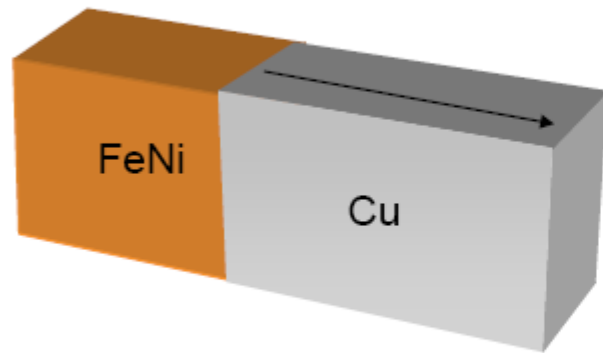
Ici, une interpolation linéaire de part et d'autre du pic conduit à une évaluation erronée de son intensité nette

Une interpolation par :

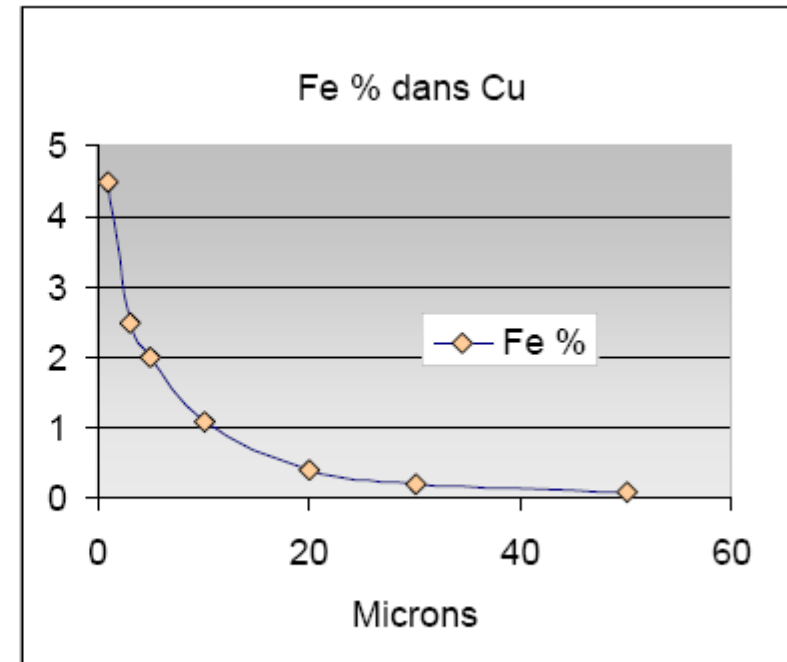
- moyenne géométrique entre 2 points ou
 - fonction ad' hoc multipoints (polynôme, exponentielle modifiée, ...)
- Permet d'améliorer de manière significative les dosages !

Fluorescence par les raies caractéristiques

Mesures



@ C. Merlet

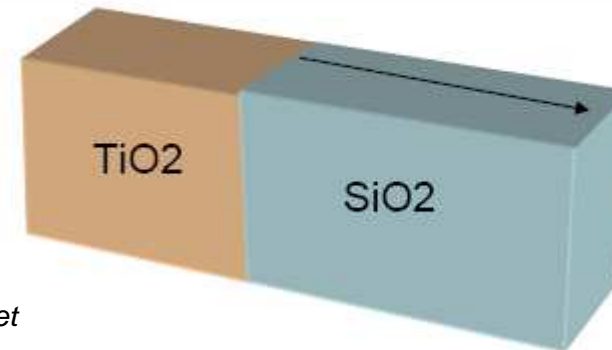
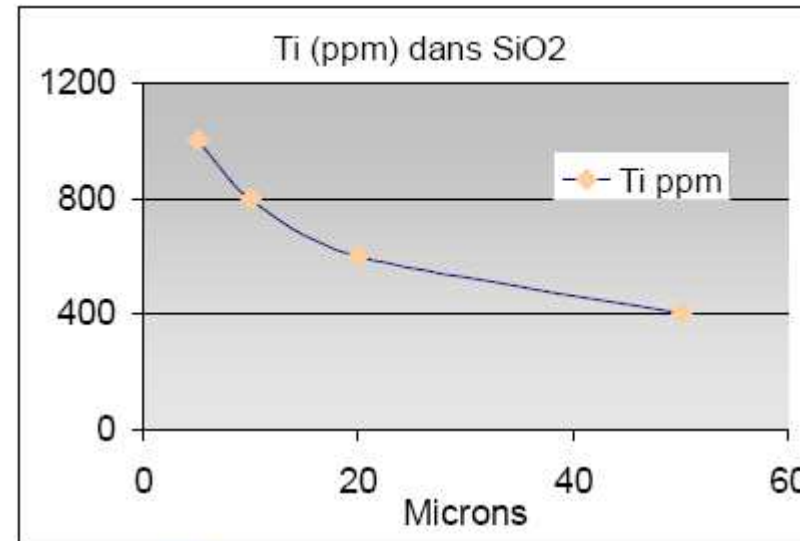
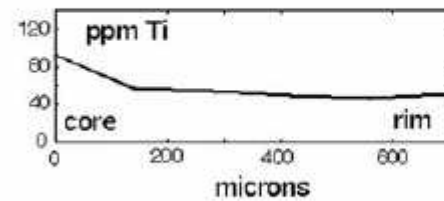
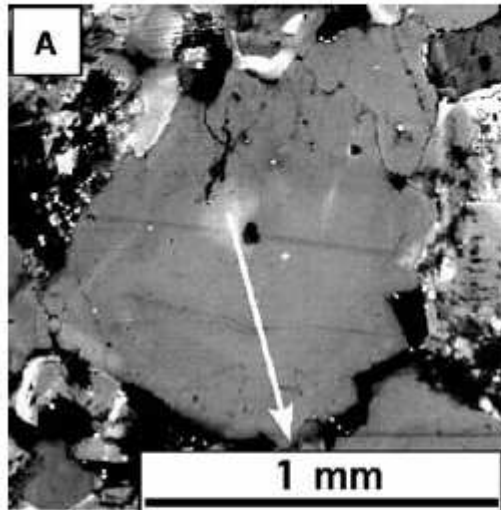


