

# Les techniques expérimentales

## I - Introduction

## **PLAN DU COURS**

**1 – Introduction, quelques rappels utiles...**

**2 – Interactions rayonnement - matière (électrons, photons...)**

**3 – Les techniques d'observation**

- microscopie optique
- microscopie électronique à balayage
- microscopies à champ proche

**4 – Les techniques d'analyse**

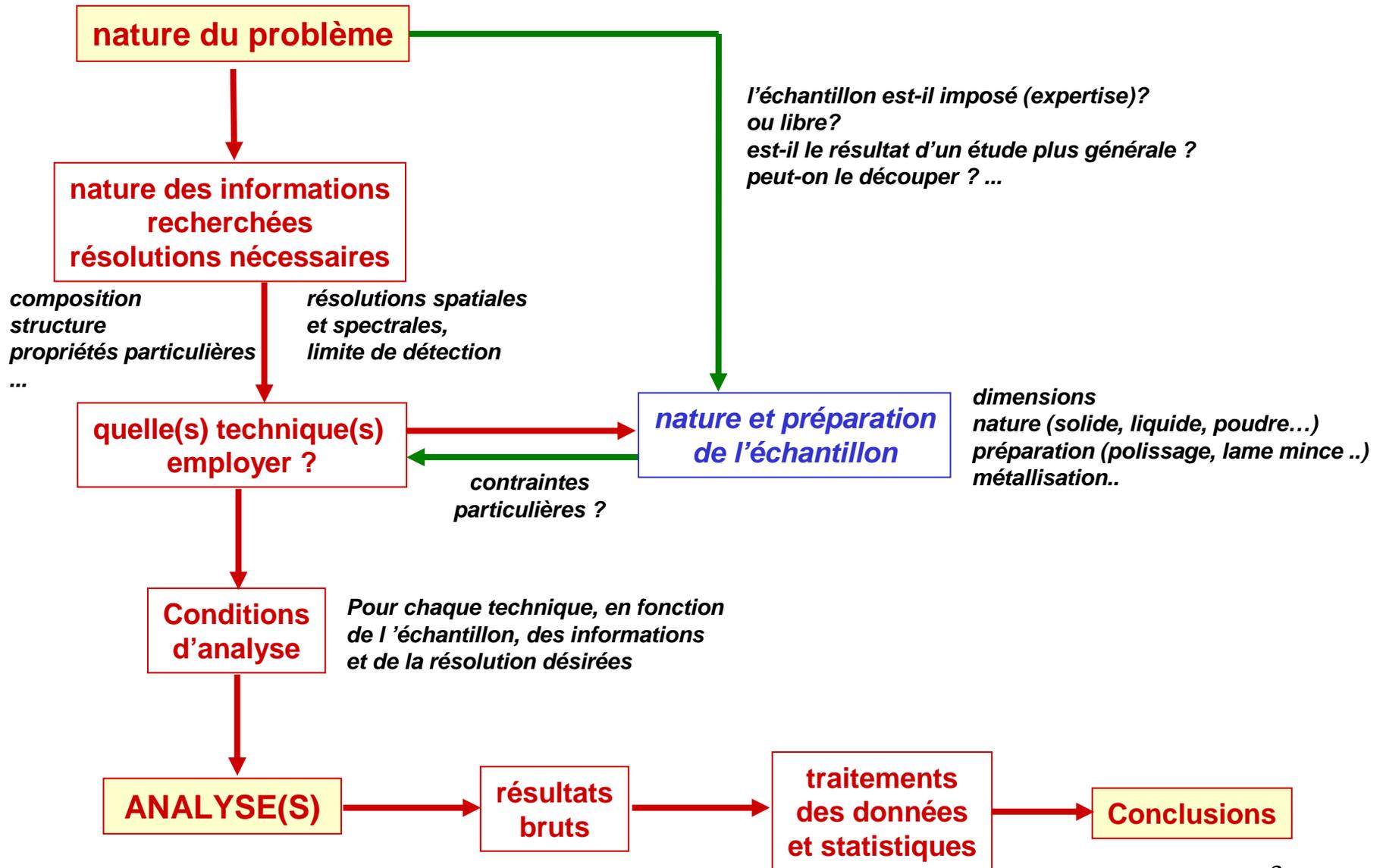
- analyses chimiques par voie physique
- microanalyse X par sonde électronique
- quelques techniques diverses

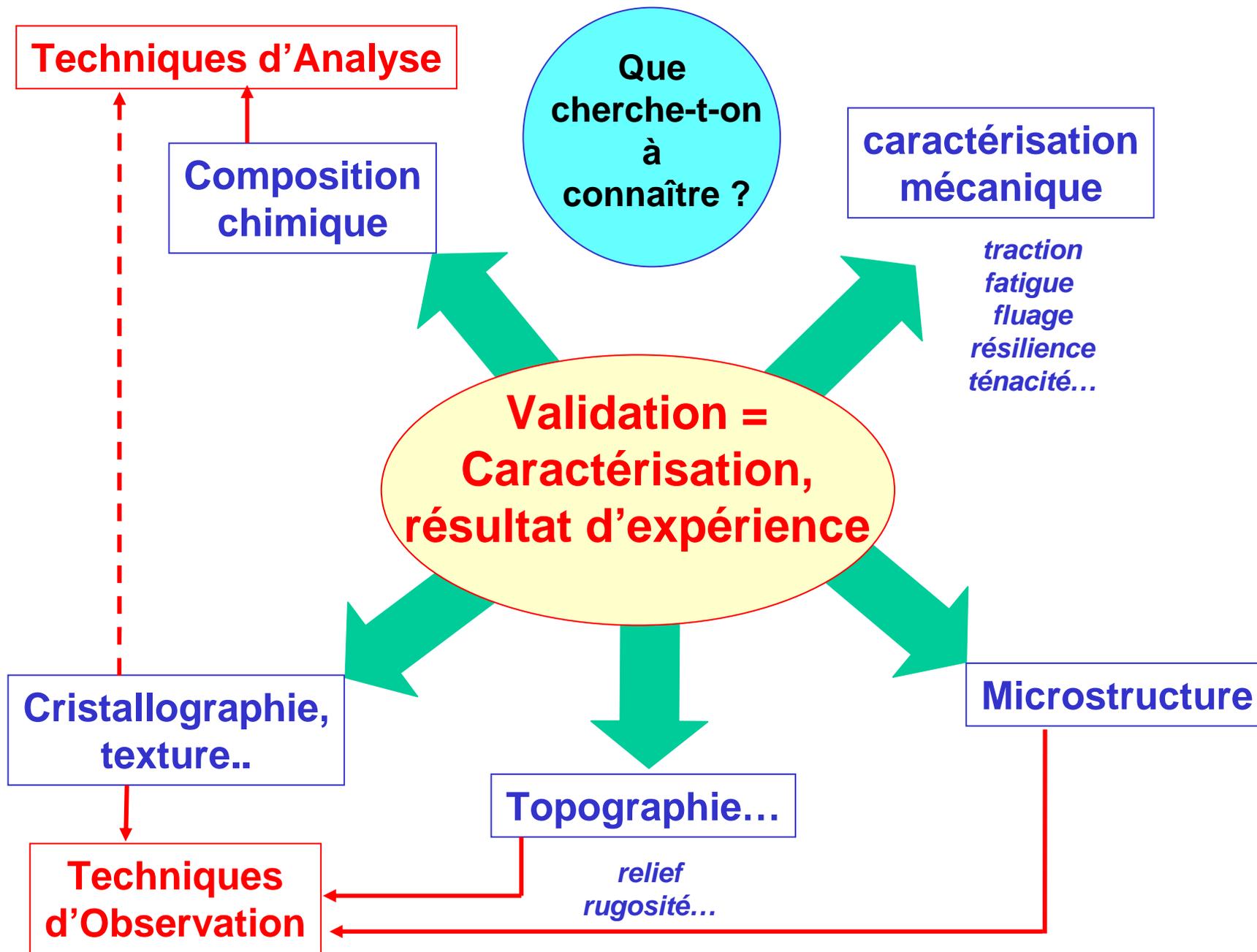
**5 – Les techniques d'analyse de surface**

- spectrométrie Auger
- spectrométrie XPS (ESCA)
- la spectrométrie d'émission ionique secondaire (SIMS)

