

Microanalyse X quantitative

2^{ème} partie : Les procédures de quantification

*Jacky Ruste
(GN-MEBA)*

Dans la 1^{ère} partie on a étudié les différentes étapes du traitement des spectres :

1 – Choix des paramètres instrumentaux et acquisition

! ne pas oublier le traitement statistique des données...

2 – Identification des éléments et des raies d'émission

3 – Soustraction de l'émission de fond continu (rayonnement de freinage)

-modélisation

-application de filtres (« top-hat »)

4 – Recherche des interférences et « déconvolution »

! ne pas oublier la reconstruction des spectres pour s'assurer de n'avoir rien oublié

5 – calcul des « k-ratio » (« concentrations apparentes »)

$$k_A = \frac{I_A}{I_{(A)}}$$

→ *intégrale de pic mesurée sur l'échantillon*

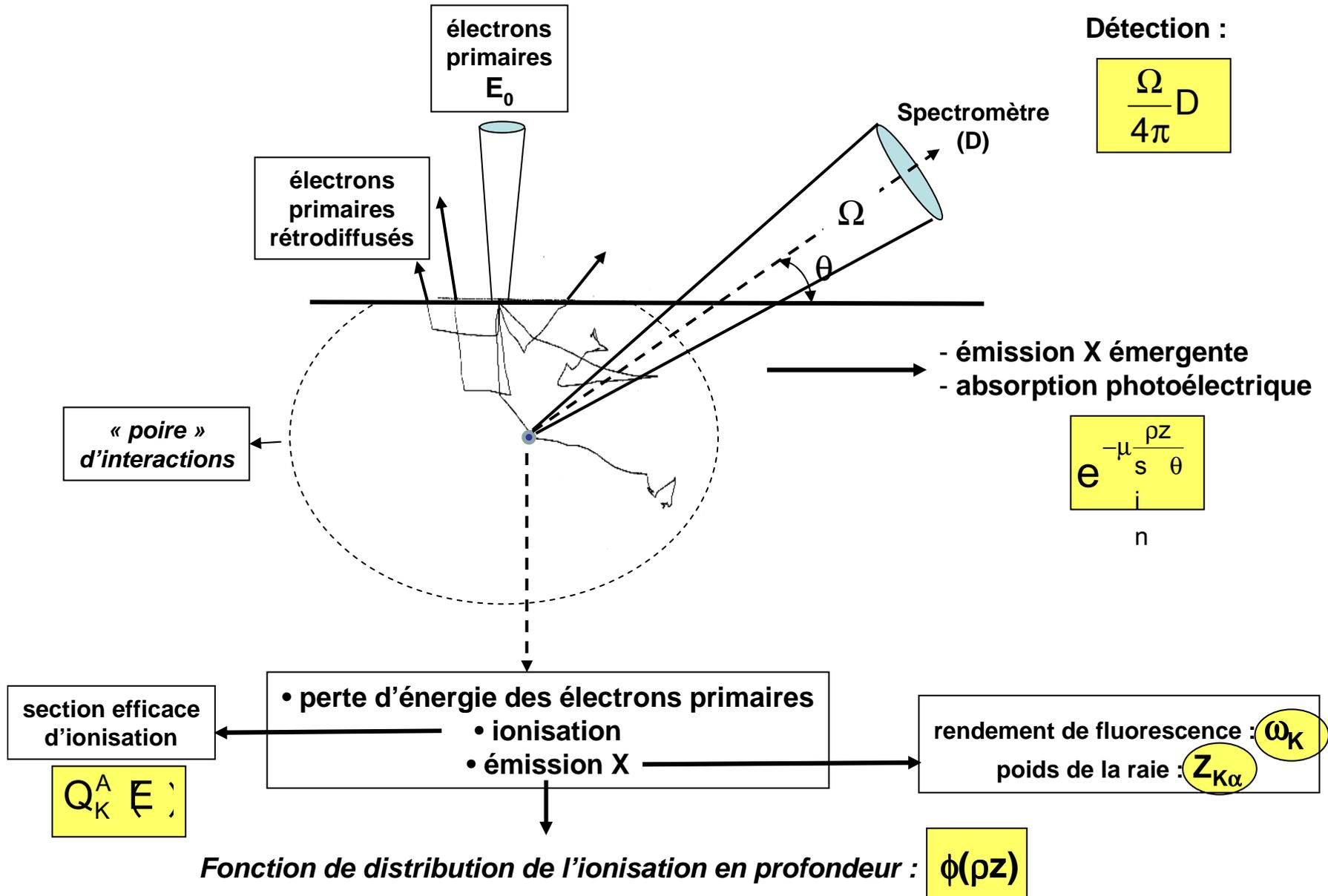
→ *intégrale de pic mesurée sur le témoin pur
(réel ou virtuel)*