- La raie Cu-K α (8.05 keV) induit la fluorescence du Fe loin de l'interface
- Note : L'effet peut être modélisé par simulation Monte-Carlo (PENELOPE) , puis retranché de manière à retrouver les profils corrects (cf. Llovet et Galan (2003))

Fluorescence « à longue distance » par le rayonnement de freinage

Mesures

Géothermomètre TitaniQ



@ C. Merlet

- L'énergie Si-K α (1.74 keV) est inférieure au seuil K du Ti (4.96 keV)
- Ici, le rayonnement de freinage est responsable de l'émission du Ti

Précision des comptages

Mesures

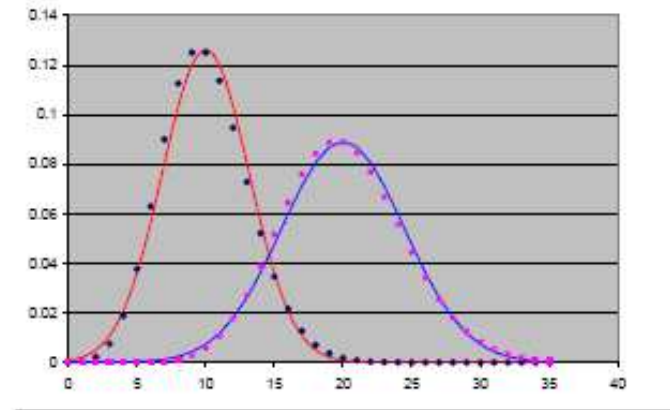
La loi de distribution du comptage des RX est une loi de Poisson :

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

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

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

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



© C. Merlet

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.

Précision statistique relative (avec probabilité de 95,4 %) : $\frac{2}{\sqrt{N}}$

Justesse dans le traitement des données

Traitement des données

- Modèles de correction
- Paramètres physiques associés
- Comparaison des différents modèles

Rappels sur l'émission X d'une cible massive (voir cours de J. Ruste)

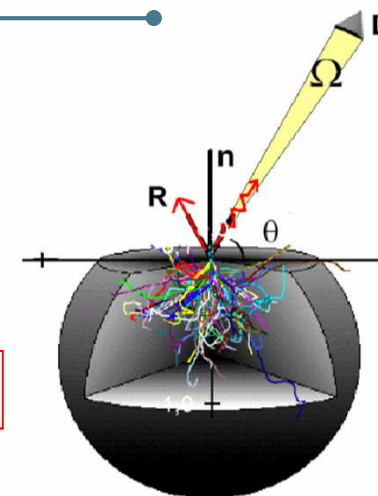
Traitement des données

$$I_A^{\text{det}} = n_e \cdot N_A^j \cdot (1 + p_{ck}) \cdot \omega_A^j \cdot P_{ij} \cdot f(\chi) \cdot (1 + f_c) \cdot (1 + f_r) \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_d$$

$$N_A^j = C_A \cdot \frac{N^o}{A} \cdot \frac{1}{\cos(\beta)} \cdot Q_A^j(E_0) \cdot \int \Phi(\rho z) \cdot \exp(-\chi \rho z) \cdot d\rho z$$

$$\chi = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{1}{\sin(\theta)}$$

Justesse des modèles ?