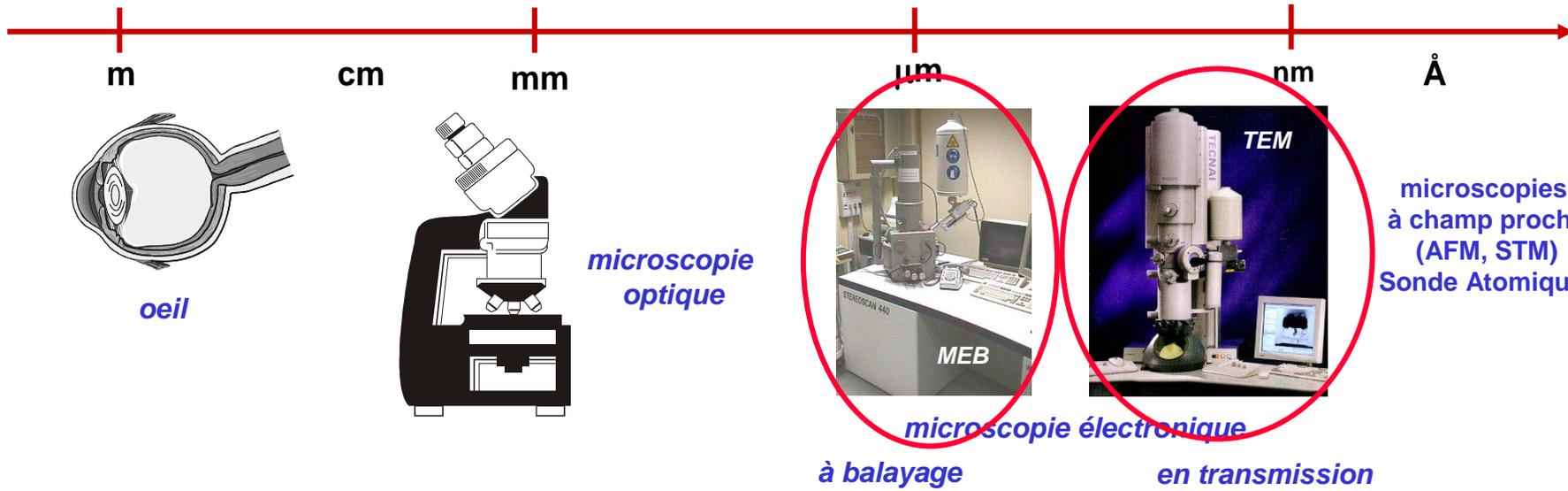
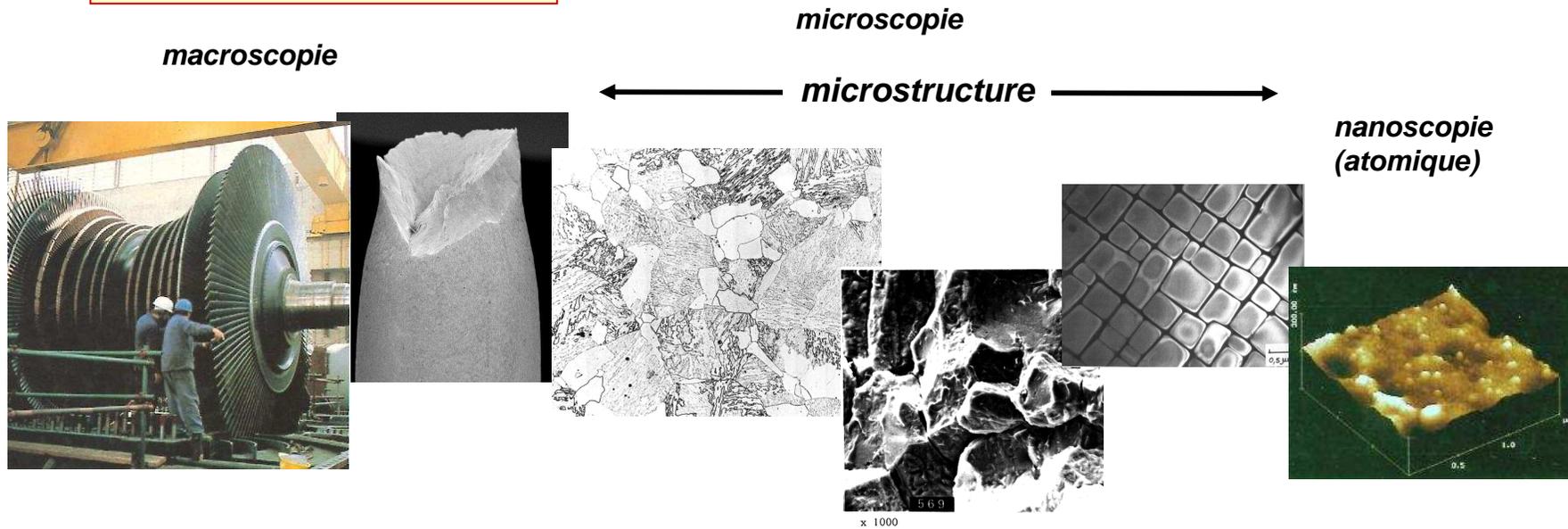
**6 – La microscopie électronique en transmission (TEM-STEM)**

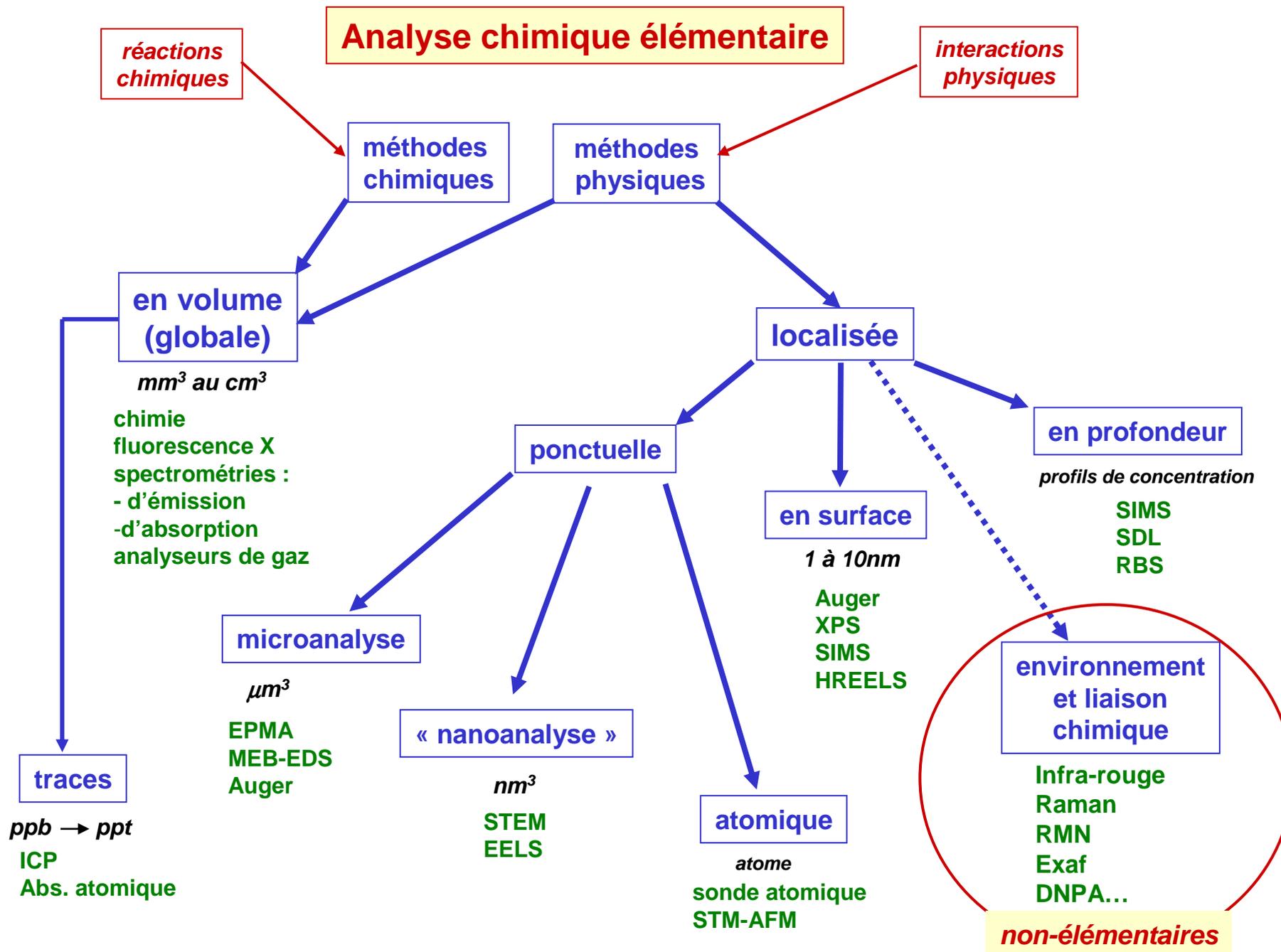
# La démarche analytique





# Les différentes échelles





## L'analyse chimique

*On analyse l'échantillon M et on dose l'élément A*

On prélève un échantillon pour l'analyse :

- *cet échantillon est-il bien représentatif ? (« échantillonnage »)*
- *cet échantillon est-il homogène (en cas d'analyses locales )*

—————→ - **prélever plusieurs échantillons**  
- **effectuer plusieurs analyses sur le même échantillon**

—————→ **traitements statistiques des résultats**

### Questions :

- *présence de l'élément A ?* —————→ *analyse qualitative*
- *si oui, en quelle quantité ?* —————→ *analyse quantitative*
- *éventuellement, sous quelle forme chimique ?*

## Que mesure-t-on ?

A (contenu) : moles, grammes,  $\text{cm}^3$ , atomes...

