

Scanning Electron Microscope Philips Association

Grenoble
18 - 20 mars 2026

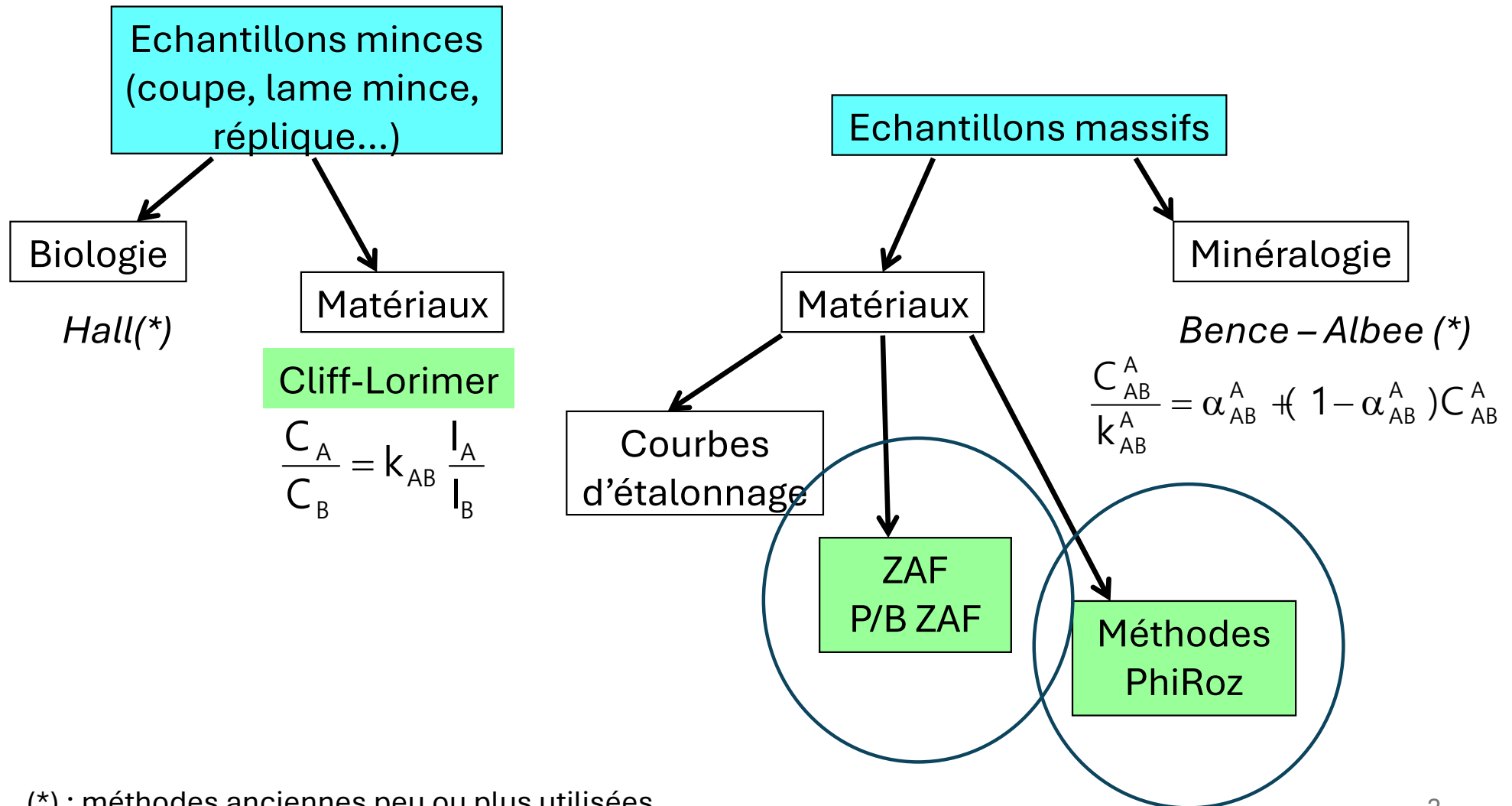
Microanalyse X quantitative : les méthodes

Jacky Ruste

Retraité EDF R&D

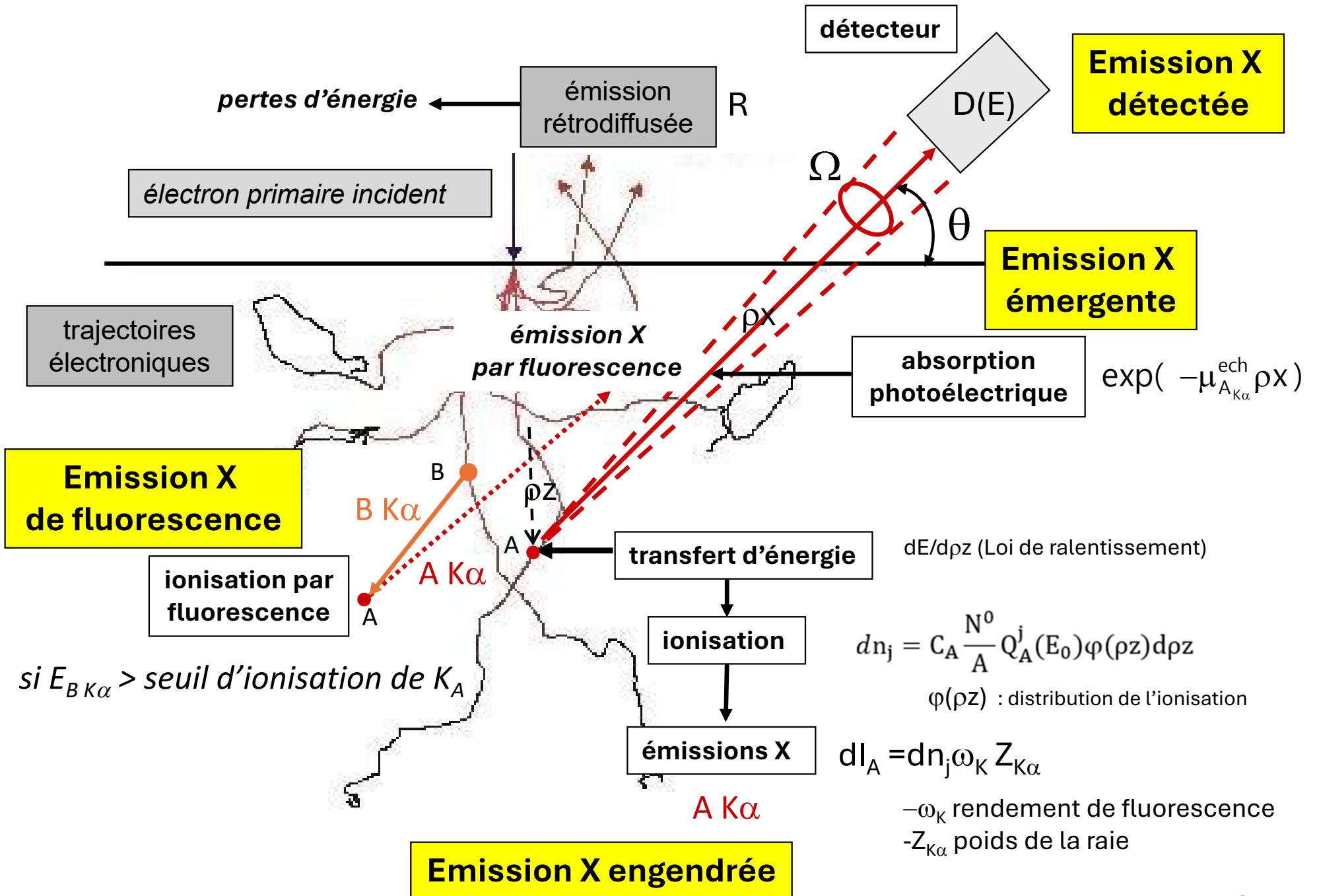
Microanalyse X : quelques principes de base à respecter