6 – Application des « calculs de correction » afin d'obtenir les titres massiques réels de l'échantillon à partir des « k-ratio » :

$$k_A = C_A f(C_A, C_B \dots)$$

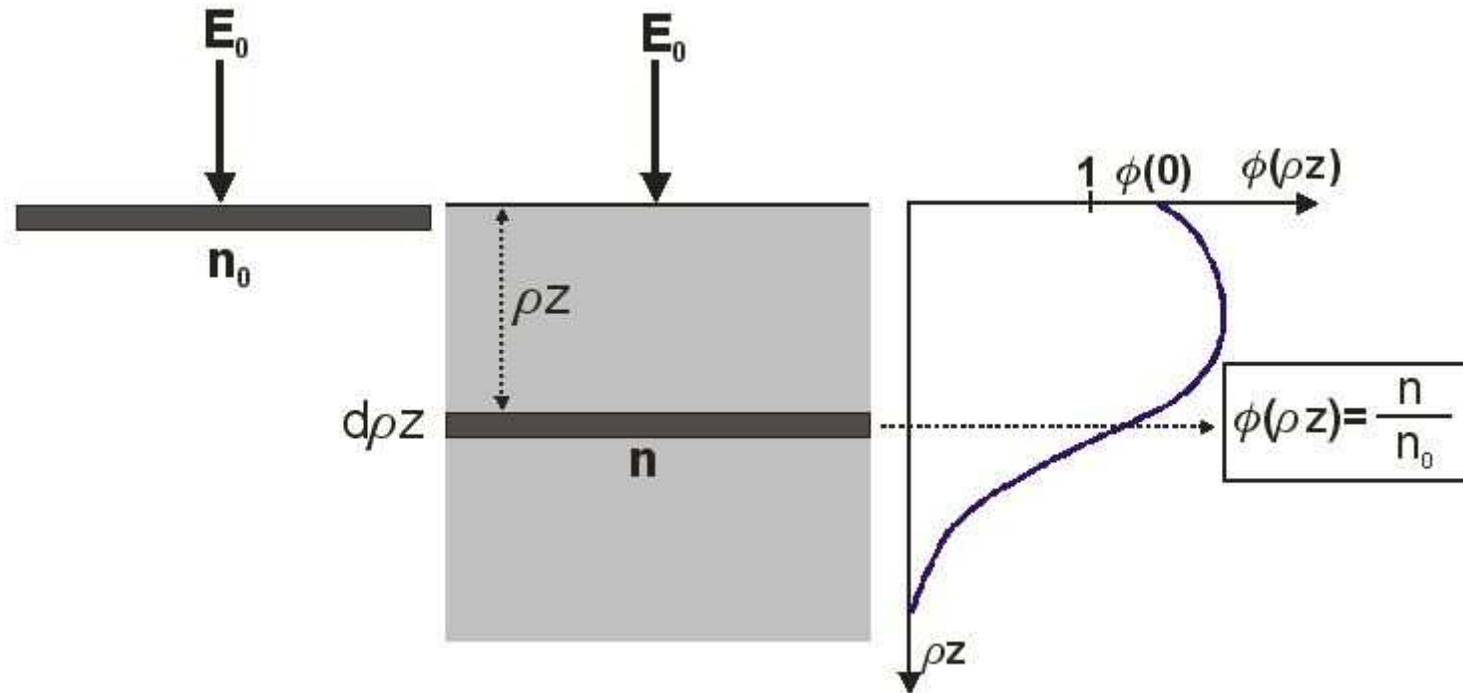
→ ZAF, XPP, PAP... ????

II - Rappels sur les interactions électron-matière



La fonction de distribution de l'ionisation en profondeur

Définie par Castaing dans sa thèse



La fonction $\phi(\rho z)$ est définie comme le rapport du nombre d'ionisations engendrées à la profondeur ρz au nombre d'ionisations engendrées dans une couche mince de même épaisseur isolée.