M (contenant) :  $\text{cm}^3$ , litres, grammes, atomes...

chimie en solution : moles/litre, grammes/litre

gaz dans les métaux :  $\text{cm}^3/100\text{grammes}$

semi-conducteurs : atomes/ $\text{cm}^3$

analyse de surface : fraction de monocouche (une monocouche =  $10^{15}$  atomes/ $\text{cm}^2$ )

## concentration ou titre ?

concentration : quantité par unité de volume

titre : rapport sans dimension

titre massique :  $m_A/\Sigma m_i$

titre atomique :  $n_A/\Sigma n_i$

préfixe :

% ( $10^{-2}$ )

ppm ( $10^{-6}$ )

ppb ( $10^{-9}$ )

ppt ( $10^{-12}$ )

( $\mu\text{g/g}$ )

( $\text{ng/g}$ )

( $\text{pg/g}$ )

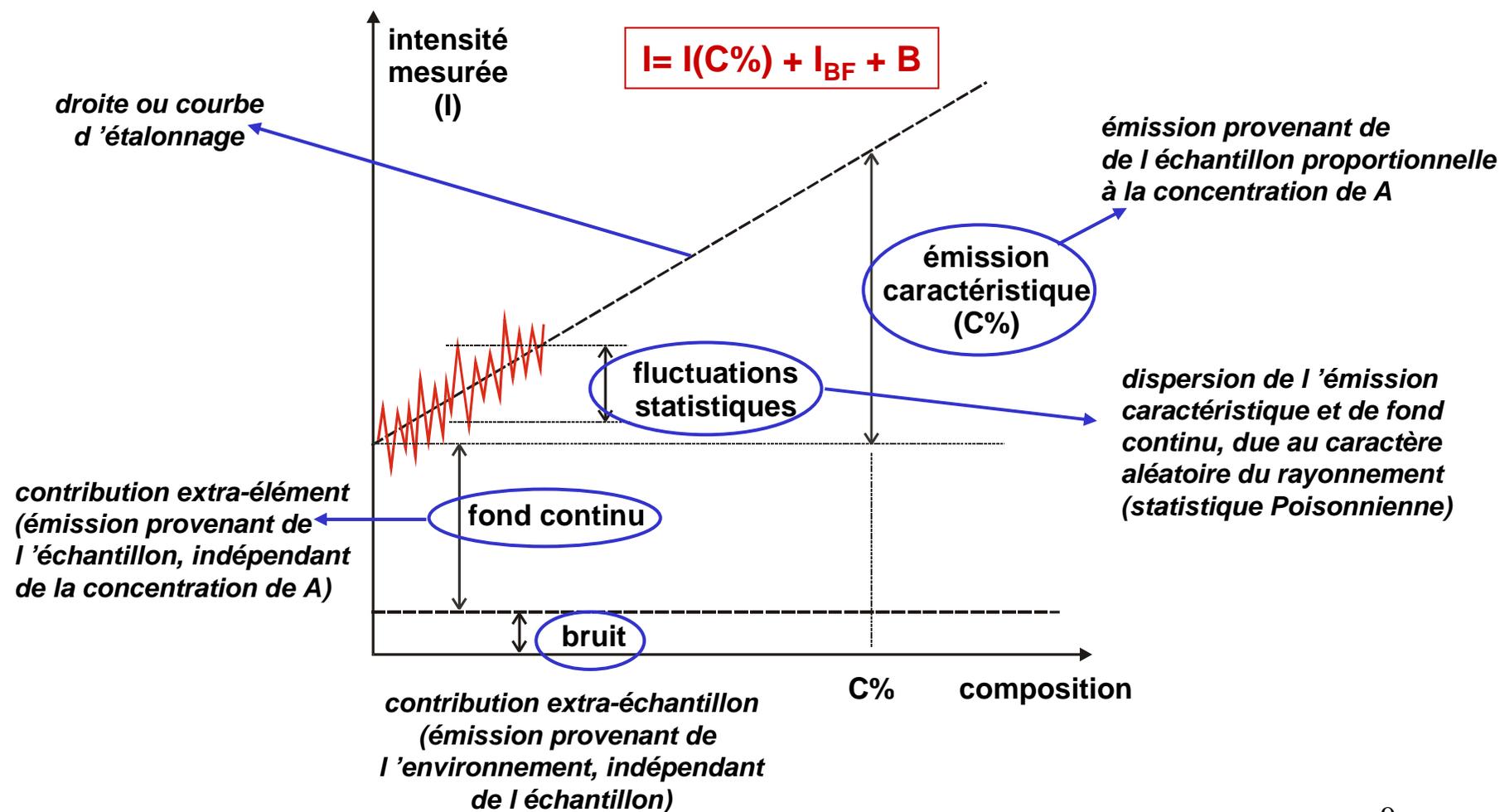
↑  
millième  
( $10^{-3}$ )

↓  
3ms dans la vie d'un centenaire  
40  $\mu\text{m}$  sur la circonférence de la Terre...

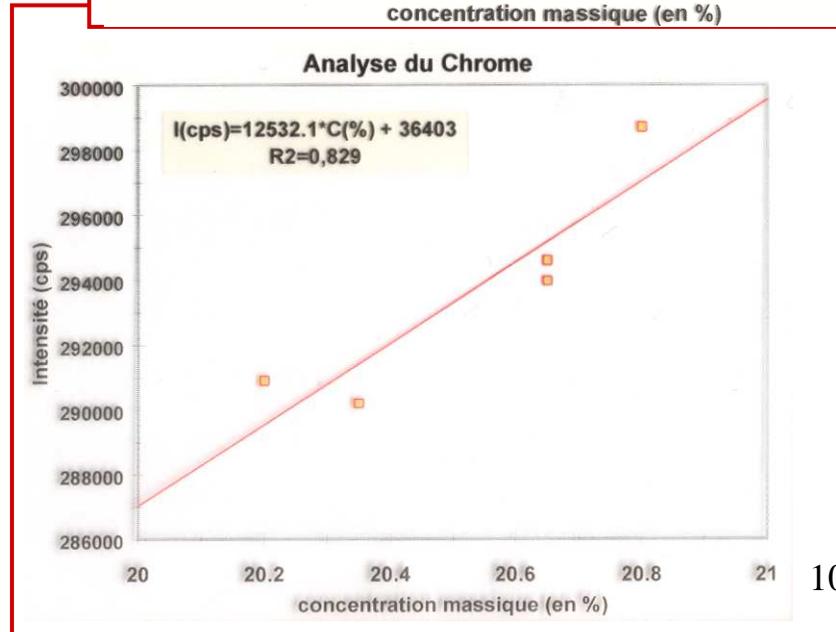
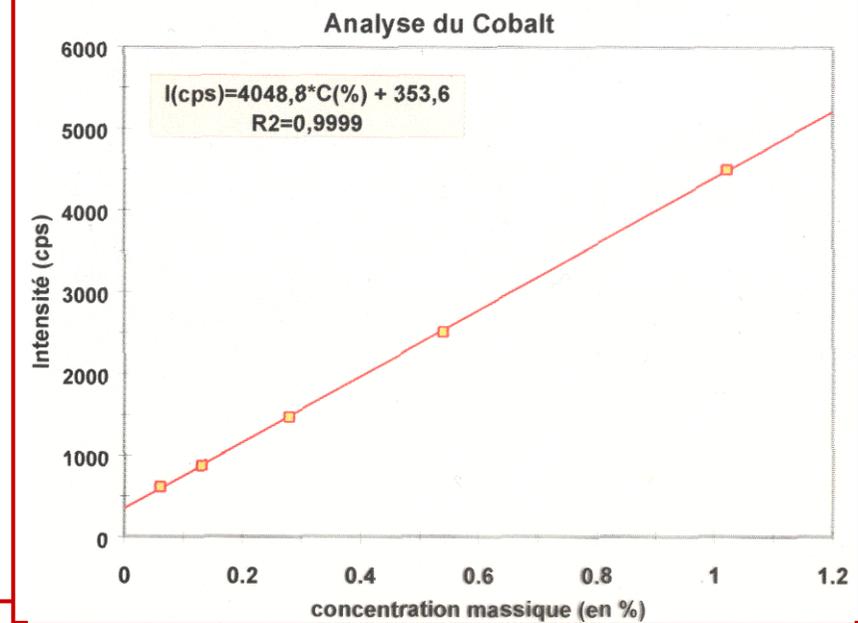
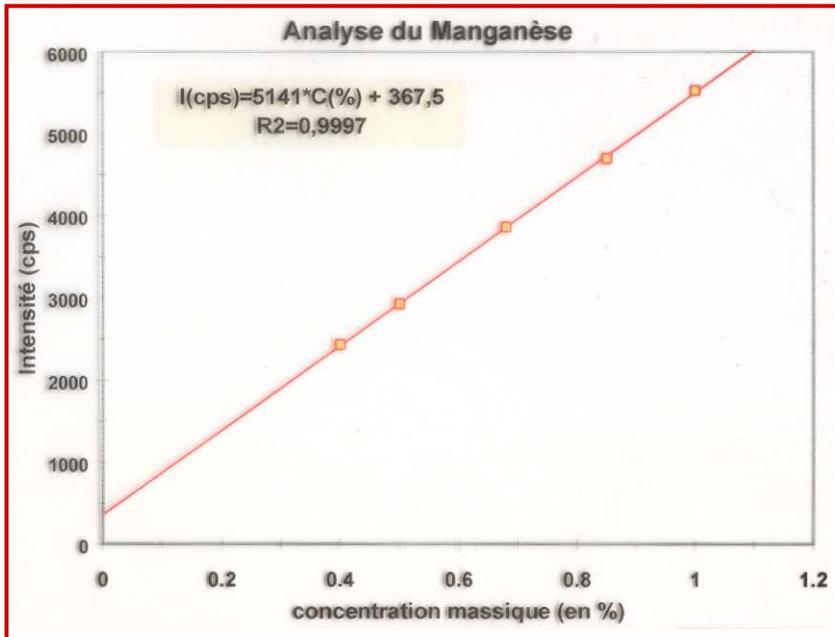
## Méthodes analytiques :