Dernière étape :
Choix de la méthode de quantification



(*) : méthodes anciennes peu ou plus utilisées

Rappels : les interactions rayonnement-matière



I) Grandeurs physiques

Loi de ralentissement électronique

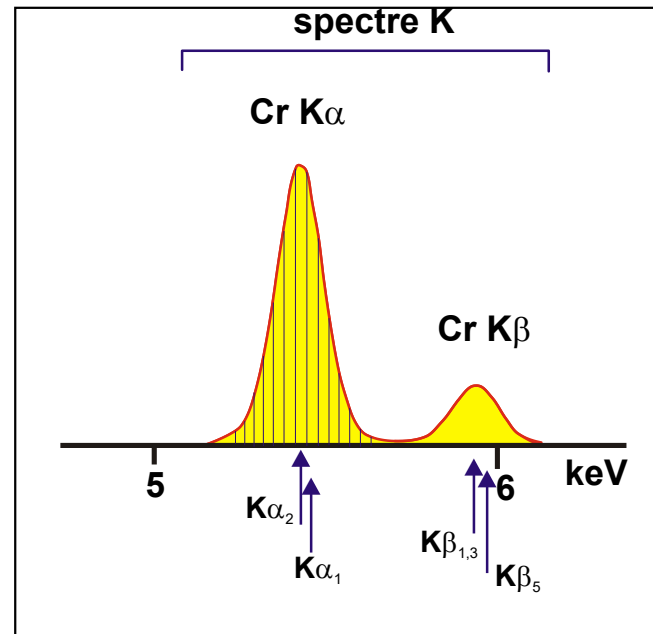
$$\frac{dE}{d\rho x} = -2\pi e^4 \frac{N}{E} \sum_i C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{1,166E}{J_i}$$

Section efficace d'ionisation

$$Q_j^A(E) = \pi e^4 n_j b_j \frac{1}{EE_j} \ln \frac{E}{E_j} \propto \frac{\ln U}{U}$$

II) Poids de la raie

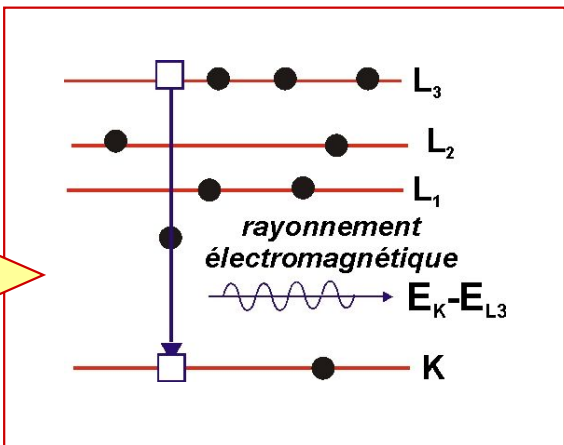
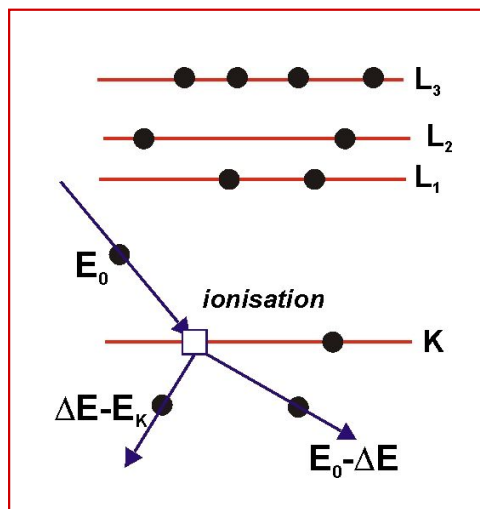
*Spectre K du Cr (EDS)
seul le doublé $K_{\alpha 1-2}$
sera analysé*



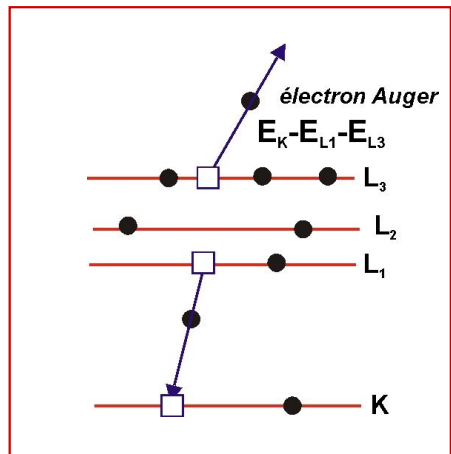
La proportion du spectre analysé est appelée « poids de la raie » (Z)