1 - Nombre d'ionisations engendrées à la profondeur ρz :

$$n = n_0 \varphi(\rho z)$$

avec : $n_0 = C_A \frac{N^0}{A} Q_K^A(E_0) d\rho z$ (N^0 : nombre d'Avogadro)

$$\rightarrow n = C_A \frac{N^0}{A} Q_K^A(E_0) \varphi(\rho z) d\rho z$$

2 - Nombre total d'ionisations engendrées dans la cible :

$$N = C_A \frac{N^0}{A} Q_K^A(E_0) \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d\rho z$$

ω_K émission radiative
1- ω_K émission électronique Auger

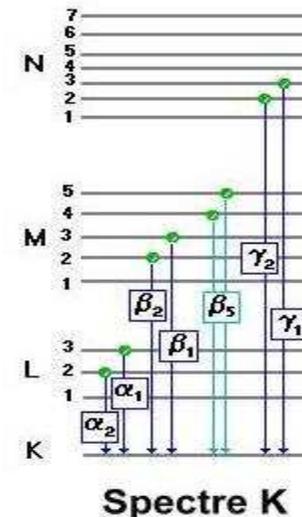
3 - Emission X engendrées dans la cible :

par exemple pour le rayonnement $K\alpha$

$$I_{K\alpha} = C_A \frac{N^0}{A} \omega_K Z_{K\alpha} Q_K^A(E_0) \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d\rho z$$

rendement de fluorescence

poids de la raie $K\alpha$



4 – Emission X émergente de la cible :

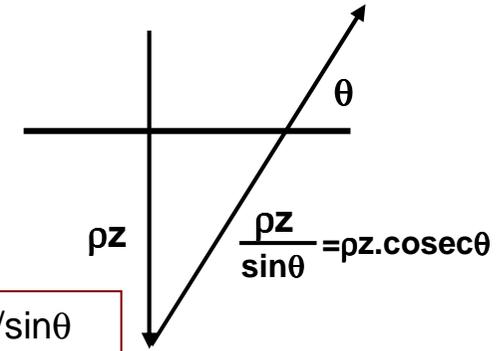
- a) dans la direction d'angle d'émergence θ
- b) dans l'angle solide Ω

$$I_{K\alpha}^{\theta} = C_A \frac{N^0}{A} \omega_K Z_{K\alpha} Q_K^A(E_0) \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) e^{-\mu \frac{\rho z}{\sin\theta}} d\rho z$$

effets d'absorption photoélectrique

$$\chi = \mu / \sin\theta$$

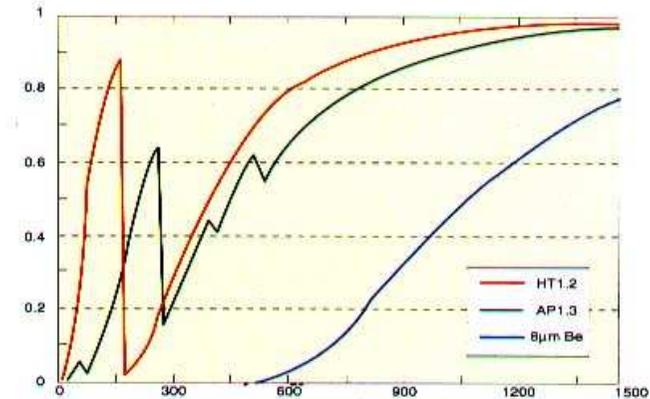
χ : facteur d'absorption



5 – Emission X détectée :

$$I_{K\alpha}^{\theta} = C_A \frac{N^0}{A} \omega_K Z_{K\alpha} Q_K^A(E_0) \frac{\Omega}{4\pi} D \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z$$

rendement du détecteur



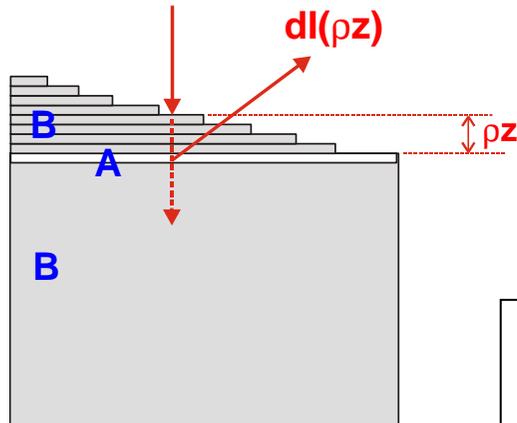
Rendement de détection dans le domaine des faibles énergies en fonction de la nature de la fenêtre

A cette expression, il conviendrait d'y ajouter le cas échéant l'apport supplémentaire d'ionisations dû aux phénomènes de fluorescence X induits par d'autres rayonnements X (caractéristiques et de fond continu) et, dans le cas des rayonnements L et M, les coefficients de Coster-Kronig, liés aux transitions intra-bandes non radiatives.