n : Nombre d'électrons incidents par unité de temps

N_A^j : Nombre d'ionisations engendrées sur le niveau j des atomes A

C_A : Titre massique de l'élément A analysé

N^o : Nombre d'Avogadro

A : Masse atomique de l'élément A analysé

β : Angle d'inclinaison (éventuel) de la cible par rapport au faisceau incident

$Q_A^j(E_0)$: Section efficace d'ionisation relative du niveau j de l'élément A pour une énergie des électrons primaires E_0

$\Phi(\rho z)$: Fonction de distribution de l'ionisation en profondeur

ρz : Profondeur massique

E_0 : Energie primaire du faisceau d'électrons

$\frac{\mu}{\rho}$: Coefficient d'absorption massique moyen de l'élément A

θ : Angle d'émergence des rayons X

p_{ck} : Probabilité liée aux transitions non radiatives de type Coster-Kronig (raies L et M)

ω_A^j : Rendement de fluorescence du niveau j pour l'atome A

P_{ij} : Poids de la raie considérée dans sa série

$f(\chi)$: Facteur d'absorption.

f_c : Coefficient de fluorescence dû au fond continu

f_r : Coefficient de fluorescence dû aux raies d'émission

Ω : Angle solide de détection

ε_d : Rendement spectral du détecteur

Fiabilité de la description des ionisations dans la profondeur de l'échantillon

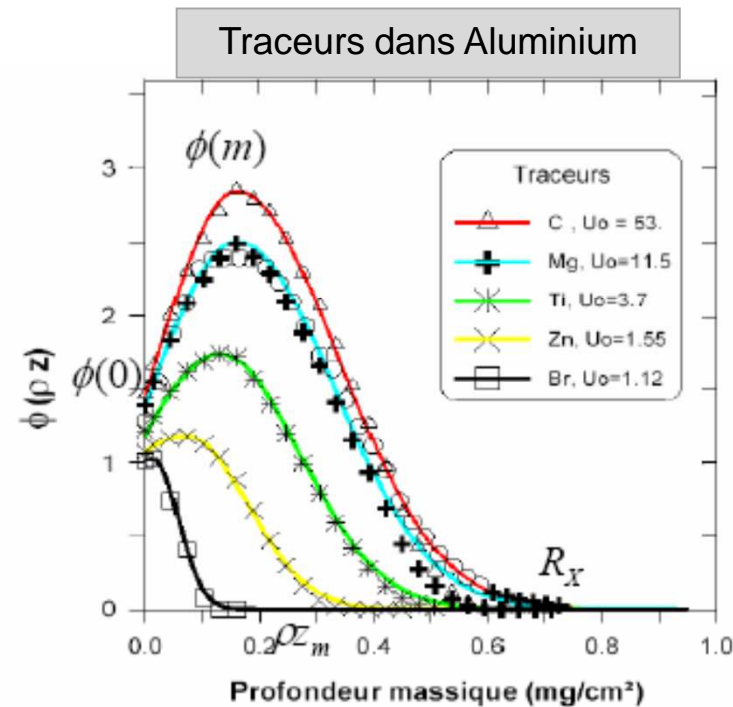
Traitement des données

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

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

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