$$Z(K_\alpha) = \frac{I_{K_\alpha}}{I_{K_\alpha} + I_{K_\beta}}$$

III) rendement de fluorescence

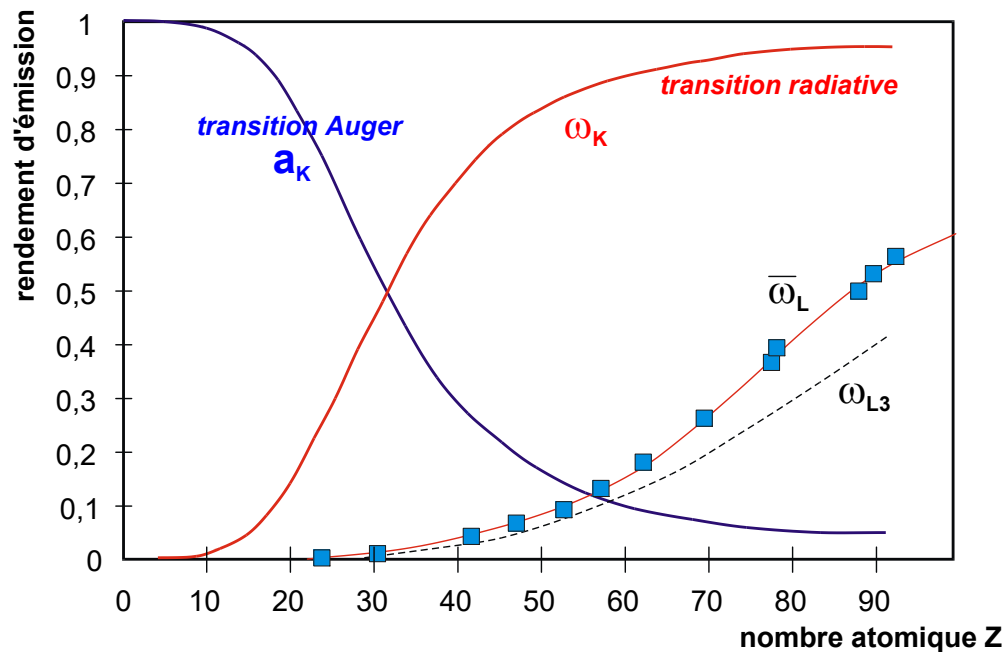


transition radiative
rendement de fluorescence ω_K



transition Auger
rendement Auger a_K

$$a + \omega = 1$$



formule de Wentzel :

$$\omega = \frac{Z^4}{a + Z^4}$$

a : K : 10^6
L : $1,02 \cdot 10^8$

IV) Coefficients de Coster-Kronig

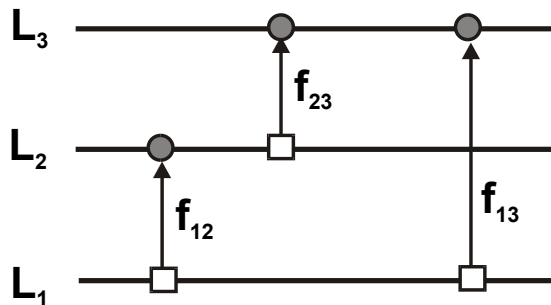
Emissions $K\alpha$: $I_{K\alpha}^A = n_K \omega_K Z_{K\alpha}$

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

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

L : 3 sous-niveaux (L_I, L_{II}, L_{III})

M : 5 sous-niveaux ($M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V$)



Au nombre d'ionisations sur le sous-niveau L_{III} créées directement par le faisceau électronique, il faut introduire les ionisations supplémentaires provoquées sur L_{III} par les transitions non-radiatives de Coster-Kronig à partir des ionisations sur les sous-niveaux L_I et L_{II} .

Nombre total d'ionisations sur le sous-niveau L_{III} :

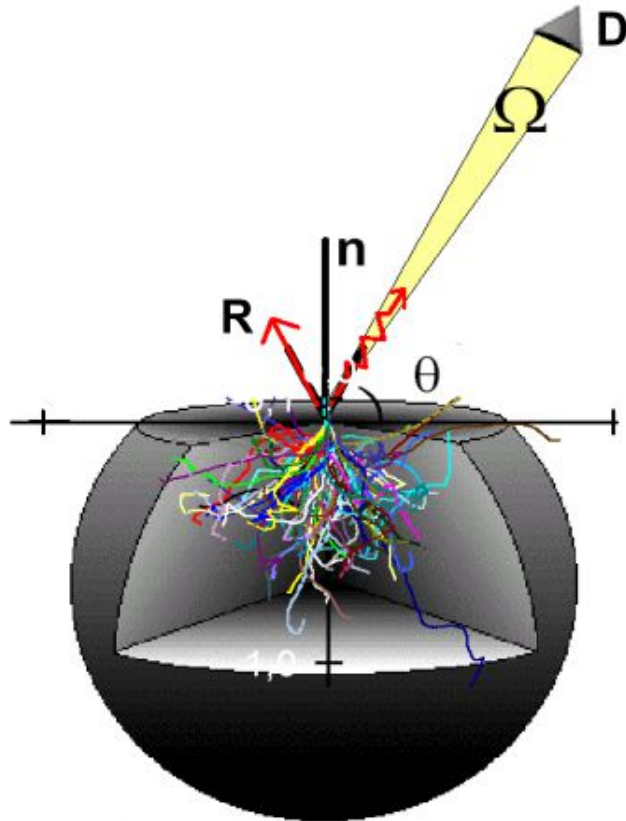
$$N_{L_{III}} = n_{L_{III}} + n_{L_I} f_{13} + n_{L_{II}} f_{23} + n_{L_I} f_{12} f_{23}$$

f_{xy} nombre de lacunes sur le sous-niveau L_x

n_{L_x} coefficient de Coster-Kronig relatif à la transition $x \rightarrow y$

V) Emission X émergente : les effets d'absorption

1 - angle d'émergence θ (« take off angle »)



$$\rho_x = \frac{\rho z}{\sin \theta} = \rho z \cdot \operatorname{cosec}(\theta)$$

$$\theta=18^\circ \operatorname{cosec}=3,236$$

$$\theta=30^\circ \operatorname{cosec}=2$$

$$\theta=40^\circ \operatorname{cosec}=1,556$$

2 - Facteur d'absorption χ :

$$e^{-\mu \cdot \rho_x} = e^{-\mu \cdot \rho z \cdot \operatorname{cosec} \theta} = e^{-\chi \cdot \rho z}$$