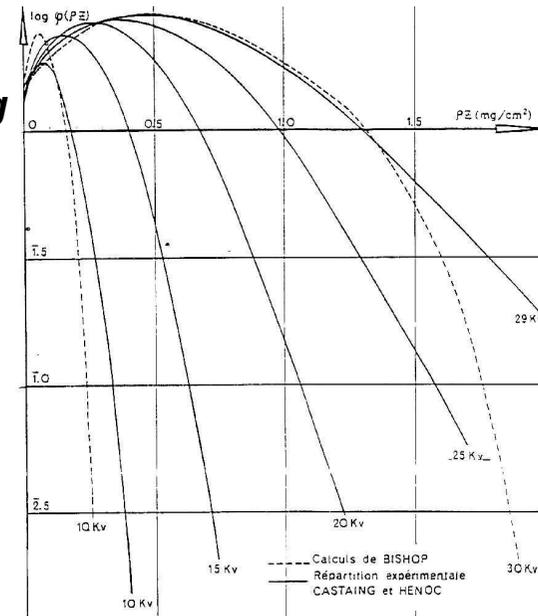
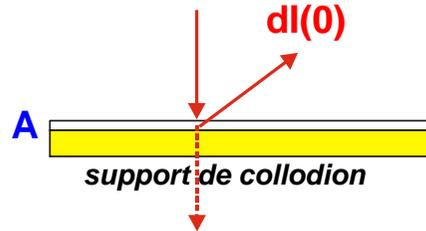
Mais comment connaître cette fonction PhiRoz ?

1 - Expérimentalement

méthode du « traceur » mise au point par Castaing



$$\varphi(\rho z) = \frac{dl(\rho z)}{dl(0)}$$

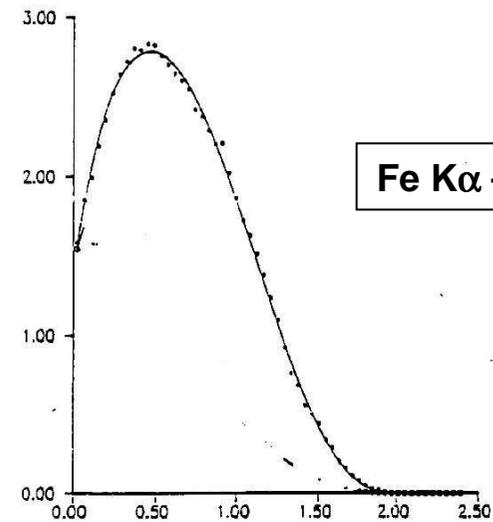


limitée à quelques cas pratiques

2 – Par simulation numérique

Méthode de Monte Carlo

Peu pratique pour un calcul en ligne



III – Les procédures de quantification

1 - Dans les temps héroïques : le ZAF... (1958 – 1980)

Tentative de modèle théorique analytique...

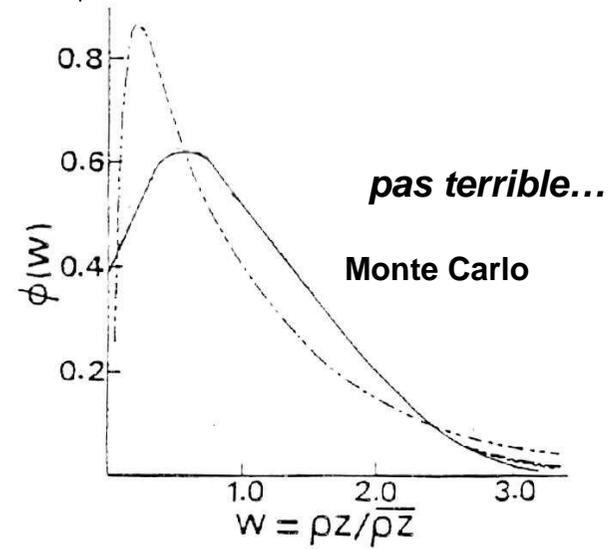
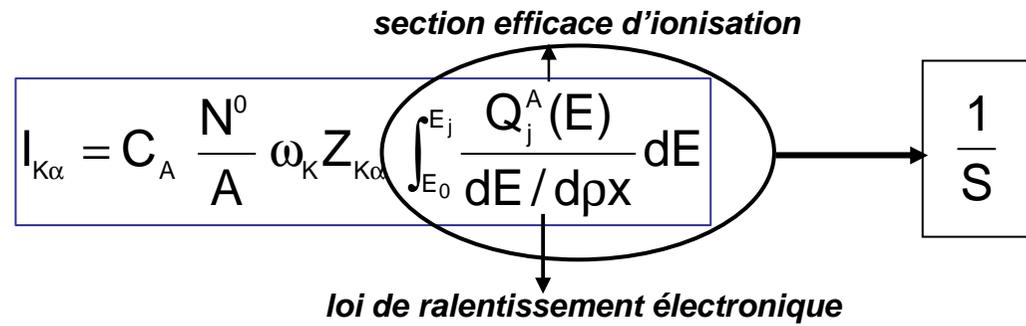
Modèle de Philibert (1960)