© C. Merlet

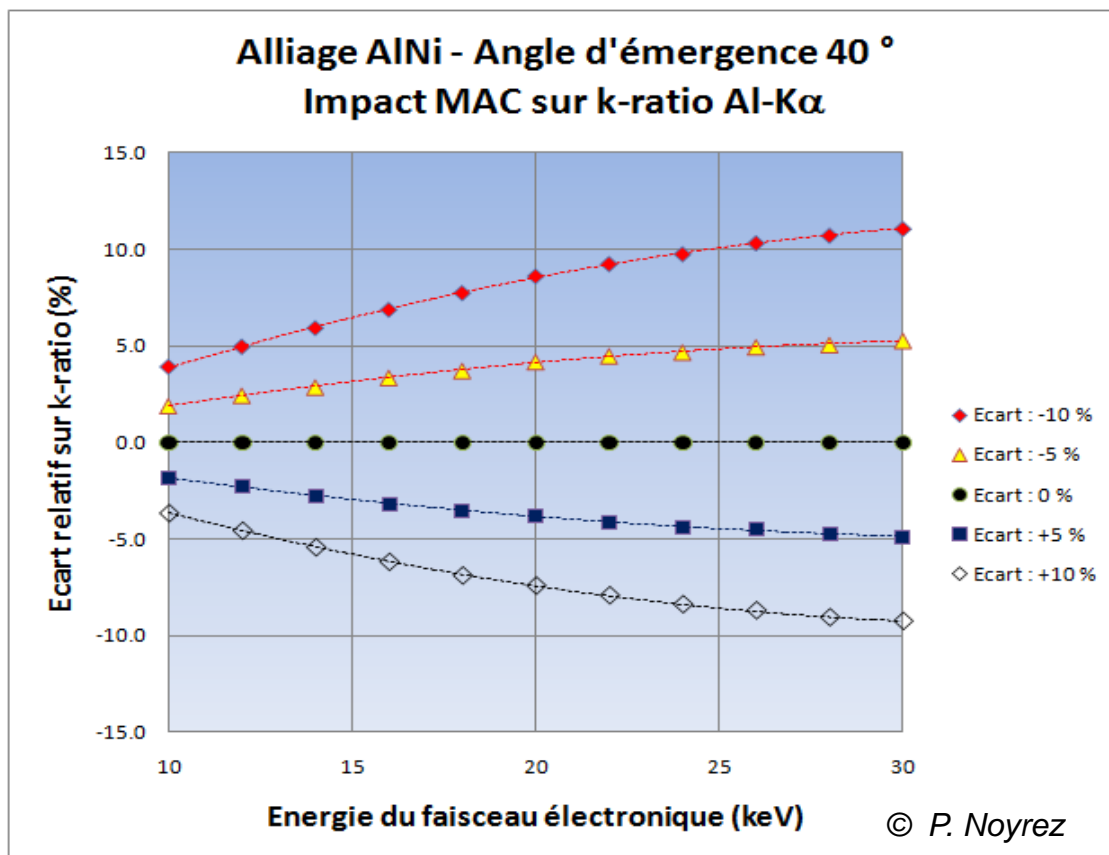


Distribution en profondeur du rayonnement X pour différents taux d'excitation $U_o = (E_o/E_c)$ dans de l'Al à 15 keV. (+, *, , ,) Monte Carlo, (o) mesures expérimentales de Castaing et Henoc, (---) modèle en double gaussienne.

Excellent accord entre mesures, modèles et simulations numériques !

Erreurs dues aux coefficients d'absorption massiques (MAC)

Traitement des données



Simulations
StrataGem V.4.6
(XPP)

@ 20keV :
k-ratio (Al-K α) = 0.1267
k-ratio (Ni-K α) = 0.6659

$$(\mu/\rho)_{\text{Al-K}\alpha \text{ ds Ni}} = 4543 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

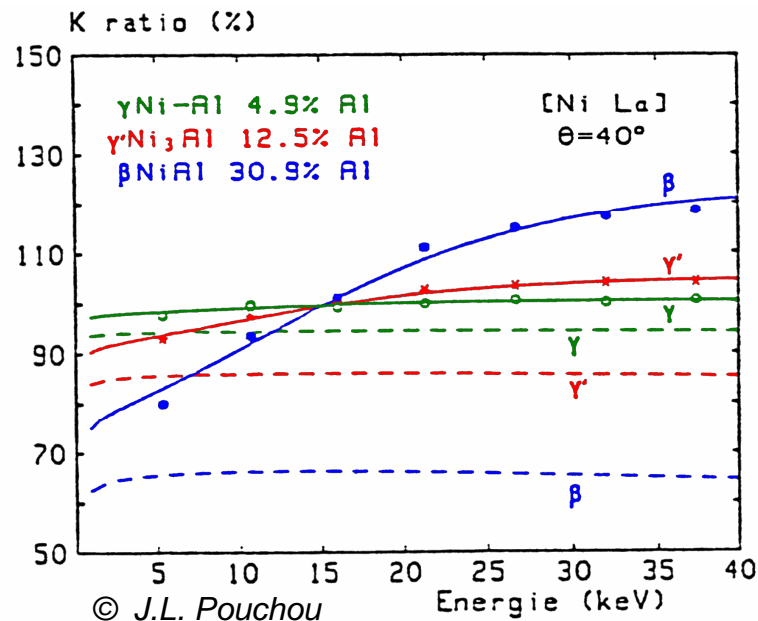
Variable de la simulation

- Impact quasi-nul sur raie Ni-K α
- Impact significatif sur raie fortement absorbée Al-K α
- Impact d'autant plus prononcé que les photons X sont générés en profondeur et que la raie d'émission est de faible énergie

Incertitude sur les coefficients d'absorption massiques des éléments de transition en raies L

Traitement des données

Peu de coefficients d'absorption ont été mesurés directement : la plupart ont été déterminés par interpolation et il subsiste beaucoup de valeurs inexactes ; en particulier pour les rayonnements de faible énergie !



Exemple : Analyse d'alliage de Ni

Variation du « k-ratio » en fonction de la tension

- On observe qu'à 15 kV, les k-ratios sont identiques pour toutes les compositions !