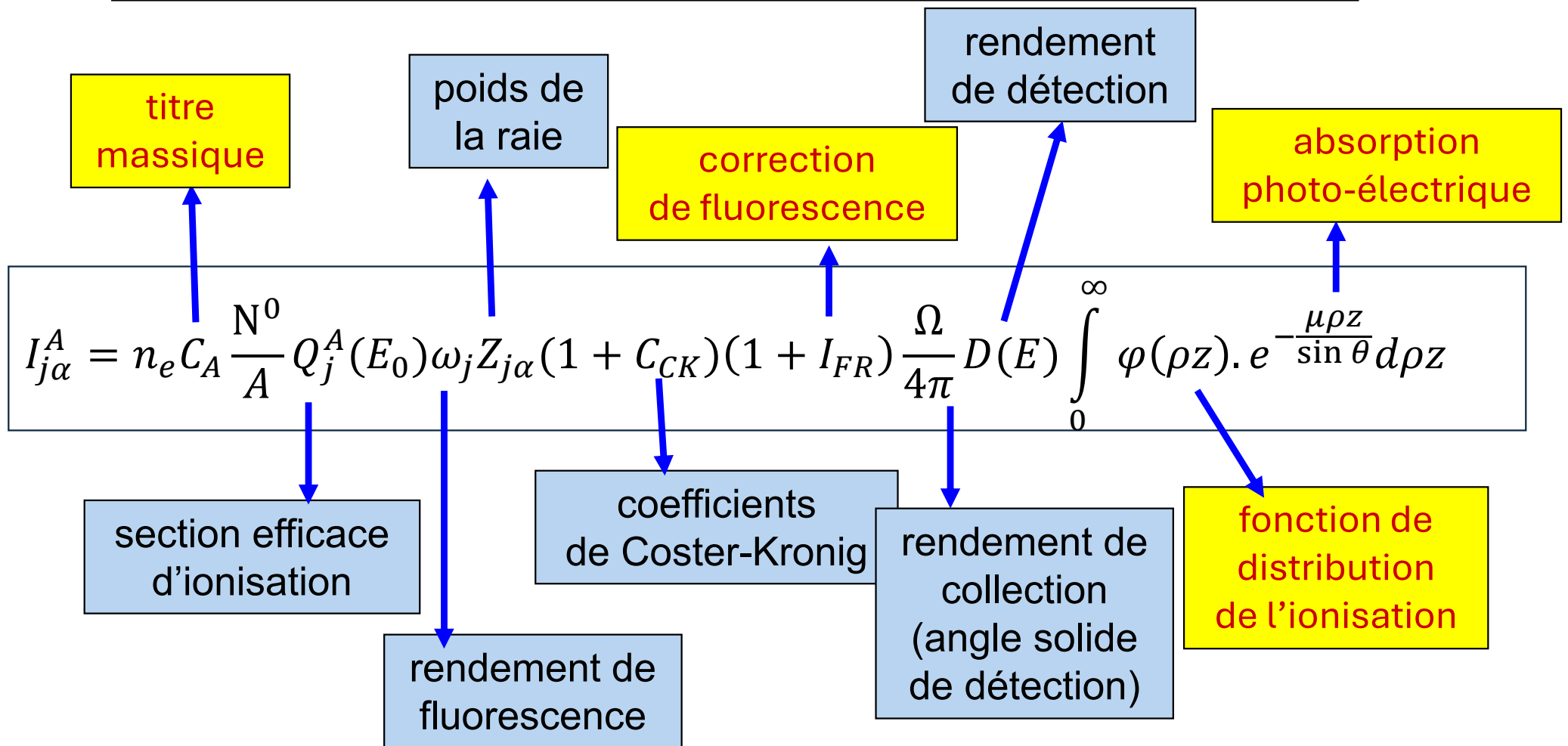
$$\chi = \mu \cdot \operatorname{cosec}(\theta)$$

3 - Angle solide de collection

Ω

$$\text{Proportion du rayonnement X détectée : } \frac{\Omega}{4\pi}$$

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 :

Dans cette relation certains termes sont imprécis (ω , Z , $C_{CK}...$)
ou inconnus ($d\Omega$, $D(E)$ en WDS)

Pour résoudre la question des grandeurs peu précises ou inconnues, Castaing a proposé une microanalyse relative par comparaison à des étalons de composition connues :

$$k_A = \frac{(I_A)_{ech}}{(I_A)_{tem}} \quad (\text{« k-ratio »})$$

En utilisant des étalons de référence, le rapport des l'intensités émises par l'échantillon inconnu et l'étalon de référence de composition connue permet d'éliminer tous les paramètres liés uniquement à l'élément :

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

En cas d'étalon pur :

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

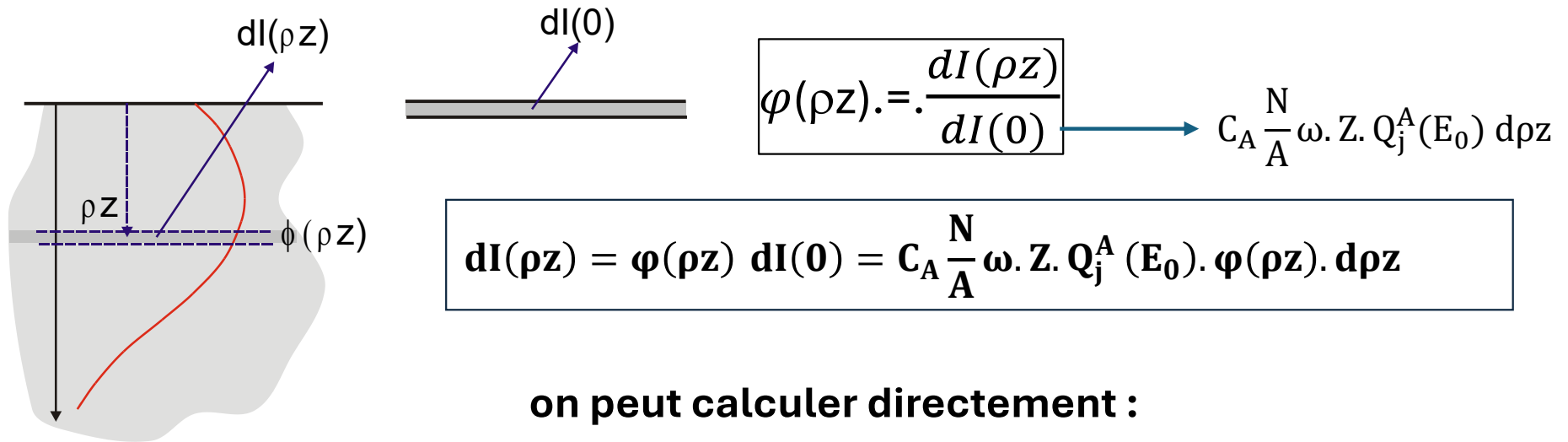
$$(1 + I_{FR})_{tem} \approx 0$$

Il reste à expliciter la fonction $\phi(\rho z)$

la fonction de distribution de l'ionisation $\phi(\rho z)$

Introduite par Castaing

Elle est définie par le rapport du nombre d'ionisations dans une couche $d\rho z$ située à la profondeur ρz au nombre d'ionisations dans une couche similaire isolée dans l'espace, hors échantillon