$$\phi(\rho z) = R_\infty \left[\exp(-\sigma \rho z) - \left(1 - \frac{\phi(0)}{R_\infty} \right) \exp\left(-\frac{1+h}{h} \sigma \rho z \right) \right]$$

Beaucoup trop d'approximations pour pouvoir l'utiliser explicitement dans la formule...

Solution astucieuse :

J. Philibert et R. Tixier montrent que l'on peut calculer théoriquement de façon rigoureuse l'émission X engendrée par une relation analytique ne faisant pas intervenir cette fonction et qui peut aisément calculée à partir de lois physiques connues :



Dans cette relation, seuls interviennent les effets « de matrice » ou de « numéro atomique Z »

Philibert a introduit la fonction $f(\chi)$ définie ainsi :

$$f(\chi) = \frac{\int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d\rho z}{\int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d\rho z}$$

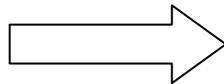
↗ **émission X émergente**
 ↘ **émission X engendrée**

Cette fonction ne représente alors que les effets d'absorption.

A partir du modèle de Philibert de $\varphi(\rho z)$, on obtient pour $f(\chi)$:

$$f(\chi) = \frac{1 + \frac{\varphi(0)}{4 + \varphi(0)} \frac{\chi}{\sigma}}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right)}$$

**en pratique
version simplifiée**



$$f(\chi) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right)} \quad \chi < 5000$$

Les effets des approximations du modèle sont réduits et peu importants à condition que les effets d'absorption soient de faibles importances...

En résumé :

En complétant par une correction de fluorescence, l'émission X émergente est égale au produit de 3 termes :

Correction Z (« de numéro atomique »)

Correction F (« de fluorescence »)

$$I_A^\theta = C_A \frac{N^0}{A} \omega_K Z_{K\alpha} \frac{R}{S} f(\chi) (1 + I_F) \frac{\Omega}{4\pi} D$$

Correction A (« d'absorption »)

où R est le facteur de rétrodiffusion (perte d'ionisations due aux électrons rétrodiffusés)

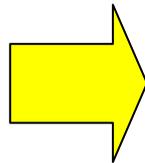
Limitations de la méthode ZAF :

- inefficace pour les fortes absorption photoélectrique ($\chi < 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$)

→ ZAF modifié (pas utilisé par les constructeurs)

- peu précise pour une utilisation non classique ($E < 5 \text{ kV} \dots$)

- ne permet pas l'analyse d'échantillons stratifiés



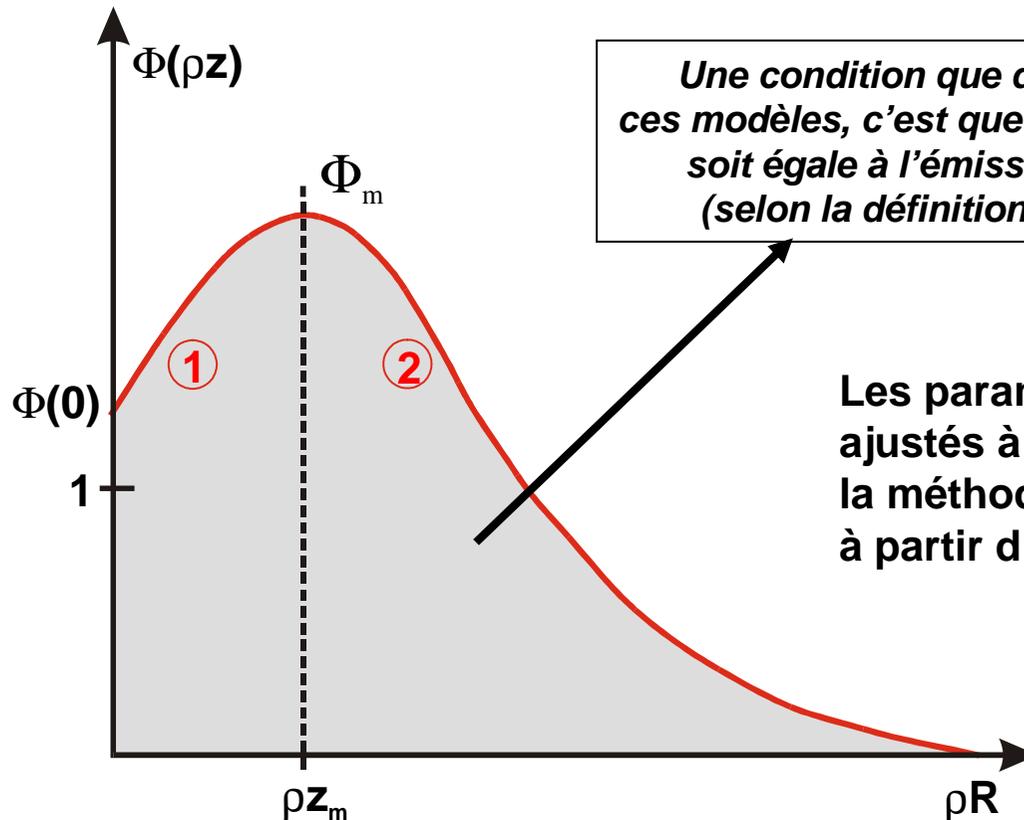
méthodes « phiroz »