relation entre la concentration de l'élément A et un signal mesuré

→ *courbe d'étalonnage (mesurée ou calculée)*



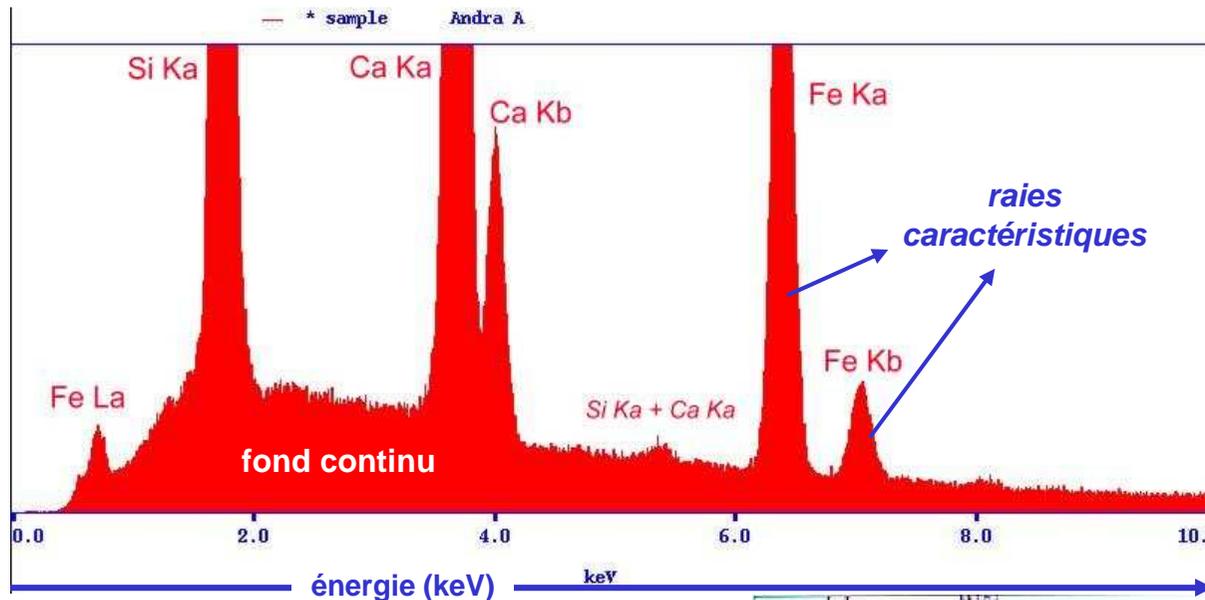
**Exemple de droites d'étalonnage – Spectrométrie de fluorescence X  
Analyse des alliages « 800 » (32%Ni – 20%Cr – 16%Fe)**



Rep	Mn	Cr	Co	Ni
E3923	1,00	20,65	0,06	32,0
E3924	0,85	20,65	0,13	32,3
E3925	0,68	20,80	0,28	32,2
E3926	0,50	20,20	0,54	32,0
E3927	0,40	20,35	1,02	32,1

**Composition des alliages utilisés pour l'étalonnage**

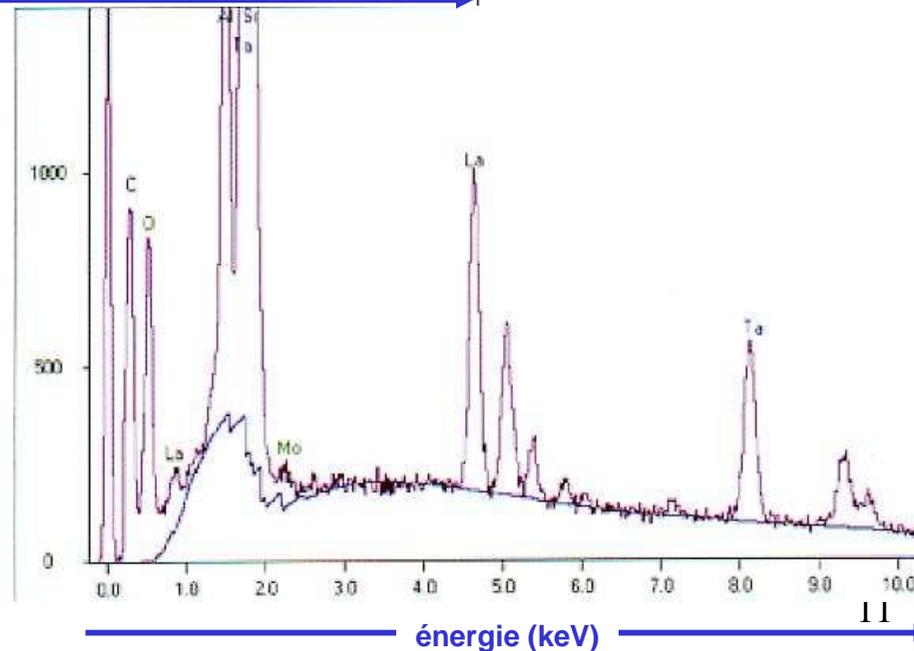
**Exemple : le fond continu en émission X (rayonnement de freinage ou « Bremsstrahlung »)**



**Spectre de l'andradite  
(SiO<sub>2</sub>-FeO-CaO)**

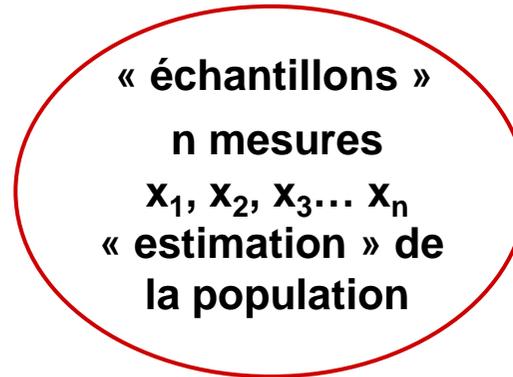
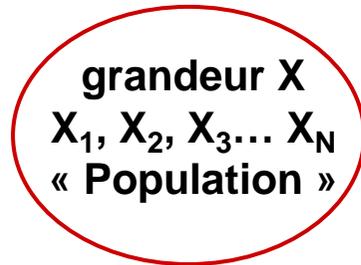
**autre exemple :**  
*avec détermination du fond  
continu par calcul et ajustement*

**Spectres obtenus par microanalyse X  
par sonde électronique en spectrométrie  
par sélection d'énergie**



# Rappels de quelques notions élémentaires de calculs statistiques

*définitions...*



$\tilde{X}$   
estimation de la valeur de X

*moyenne :  $\tilde{X}$*   
*dispersion naturelle :*  
*variance  $v^2$*   
*écart-type  $\sigma$*

$$\sigma = \sqrt{v^2}$$

*moyenne :  $\bar{x}$*   
*dispersion :*  
*variance  $s^2$*   
*écart-type  $s$*

$$s = \sqrt{s^2}$$

**grandeurs « vraies »**  
**généralement inaccessibles**  
**à l'expérience**

**intervalle de confiance**  
**(seuil de probabilité  $\alpha$ ):**

$$\tilde{X} - t.s \leq X \leq \tilde{X} + t.s$$

*la valeur vraie de X a une probabilité  $\alpha$*   
*de se situer entre les 2 bornes*

<i>si <math>n &gt; 100</math></i>	
$\alpha=68\%$	$t=1$
$\alpha=95\%$	$t=2$
$\alpha=99\%$	$t=2,5$
$\alpha=99,7\%$	$t=3$

règle de la variance :

$$Y = X - Z$$

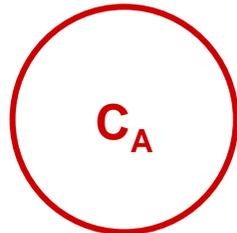
variance de X :  $S_X^2$

variance de Z :  $S_Z^2$



variance de Y :  $S_Y^2 = S_X^2 + S_Z^2$

Application au cas de la mesure d'analyse chimique



n comptages

$N_1, N_2, N_3 \dots N_n$   
« échantillon »

comptage :

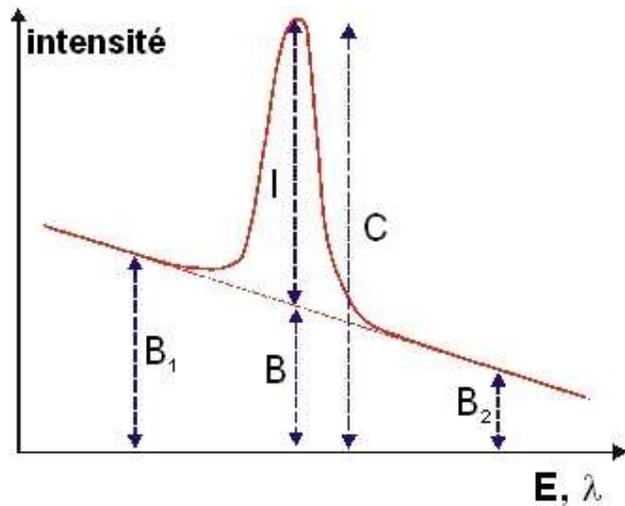
*mesurer pendant un temps  $\theta$   
l'intensité émise par  
l'échantillon*

- nombre de photons X
- nombre d'électrons
- nombre d'ions ...