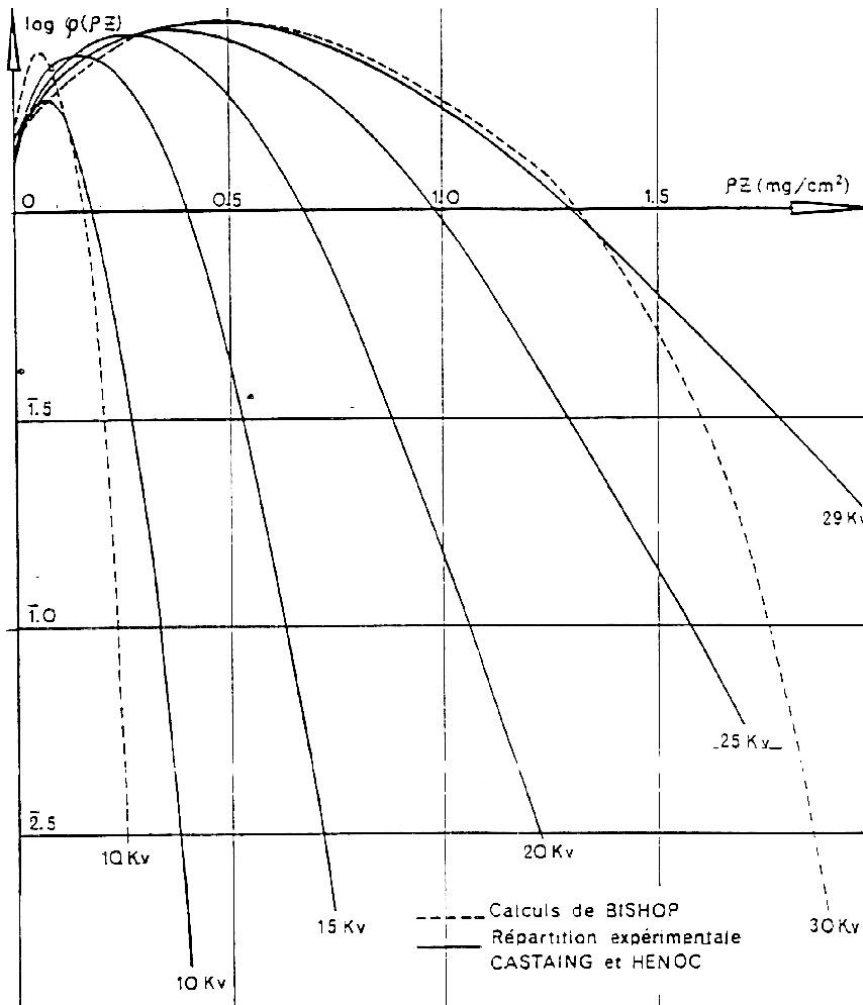
on peut calculer directement :

émission X engendrée :
$$I_0 = C_A \frac{N}{A} \omega \cdot Z \cdot Q_j^A(E_0) \int_0^{\infty} \phi(\rho z) d\rho z$$

émission X émergente :
$$I_{\theta} = C_A \frac{N}{A} \omega \cdot Z \cdot Q_j^A(E_0) \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d\rho z$$

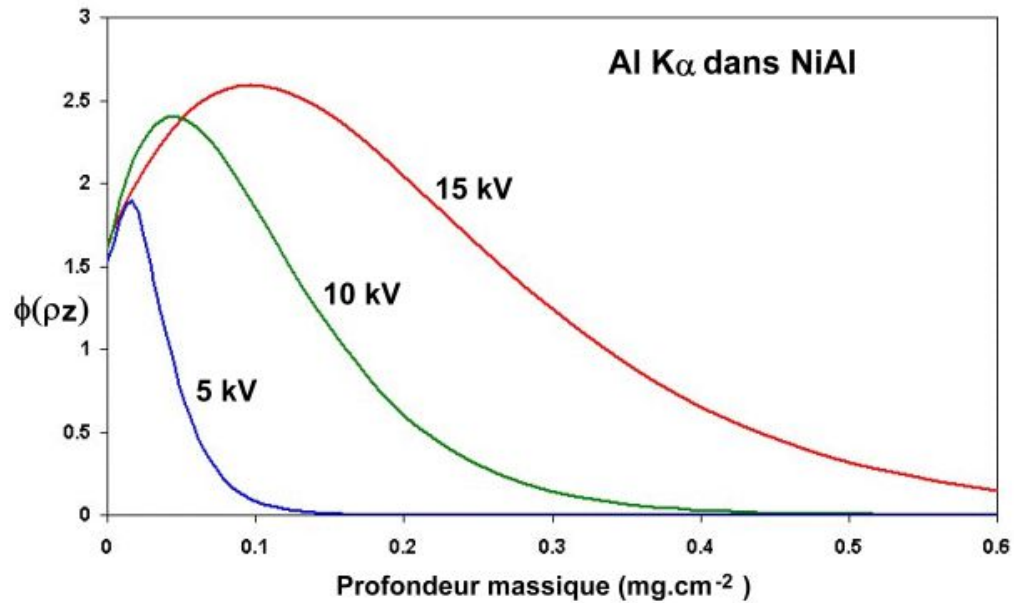
Problème : On ne sait pas obtenir une expression analytique physique de façon rigoureuse !

Si on ne peut pas connaître l'expression analytique, on peut déterminer sa forme, expérimentalement par la méthode du traceur développée par Castaing ou par des simulation de Monte Carlo.



Fonctions de distribution de l'ionisation obtenues par la méthode du traceur dans une cible d'aluminium (traceur Mg) en fonction de la tension d'accélération (Castaing-Descamps 1955)

En surface, elle est légèrement supérieur à 1, puis croît, passe par un maximum à la profondeur de complète diffusion puis décroît progressivement jusqu'à 0 à la profondeur d'ionisation ultime ($E < E_j$)