2 – Et maintenant... les Phiroz (1980 →)

But : obtenir une formulation précise de $\phi(\rho z)$

Moyen :

décrire la variation de cette fonction par une combinaison de fonctions mathématiques, sans bases physique mais avec des paramètres physiques ajustables...



Une condition que doivent respecter ces modèles, c'est que l'aire sous la courbe soit égale à l'émission X engendrée (selon la définition de R. Castaing)

Les paramètres, $\phi(0)$, ϕ_m , ρz_m , ρR ... sont ajustés à partir de données obtenues par la méthode du traceur, par Monte Carlo et à partir d'une base importante d'analyses...

1 - Le modèle PAP (JL. Pouchou, 1984)

Constitué de 2 branches paraboliques, il utilise comme paramètres la profondeur totale d'émission ρ_R 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 » :

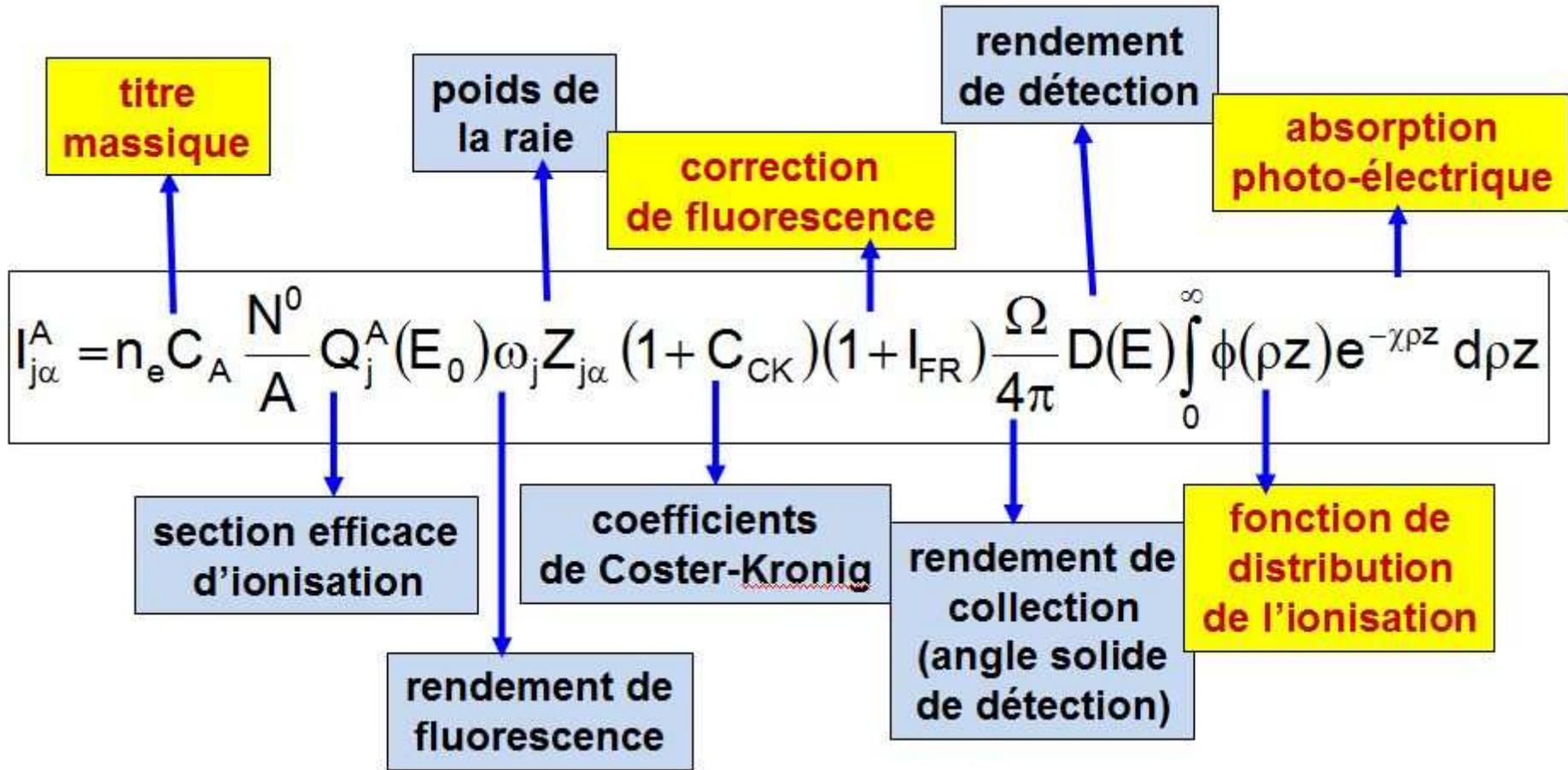
- échantillons stratifiés
- faible tension d'accélération
- rayonnements X de faible énergie
 - éléments très légers ($Z < 10$)
 - spectre L des éléments de transition...