- D'après les tables : $\mu_{\text{NiL}\alpha}^{\text{Ni}} = 1600 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

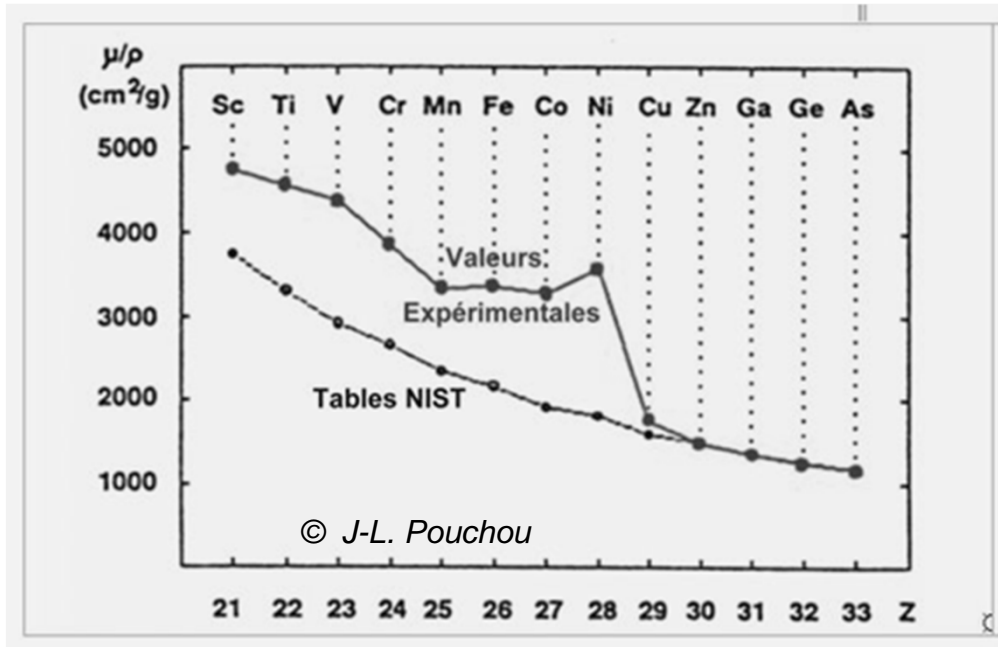
- Or pour le Ni pur, il serait plutôt de $3324 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (calculs XMAC)

- En faisant varier la teneur en Ni de l'alliage, on constate que la valeur du coefficient d'autoabsorption du Ni diminue avec la teneur pour se rapprocher de la valeur théorique...

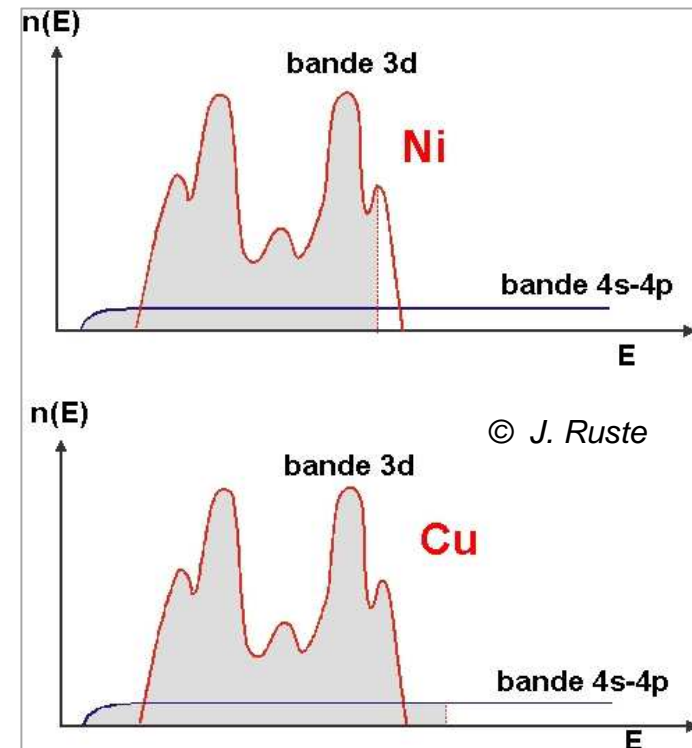
- En fait, ce phénomène est commun à tous les éléments de transition
- A partir du Cu on retrouve les valeurs théoriques...

Incertitude sur les coefficients d'absorption massiques des éléments de transition en raies L

Traitement des données



Coefficients d'autoabsorption des raies L des éléments de transition 3d, déduits des mesures de la variation de l'émission X émergente en fonction de la tension d'accélération. Comparaison avec les valeurs de la table NIST.