**composition chimique**  
**(« population »**  
*inconnue et  
inaccessible directement*

*valeur localement  
sans dispersion*

*Les émissions X, électroniques, ionique  
radioactive ... sont aléatoires et donc  
chaque comptage est différent*



**généralement l'émission « utile » (liée à la teneur) se déduit de la mesure brute en soustrayant une émission de fond continu :**

$$I = C - B$$

**généralement, B est mesuré de part et d'autre du signal caractéristique :**

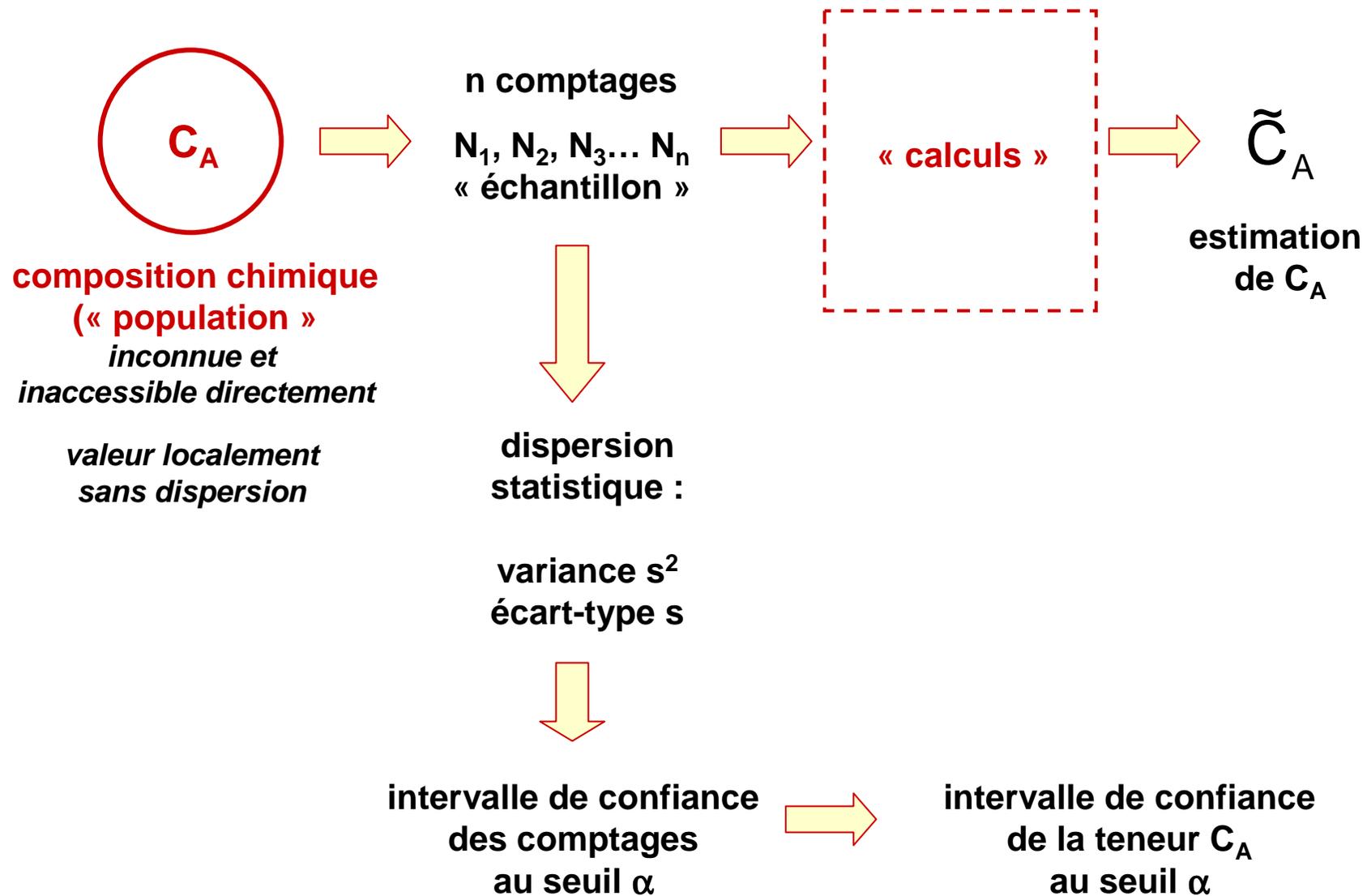
$$B = \frac{B_1 + B_2}{2}$$

**les temps de comptages de signal brut et du fond continu ne sont généralement pas identiques et donc le calcul du signal utile se fait au niveau des intensités et non des comptages purs :**

$$C = N_C / \theta_C$$

*en cps/sec*

$$B = N_B / \theta_B$$



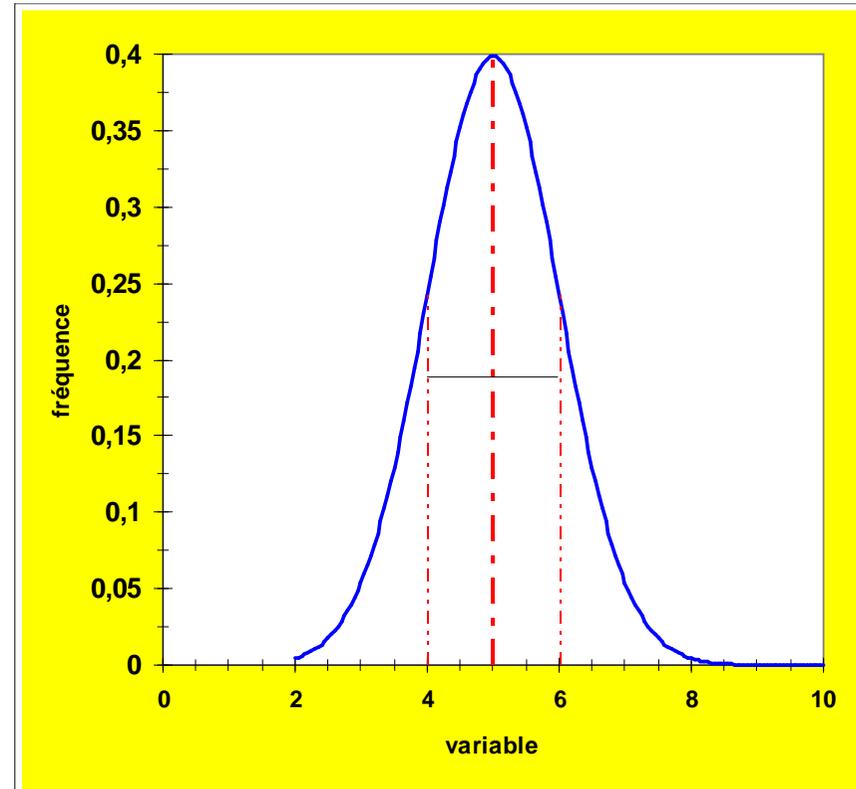
## Les lois statistiques

### 1) - la loi normale (ou de Gauss-Laplace) :

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

$\sigma$  : écart-type

- $\pm 0,674 \sigma$  : probabilité de 50% (erreur probable)
- $\pm \sigma$  : probabilité de 68,2%
- $\pm 1,64 \sigma$  : probabilité de 90% (erreur fiable)
- $\pm 1,96 \sigma$  : probabilité de 95%
- $\pm 2 \sigma$  : probabilité de 95,4%
- $\pm 3 \sigma$  : probabilité de 99,73%
- $\pm 4 \sigma$  : probabilité de 99,994%



***on utilisera la loi normale si le nombre de comptage est supérieur à 10***

**a) les indicateurs de la tendance centrale :**

la moyenne arithmétique

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

**b) les indicateurs de la dispersion :**

la variance :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

l'écart-type

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

***Si le nombre de comptage est inférieur à 10, on utilisera la statistique de Poisson***

## 2) - La statistique de Poisson

concerne une distribution aléatoire d'évènements localisés :

- succession d'éclairs lors d'un orage
- désintégration d'atomes radioactifs
- émission de rayons X, d'électrons secondaires etc...