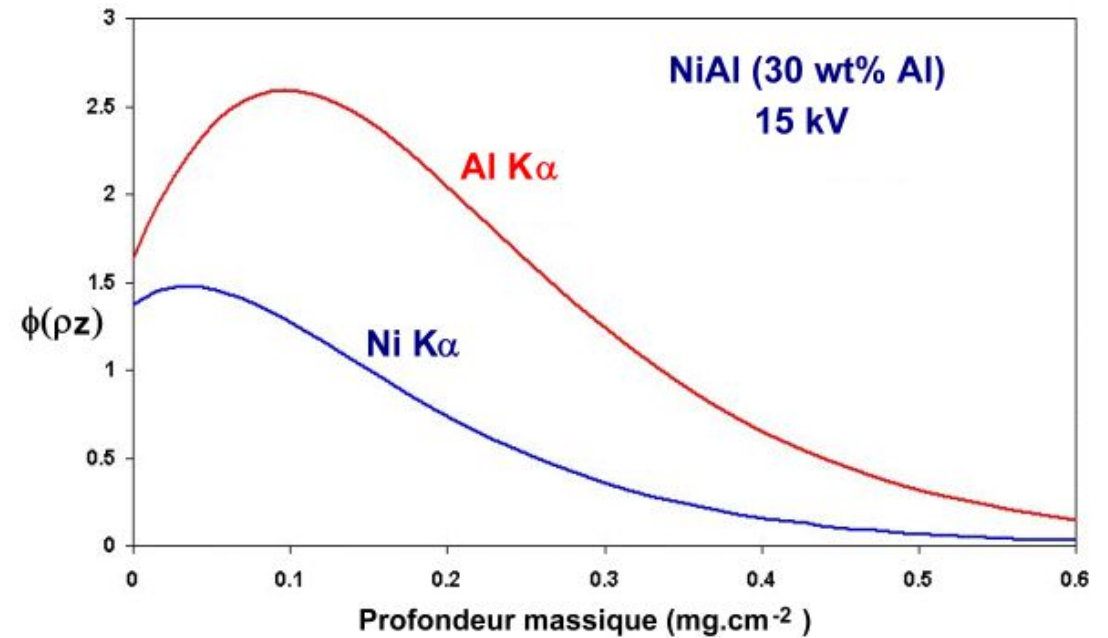


La profondeur de l'émission X engendrée croît rapidement avec l'énergie primaire

A énergie égale, la profondeur d'émission X engendrée est d'autant plus importante que l'énergie d'ionisation est faible

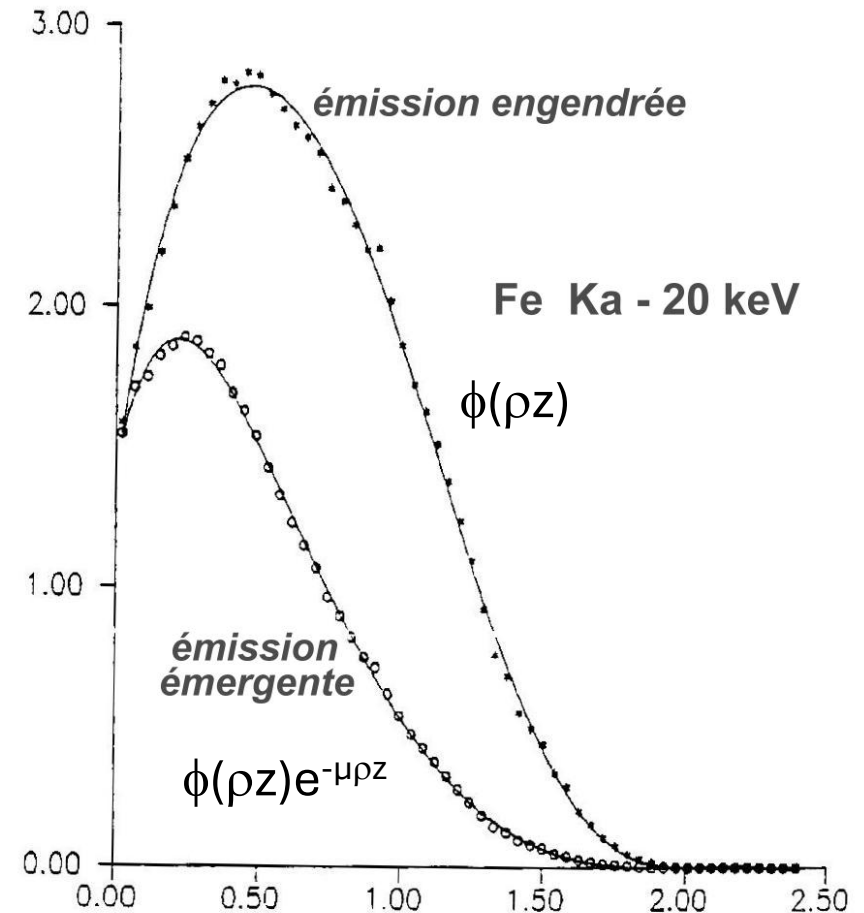
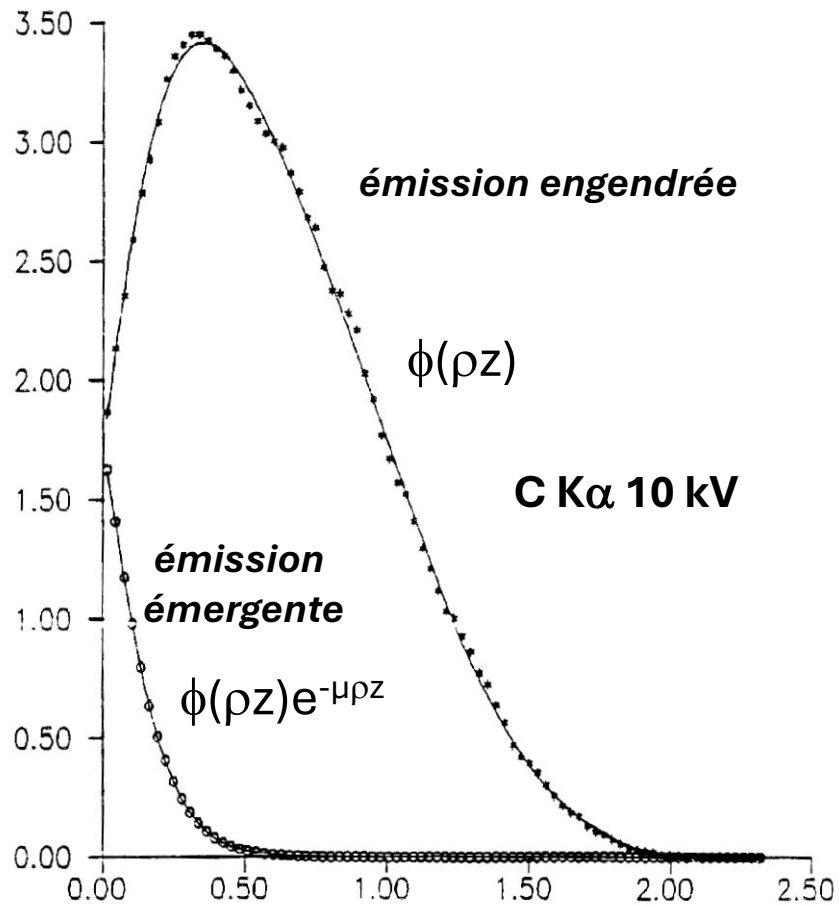
Al : $E_K=1,56$ keV ($U=9,6$)

Ni : $E_K=8,33$ keV ($U=1,8$)



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

L'émission émergente dépend du coefficient d'absorption photoélectrique.