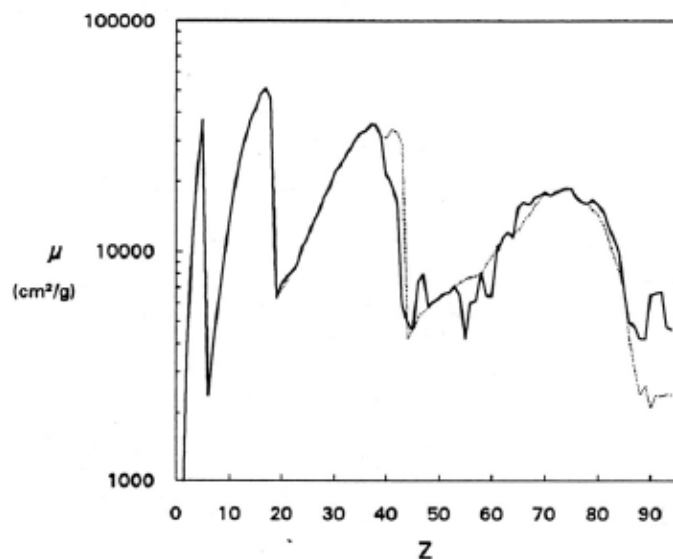


Au fur et à mesure que la couche d se remplit, le coefficient d'absorption se rapproche de la valeur tabulée...

Incertitude sur les coefficients d'absorption massiques liés aux émissions de très faible énergie

Traitement des données

Les rayonnements de très faible énergie comme celui du bore (183 eV), du carbone (277 eV) de l'oxygène (525 eV)... sont très fortement absorbés et les valeurs des coefficients d'absorption présentent une très forte dispersion.



Variation du coefficients d'absorption de la raie C K en fonction du nombre atomique de l'absorbeur selon B.L. Henke

— Henke 1982
- - - Henke 1974

Quelques valeurs du coefficient d'absorption du carbone dans le fer selon différents auteurs

© L. Khouchaf , J. Ruste

Auteur	μ_c^{Fe} (cm ² /g)
Ranzetta-Scott (1964)	23000
Fornwalt-Manziona (1966)	21000
Duncumb (1967)	11000
Kohlhaas-Scheidung (1970)	10000
Barkalow (1972)	15000
Henke (1974)	13300
Henke (1982)	13900
Pouchou (1986)	13500

Forte dispersion des valeurs tabulées pour les émissions de faible énergie !

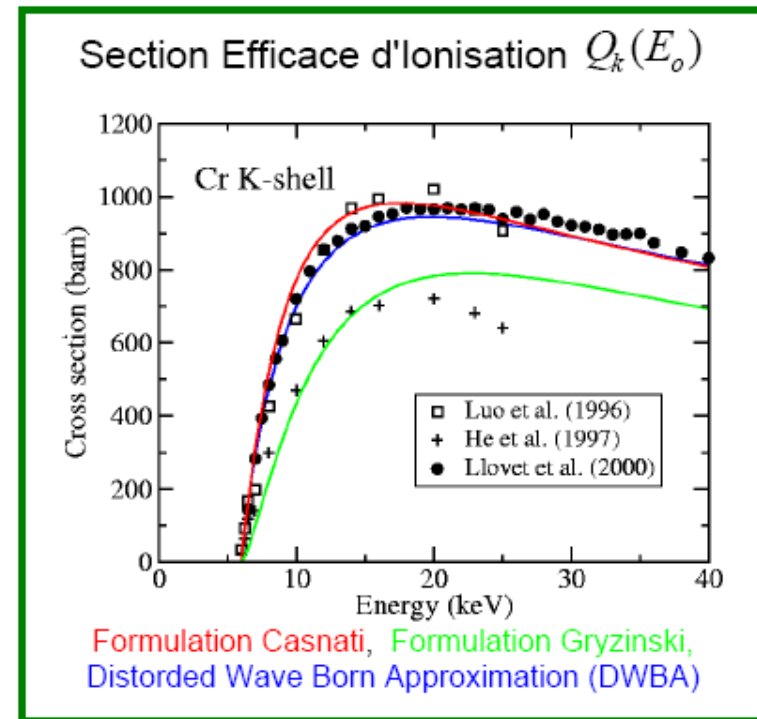
Autres paramètres atomiques

Traitement des données

Incertitudes

- Rendement de fluorescence : $\Delta(\omega_j) \sim 1 - 20 \%$
- Poids de la raie : $\Delta(P_{ij}) \sim 1 - 5 \%$
- Transitions Coster-Kronig : $\Delta(1+P_{ck}) \sim 5 - 50 \%$
- Section efficace d'ionisation : $\Delta(Q_j^A(E_0)) \sim 10 - 200 \%$