*le nombre d'évènements ne pouvant qu'être entier ou nul..*

**définition :**

la probabilité d'obtenir une valeur  $x$  est donnée par :

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

où  $\mu$  est la valeur moyenne

***$\mu$  est également la variance !***

$$P(0) = e^{-\mu} \quad P(1) = \mu e^{-\mu} \quad P(2) = \frac{\mu^2 e^{-\mu}}{2} \quad P(3) = \frac{\mu^3 e^{-\mu}}{6} \quad P(4) = \frac{\mu^4 e^{-\mu}}{24} \dots$$

exemple : si durant un temps donné, la moyenne des évènements observés est de  $\mu=1,4$

*la probabilité pour qu'il n'y ait aucun évènement est :  $P(0) = 25\%$*

*... un évènement :  $P(1) = 34\%$*

*... 2 évènements :  $P(2) = 24\%$*

*... 3 évènements :  $P(3) = 11\%$*

*... 4 évènements :  $P(4) = 4\%$*

**Pour x supérieur à 100, l'intervalle de confiance est :**

$$x - 1,96\sqrt{x} \leq \bar{x} \leq x + 1,96\sqrt{x} \quad \text{au seuil de confiance de 95\%}$$

$$x - 2,58\sqrt{x} \leq \bar{x} \leq x + 2,58\sqrt{x} \quad \text{au seuil de confiance de 99\%}$$

**lorsque x est très grand, la loi de Poisson tend vers une distribution normale de moyenne  $\mu$  et d'écart-type  $\sqrt{\mu}$**

**La statistique de Poisson prend tout son intérêt lorsque l'on a effectué un seul comptage !**

**Si N est le nombre total de « coups » (ou impulsions),**  
- la variance sera égale à N  
- l'écart-type sera donc  $\sqrt{N}$

**Application aux taux de comptage :**

Soit  $N$  le nombre de photons  $X$  (ou d'électrons, ou de particules  $\alpha, \beta, \gamma...$ ) mesurées pendant le temps  $\theta$  :

la taux de comptage brut est de :

$$I_{\text{cps/sec}} = \frac{N}{\theta}$$

la variance de  $I$  peut être estimée à :

$$s^2 = \frac{N}{\theta^2} = \frac{I}{\theta}$$

l'intervalle de confiance (au seuil de 95%) de  $I$  est alors :

$$I - 1,96\sqrt{\frac{I}{\theta}} \leq \bar{I} \leq I + 1,96\sqrt{\frac{I}{\theta}}$$

En général, il faut faire une correction de fond continu :  $I = C - B$

avec :  $C = \frac{N_C}{\theta_C}$  et  $B = \frac{N_B}{\theta_B}$

on peut estimer la variance par :

$$s^2 = \frac{C}{\theta_C} + \frac{B}{\theta_B}$$

d'où les intervalles de confiance :

$$\begin{aligned} I \pm 1,96s & \quad (95\%) \\ I \pm 2,58s & \quad (99\%) \end{aligned}$$

la variance sera optimale si :

$$\frac{\theta_C}{\theta_B} = \sqrt{\frac{C}{B}} \quad 20$$

## Applications

1) Pendant 100 secondes on a mesuré 51287 cps, soit un taux de comptage de 512,9 cps/sec

la variance de la moyenne sera donc de :  $51287/(100*100) = 5,13$

l'intervalle de confiance de la moyenne sera donc :

$$512,9 \pm 4,44 \text{ (seuil de 95\%)} \\ 512,9 \pm 5,84 \text{ (seuil de 99\%)}$$

*! si on calcule l'incertitude à partir du comptage initial on retrouvera la même incertitude*

2) Il faut maintenant tenir compte de fond continu ;

celui-ci a été mesuré pendant 15 secondes et donne : 1256 cps

l'intensité nette est alors de :  $512,9 - 83,7 = 429,1$  cps/sec

la variance est alors de :  $5,13 + 5,58 = 10,71$  (elle a doublé)

l'intervalle de confiance de la moyenne nette sera donc :

$$429,1 \pm 6,41 \text{ (seuil de 95\%)} \\ 429,1 \pm 8,44 \text{ (seuil de 99\%)}$$

- !**
- 1) *L'incertitude due à la mesure du fond continu est nettement augmentée*
  - 2) *Si les temps de comptage pic et fond sont différents, il faut raisonner sur les valeurs moyennes et non sur les comptages bruts*

## Caractéristiques à prendre en compte..

### 1 – La limite de détection

*La plus petite quantité de matière détectable*

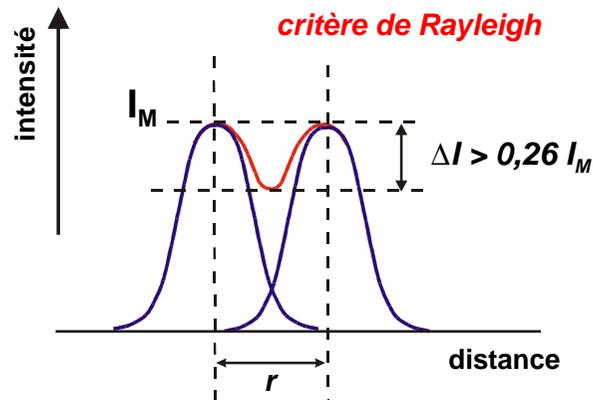
Très variable d'un instrument à l'autre, elle dépend également :

- de la nature de l'élément analysé
- de la nature de l'échantillon...

de 0,01% ( $10^{-4}$ ) pour la microanalyse EDS, elle peut atteindre quelques ppm ( $10^{-6}$  ou 0,0001%) en fluorescence X, quelques ppb ( $10^{-9}$ ) en émission ionique secondaire, voir quelques ppt ( $10^{-12}$ ) dans le cas de l'ICP-MS (torche à plasma associée à un spectromètre de masse)...

### 2 – La résolution spatiale

*Le plus petit élément de volume observable ou analysable*



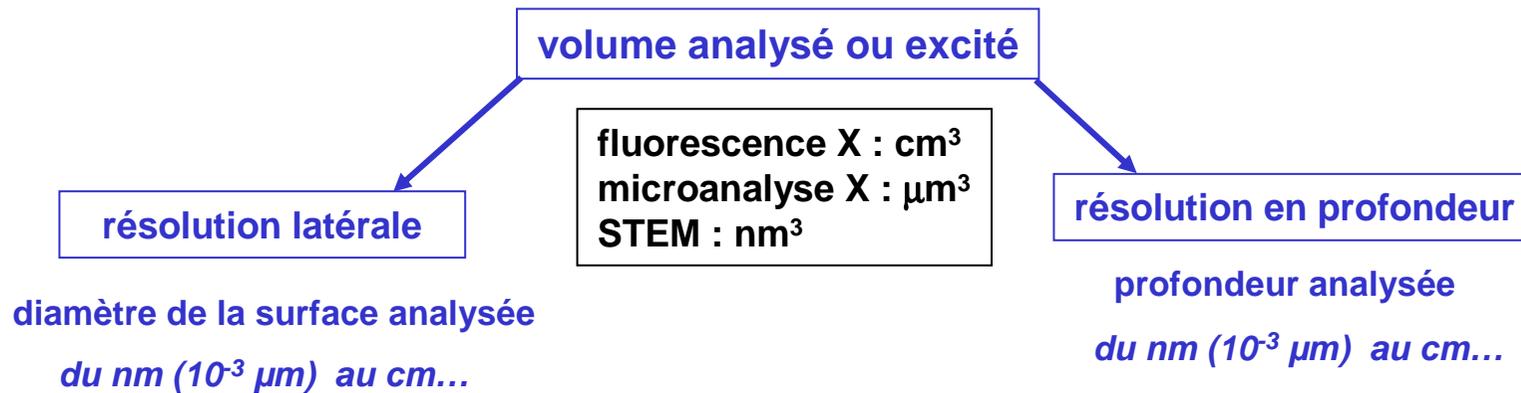
#### a) Cas des techniques utilisant une imagerie directe

optique :  
pouvoir séparateur (formule d'Abbe)