Comment obtenir une expression analytique de $\phi(\rho z)$?

1 - PROCEDURE Z.A.F.

En 1960, Jean Philibert propose un modèle analytique simplifié de la fonction $\phi(\rho z)$

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

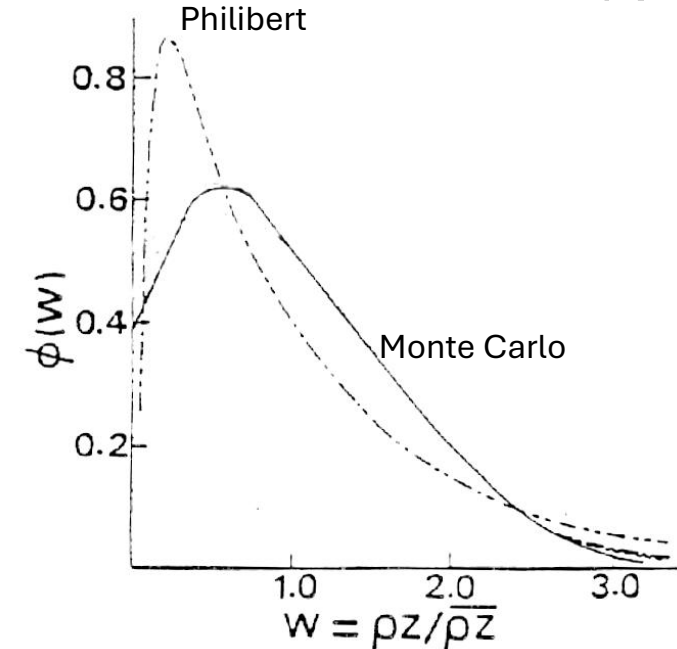
$$\sigma = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E_0^{1,5} - E_j^{1,5}}$$

(loi de Lenard)

$$R_\infty = 4$$

$$\phi(0) = 0$$

$$h = 1,2 \sum C_i \frac{A_i}{Z_i^2}$$

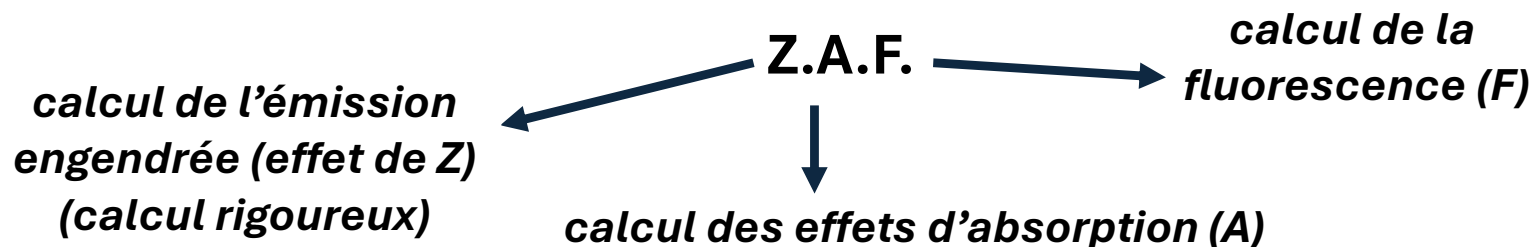


Beaucoup trop d'approximations pour pouvoir l'utiliser explicitement dans la relation donnant l'intensité X

La solution adoptée :

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

d'où le sigle proposé par Philibert :



Expression de l'émission émergente dans le modèle ZAF :

émission X engendrée

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

émission X émergente :

Z

R : facteur de rétrodiffusion

$$I_\theta = C_A \frac{N_0}{A} \omega_j Z_{j\alpha} (1 + C_{CK}) \frac{R}{S} f(\chi) [1 + I_{FC}^F]$$

F

correction de fluorescence

A

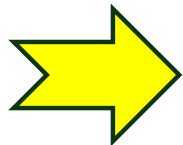
correction des effets d'absorption

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

$$\sigma = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E^{1,65} - E_j^{1,65}}$$

$$h = 1,2 \sum_i C_i \frac{A_i}{Z_i^2}$$

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



- méthodes ZAF modifiées
- procédures PhiRoz

La méthode ZAF a connu quelques variantes :

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

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

$$\sigma = \frac{\sigma_0 10^5}{E^n - E_j^n} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma_0 = 4,5 + 8,95 \exp(-13,966 \lambda^{-1,148}) \\ n = 1,65 + 1,08 \exp(-11,9 \lambda^{-0,916}) \end{array} \right. \quad \lambda = \frac{hc}{E_0}$$

avec

$$h = 4,6 10^{-6} \sigma_L E_0^{1,5} \sum_i C_i \frac{A_i}{Z_i^2} \quad \text{avec} \quad \sigma_L = \frac{\sigma_0 10^5}{E^n}$$

$$\phi(0) = 1 + 2,8 \left(1 - \frac{0,9}{U}\right) \eta \quad (\text{Reuter})$$

$$\eta = -0,0254 + 0,016Z - 0,000186Z^2 + 8,3 10^{-7} Z^3 \quad (\text{Heinrich})$$

$$R_\infty = 4$$

$$J = 9,29Z (1 + 1,287 \cdot Z^{-2/3}) \quad (\text{eV})$$

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

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

Son intérêt :