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

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 ») :

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

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

IV -Choix des témoins

Le choix des témoins de référence est important et dépend :

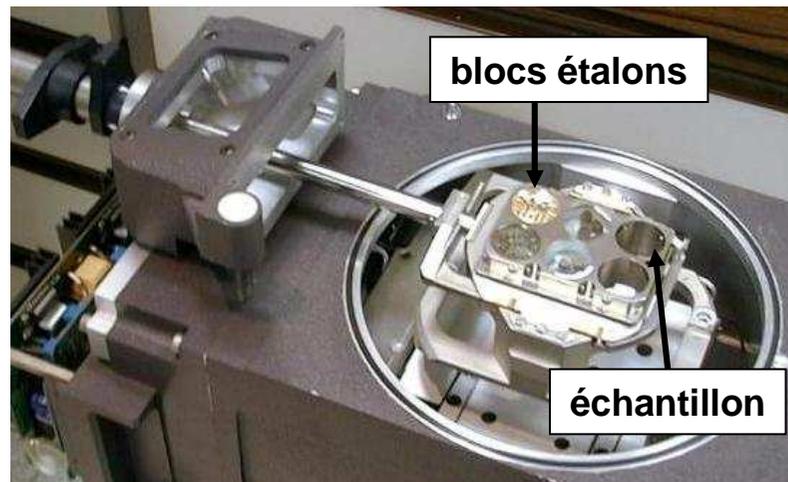
- *de son instrument (Microsonde ou MEB...)*
- *de la précision recherchée*

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...**

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....

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

- 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 ?

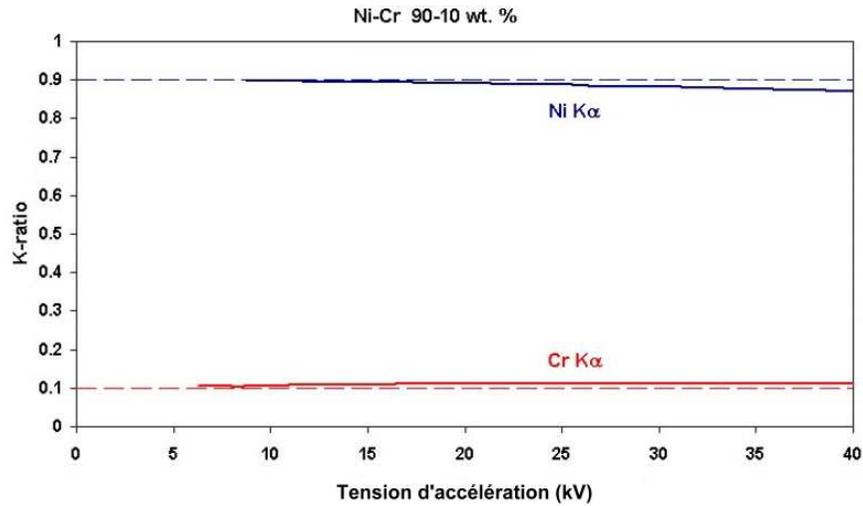
Très variable selon la nature des éléments qui composent l'échantillon (éléments légers ou lourds), les conditions opératoires (tension d'accélération, etc.) et la précision des grandeurs physiques utilisées !