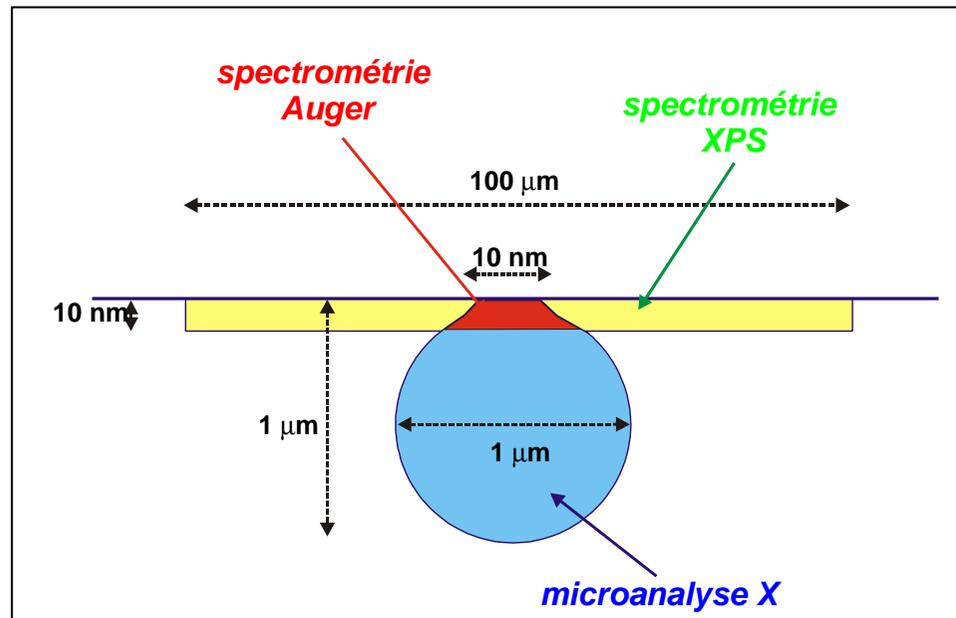
$$\delta = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$$

- œil : 0,1 à 0,2 mm
- microscope optique : 0,2  $\mu\text{m}$
- microscope électronique : 0,15  $\mu\text{m}$  à 0,2 nm  
( $\lambda = 0,0025 \text{ nm}$  à 200 keV)

Pour un certain nombre de techniques, la résolution spatiale correspond au volume de l'échantillon qui participe à l'émission et d'où provient donc l'information utile. Ce sont en général des techniques utilisant l'imagerie indirecte (par balayage) ou un faisceau incident fixe.