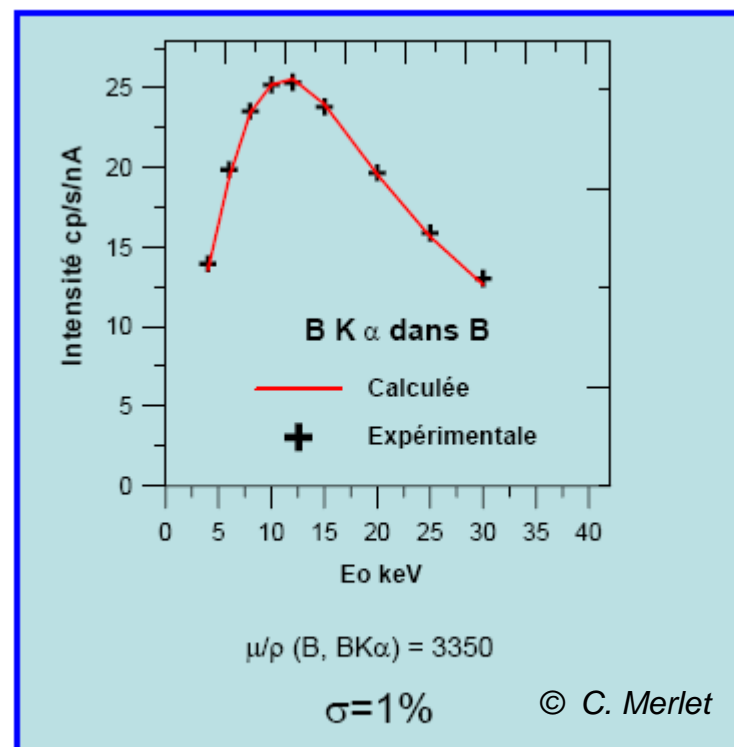
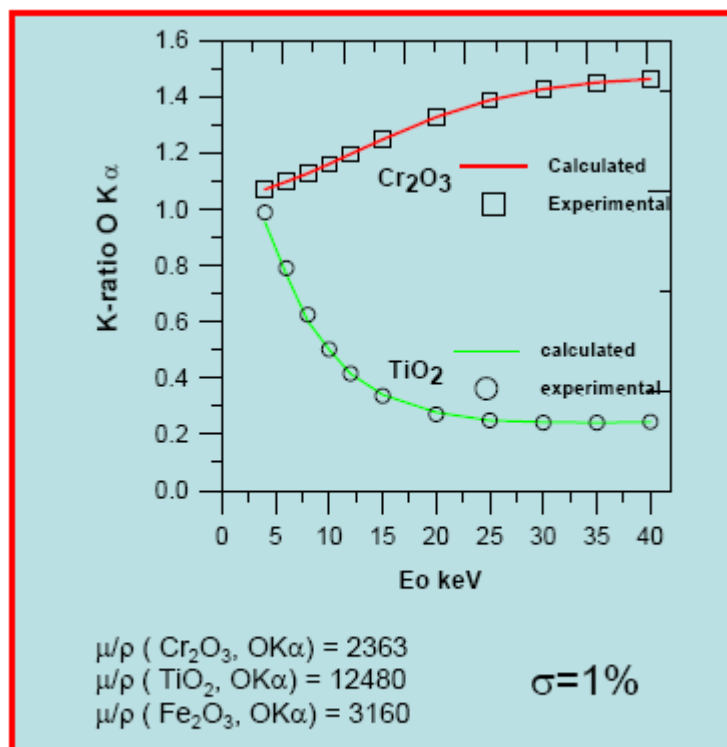
© C. Merlet



De nombreux paramètres physiques ne sont pas connus avec précision.
Néanmoins, ...

Justesse des méthodes de quantification

Traitement des données



k-ratio O-K α mesuré par rapport à Fe₂O₃

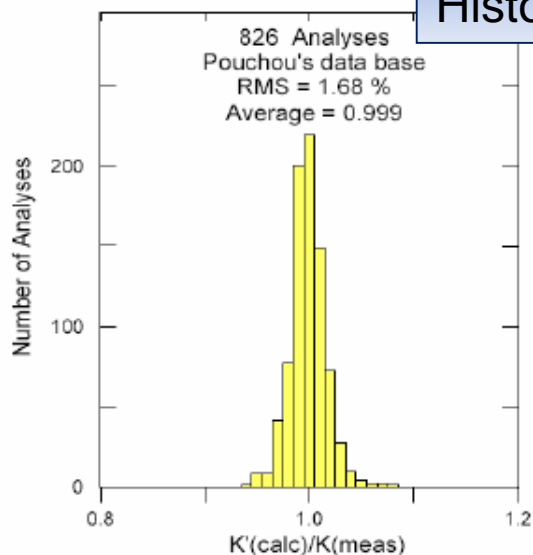
Excellent accord entre modèles théoriques et résultats expérimentaux

- Même entre matériaux présentant des différences d'absorption significatives pour une même raie : Cr₂O₃ < Fe₂O₃ < TiO₂
- Même pour éléments très légers (mesures 'MAC' sur Bore grâce au logiciel XMAC de J-L. Pouchou)