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.



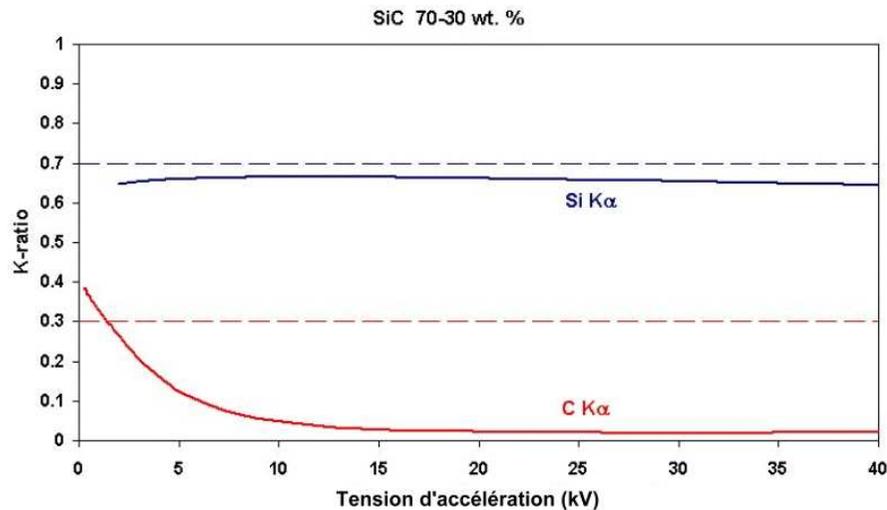
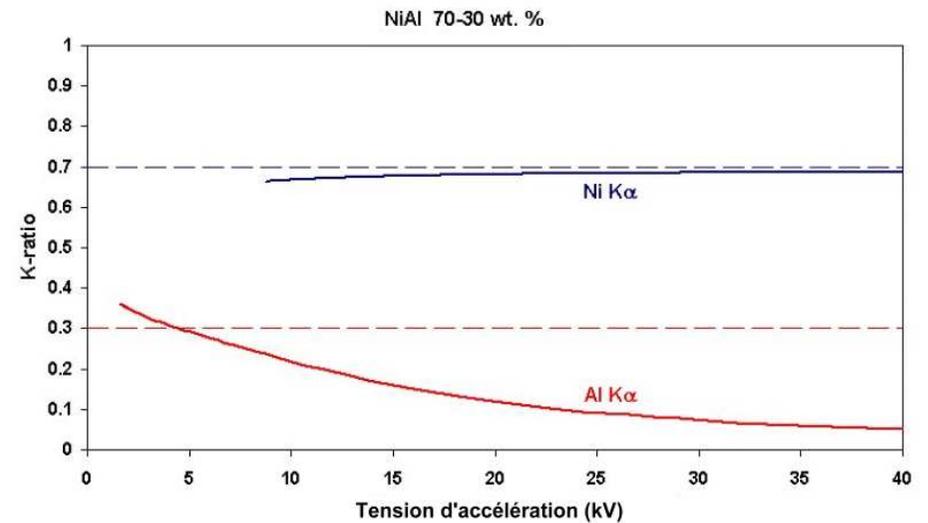
3 exemples de niveau de correction

2 – Ni-Al (70-30%)

Ni : peu de correction
Al : forte absorption

1 – Ni-Cr (90-10%)

très peu de correction :
 - *Ni : absorption*
 - *Cr : fluorescence*



3 – Si-C (70 – 30%)

Si : légère absorption
C : très forte absorption

V - 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 :

$$k_A = C_A f(C_A, C_B, C_C, \dots, C_A^t)$$

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 :

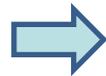
$$k_A^0 = C_A^0 f(C_A^0, C_B^0, \dots), k_B^0 = \dots, k_C^0 = \dots$$

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

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

$$\begin{aligned} |k_A - k_A^0| &\leq \varepsilon? \\ |k_B - k_B^0| &\leq \varepsilon? \\ &\dots u \end{aligned}$$

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

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

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 !

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.