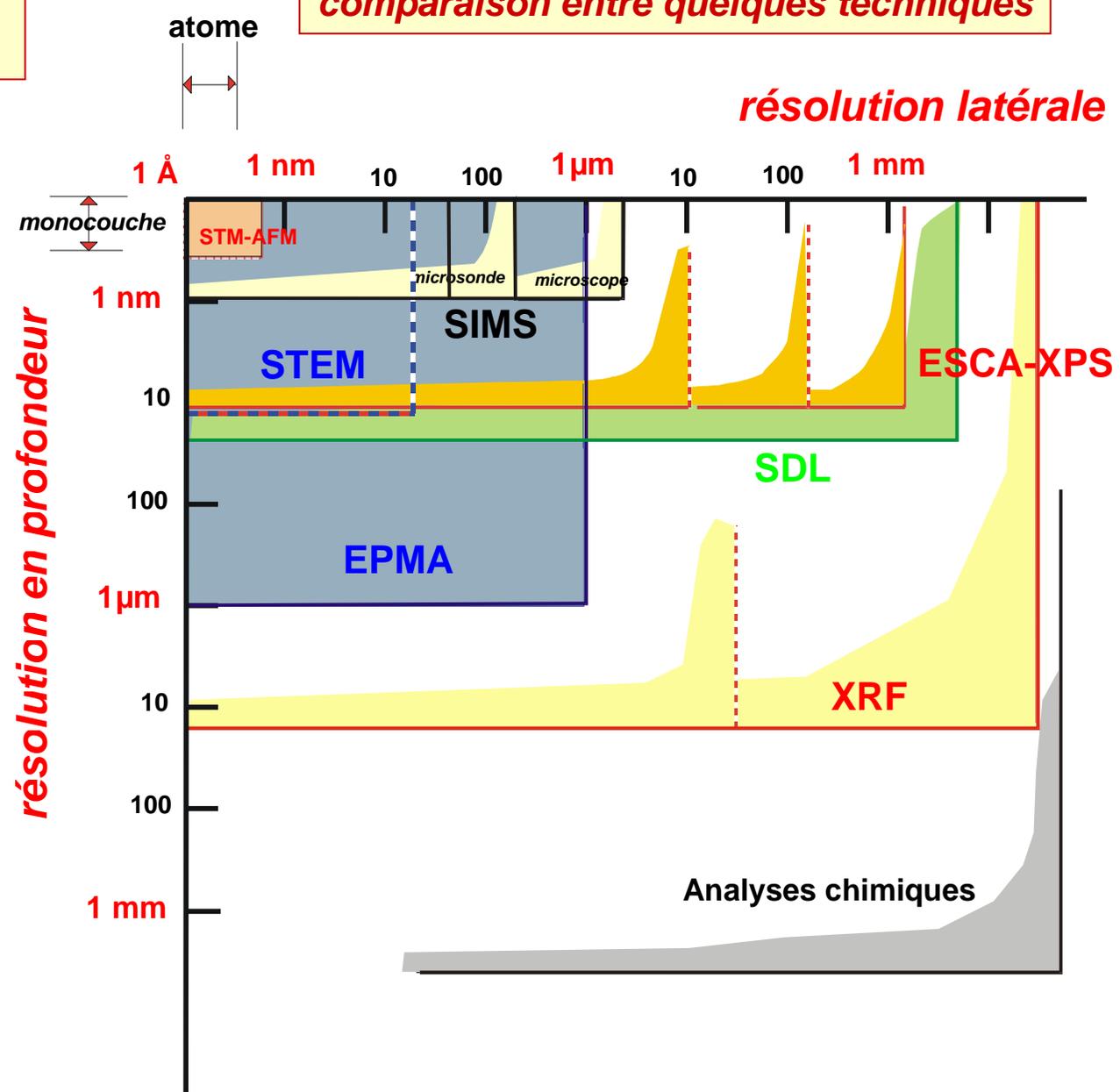


*très variables d'une technique à l'autre...*



Résolution latérale et en profondeur

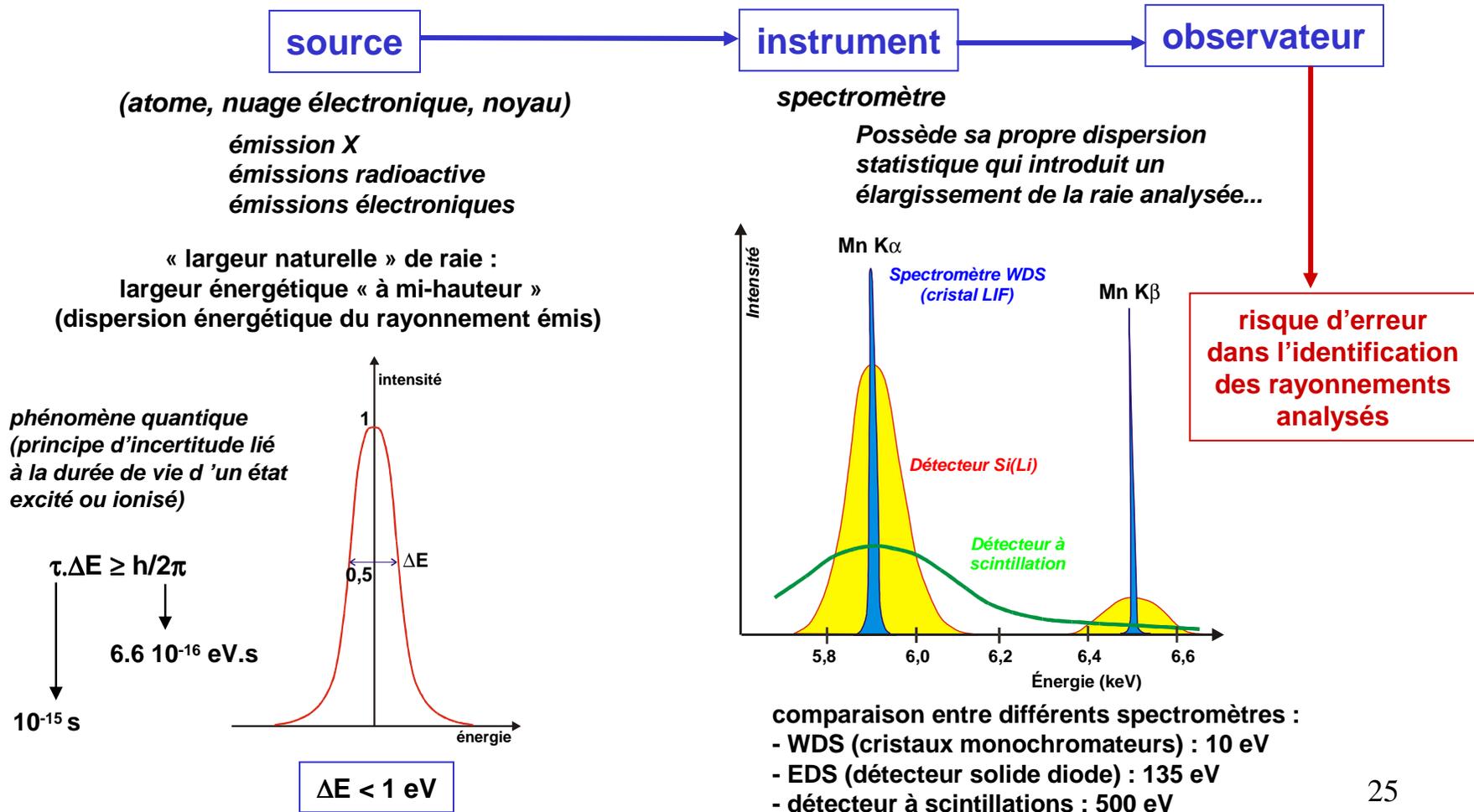
comparaison entre quelques techniques



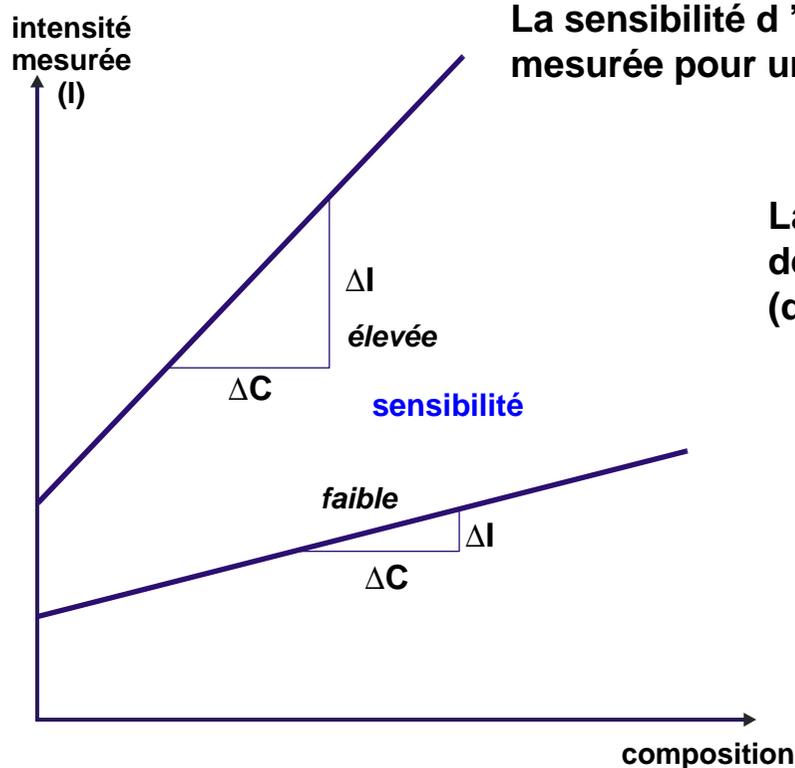
### 3 – La résolution spectrale (ou énergétique)

cas de l'analyse d'un rayonnement (électromagnétique, électronique...):

caractérise la capacité d'un système à séparer des rayonnements d'énergie très proche



## 4 - sensibilité et dynamique d'analyse...



La sensibilité d'une technique est liée à la variation de l'intensité mesurée pour une variation de concentration donnée...

La dynamique d'une technique est liée au domaine de concentration analysable directement...  
(donc liée à la limite de détection!)

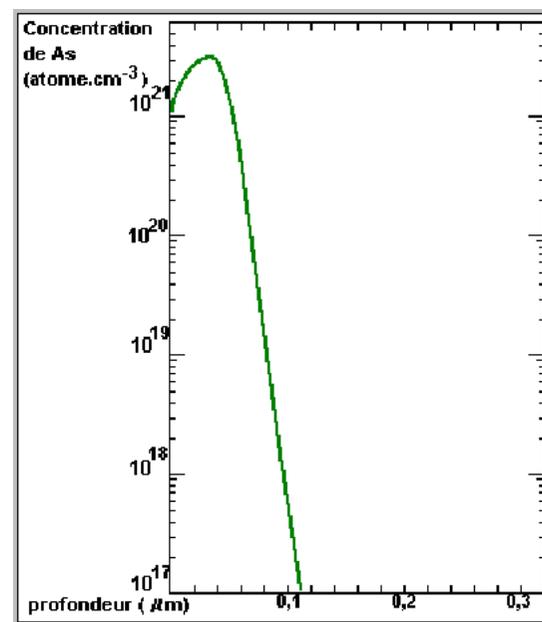
exemple :

le SIMS (spectrométrie d'émission ionique secondaire) possède :

- une très faible limite de détection (ppb)
- une très grande dynamique d'analyse (jusqu'à 9 décades)
- une médiocre sensibilité

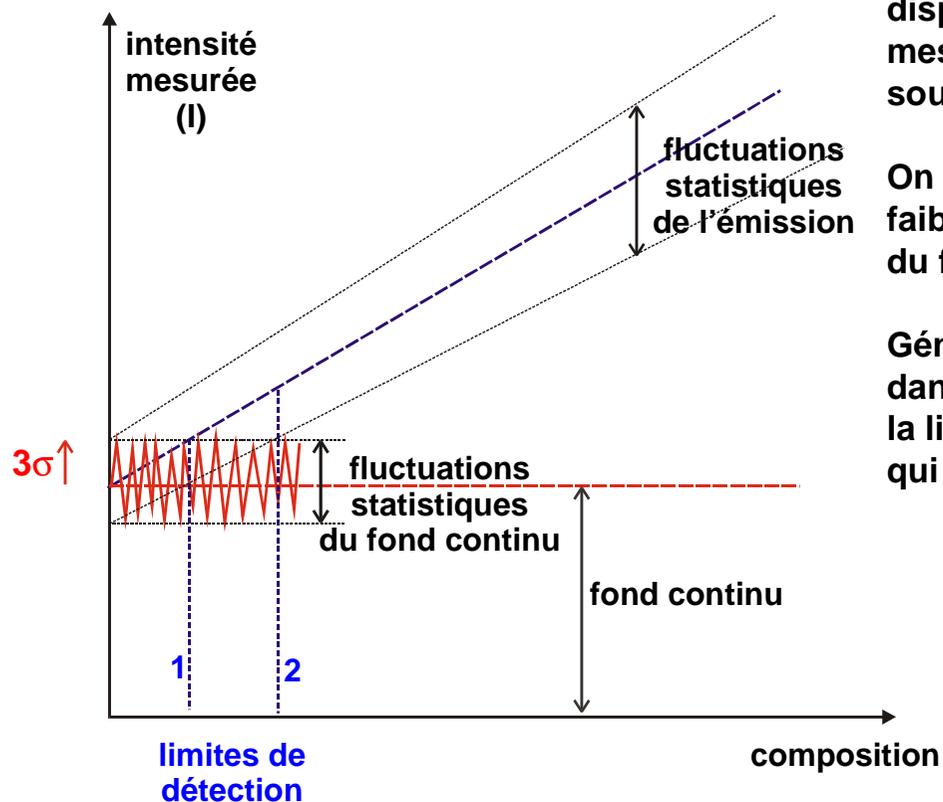
La microanalyse X a

- une limite de détection médiocre (50 à 100 ppm)
- une faible dynamique (4 décades)
- une très bonne sensibilité (<0,1%)



SIMS : Profil de concentration  
(As dans Si)

## Calcul (approché) de la limite de détection



En raison de la présence du fond continu et de la dispersion statistique, il n'est pas possible de mesurer des concentrations aussi faibles que l'on souhaiterait...

On définit la limite de détection comme étant la plus faible teneur analysable, c'est à dire qui est distinct du fond continu.

Généralement, 99,7% du rayonnement étant compris dans une bande de  $3\sigma$  autour de la valeur moyenne, la limite de détection est définie comme la concentration qui donne un signal égal à :

$$I_{BF} + 3\sigma$$

dans une distribution Poissonnienne

$$\sigma = \sqrt{I_{BF}}$$

Si la droite d'étalonnage est de la forme :

$$I = aC + I_{BF}$$

alors :

$$C_{lim} = \frac{3\sqrt{I_{BF}}}{a}$$

## Précision, dispersion, exactitude

**Accord entre plusieurs mesures analytiques effectuées exactement dans les mêmes conditions expérimentales**

détermination expérimentale

**répétabilité :** dispersion observée pour une série d'analyses faites rigoureusement dans les mêmes conditions, par la même personne, sur le même échantillon et dans un court intervalle de temps

**reproductibilité :** dispersion observée pour une série d'analyses faites dans des conditions différentes, par des personnes différentes, dans un espace de temps plus grand mais sur le même échantillon

**Accord entre la mesure analytique et la valeur vraie**

la différence c'est l'erreur !

- erreurs instrumentales  
mauvais fonctionnement de l'appareil de mesures
- erreurs de méthodes  
mauvais choix de la technique opératoire
- erreurs personnelles  
mauvaise utilisation de la technique

**Variation de la mesure due à des causes physiques (aspect aléatoire de l'émission)**

- doit être réduite le plus possible
- peut être confondue avec la dispersion statistique

peut être estimée (lois statistiques)  
mais non supprimée

**! Attention ne confondons pas justesse et précision (ou exactitude)...**

*une série de mesures peut être précise (faible dispersion) mais fausse... et inversement !*