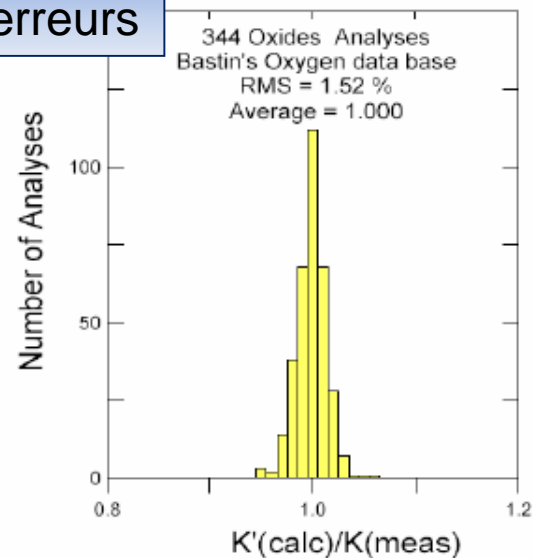
Fiabilité des modèles de correction de matrice $\phi(\rho z)$

Traitement des données

Histogrammes d'erreurs



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.

Erreurs obtenues, suivant les différents modèles adoptés

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

Éléments moyens à lourds

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

Élément oxygène

Bilan global

Bilan global

- Incertitudes cumulées
- Récapitulatif « source d'incertitude / impact »
- Conclusion

Incertitudes cumulées

Bilan global

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

Dans le cas d'analyse avec témoins

Annulation des valeurs en Absolues

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

Avec témoins, la plupart des facteurs physiques & instrumentaux s'éliminent. Ne restent alors que les facteurs correctifs « ZAF »

Réduction

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

Addition

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

Impact des diverses sources d'incertitude

Bilan global

Source d'incertitude	Impact sur la fiabilité des analyses
Sélection de l'échantillon	Critique, mais peut être optimisée afin de réduire les risques d'erreur
Préparation de l'échantillon	Critique, mais peut être optimisée afin de réduire les risques d'erreur
Energie du faisceau	Généralement faible si l'énergie est sélectionnée de manière adéquate
Inclinaison de l'échantillon	Modérée. Dépendante des éléments à doser (affecte surtout les raies de faible énergie)
Courant échantillon	Important si pas correctement stabilisé
Distance de travail et angle d'émergence	Modérée. Dépendante des éléments à doser (affecte surtout les raies de faible énergie)
Reproductibilité de positionnement des spectromètres	Faible sur les instruments récents
Electronique de comptage	Faible si correctement ajustée
Statistique de comptage	Ajustable par choix d'un temps de comptage adéquat
Choix des raies	Important. Les quantifications sur raies L et M sont en général moins précises que sur raies K
Interférences de raies	Fort, mais peut habituellement être contrôlé en WDS
Forme des raies	Dépendant de la nature des raies, de l'environnement chimique de l'élément considéré et du type de monochromateur utilisé. Impact très fort pour les éléments légers ($Z < 17$)
Analyse avec ou sans témoins (EDS)	Fort. Les analyses avec témoins sont plus fiables et permettent de vérifier les bouclages ; ce que les analyses sans témoins n'autorisent pas
Soustraction du fond continu	Son importance croît à mesure que la concentration à mesurer baisse
Modèle de quantification	Faible pour les systèmes présentant de faibles effets d'absorption ($Z > 11$)
Coefficient d'absorption massiques	Peut être très important pour les éléments légers et pour les raies L des éléments de transition

Conclusion

- Les sources d'incertitude en microanalyse X sont nombreuses et de tout ordre.
- Les évaluer de manière réaliste est une tâche ardue, mais essentielle à ceux qui exploiteront les résultats quantitatifs produits.
- Néanmoins, lorsque les conditions adéquates sont réunies, une précision relative de l'ordre de 1 à 2 % est habituellement atteignable pour les éléments majeurs moyens dans les échantillons massifs. Une meilleure précision requiert des témoins proches des teneurs à mesurer.
- Le dosage des éléments légers est possible moyennant un « luxe » de précautions. La précision des dosages est sensiblement moindre ; très fortement dépendante de l'échantillon, des conditions expérimentales choisies et des témoins utilisés.
- L'analyse de couches minces autorise une précision sensiblement identique à celle obtenue sur échantillons massifs dès lors que les systèmes ne sont pas trop complexes (pas d'élément(s) commun(s) aux couches, pas trop de couches superposées).
- La justesse des dosages effectués implique, soit un bouclage proche de 100 %, soit une composition atomique stœchiométrique (lorsqu'applicable !). Il n'est pas inutile de rappeler que ceci est une condition nécessaire, mais non suffisante...