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

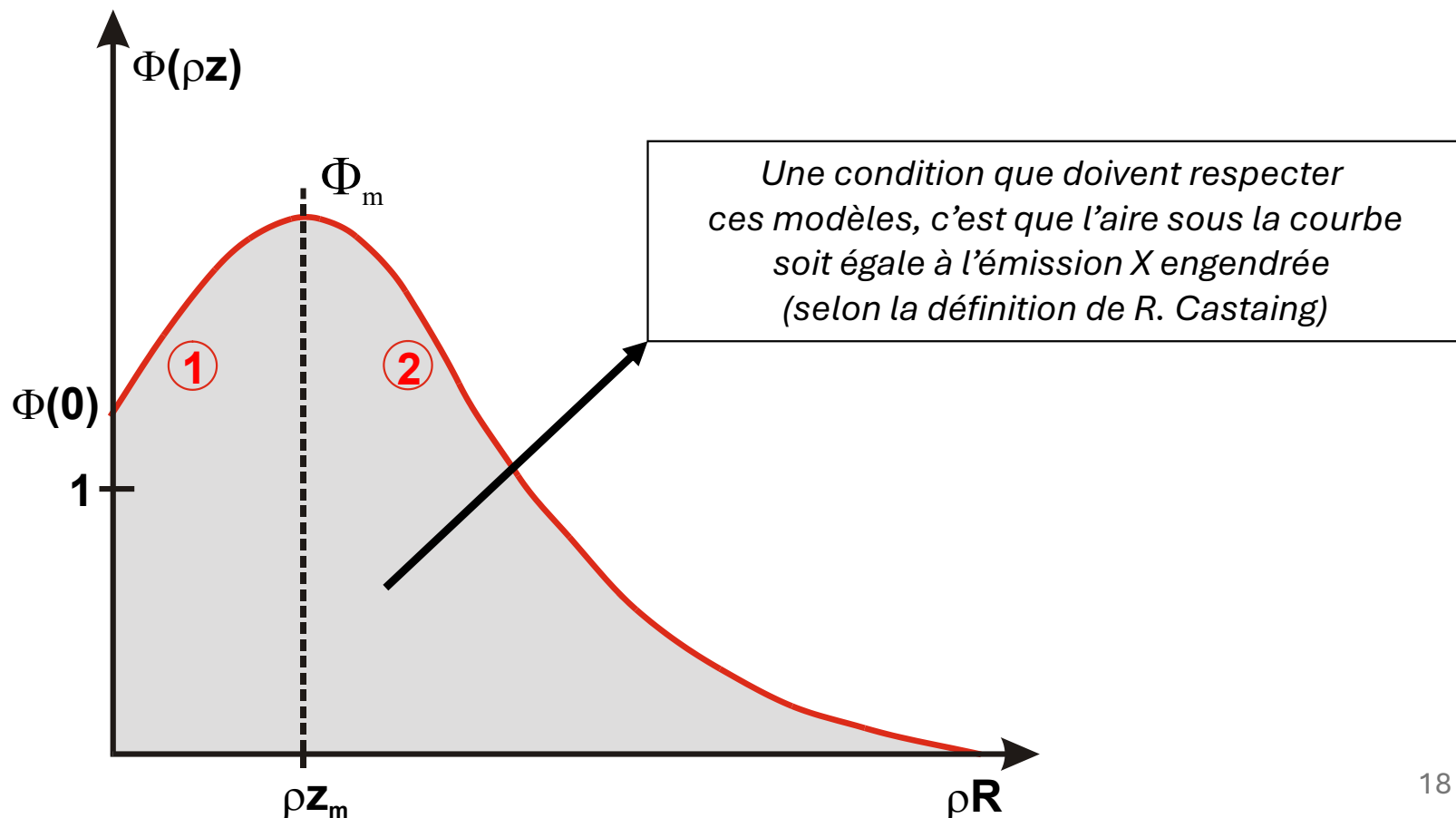
Le rapport est donc indépendant du relief...

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

2 - Méthodes Phi-Rho-z

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

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



Quelques exemples de modèle global Phi-Rho-z

1 - Le modèle PAP (JL. Pouchou, 1984)

(PAP : Pouchou and Pichoir)

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 $\phi(0)$

$$\begin{aligned}\varphi_1(\rho z) &= A_1(\rho z - \rho z_m)^2 + B \\ \varphi_2(\rho z) &= A_2(\rho z - R_X)^2\end{aligned}$$

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) (Caméca)

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

$$\rho z \in [0, \rho z_m] \quad \phi(\rho z) = \phi_m \exp \left[- \left(\frac{\rho z - \rho z_m}{\beta} \right)^2 \right] \quad \alpha = \frac{\rho R - \rho z_m}{\sqrt{\ln \frac{\phi_m}{0,01}}}$$

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

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

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

$$\phi(\rho z) = \gamma \exp \left[- (\alpha \rho z)^2 \right] \left[1 - \frac{\gamma - \phi(0)}{\gamma} \exp(-\beta \rho z) \right]$$

5 - le modèle exponentiel de Duncumb (PhiZAF)

$$\phi(\rho z) = \frac{A - B \exp \left(- \frac{\rho z}{C} \right)}{1 + \exp \left(\frac{\rho z - D}{E} \right)} \quad (\text{non utilisé})$$

Quelle procédure choisir ?

Cas classiques :

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

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

Cas plus « exotiques » :

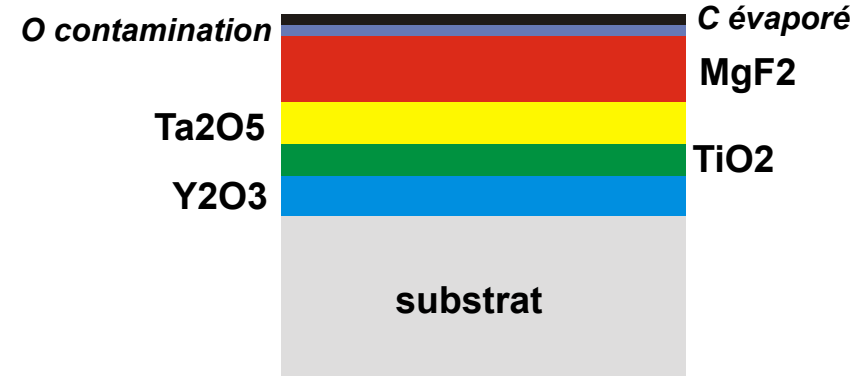
- échantillons stratifiés
- faible tension d'accélération
- rayonnements X de faible énergie
 - éléments très légers ($Z < 10$)
 - spectre L des éléments de transition...

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

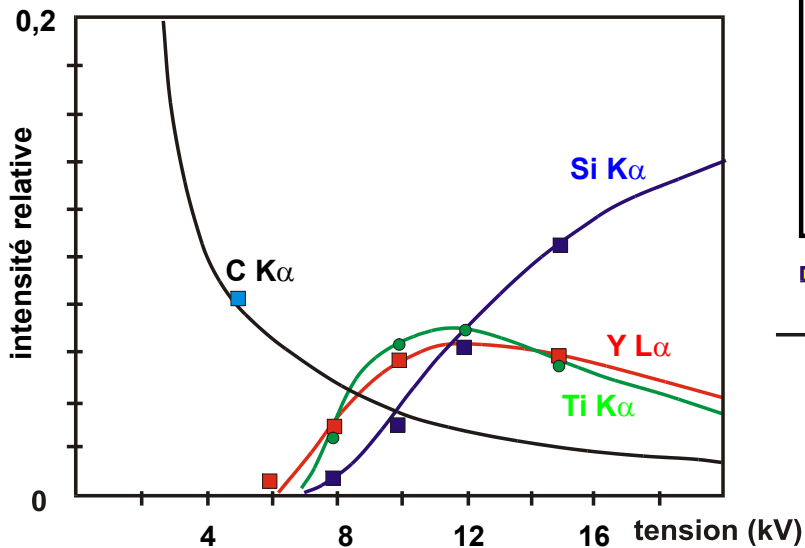
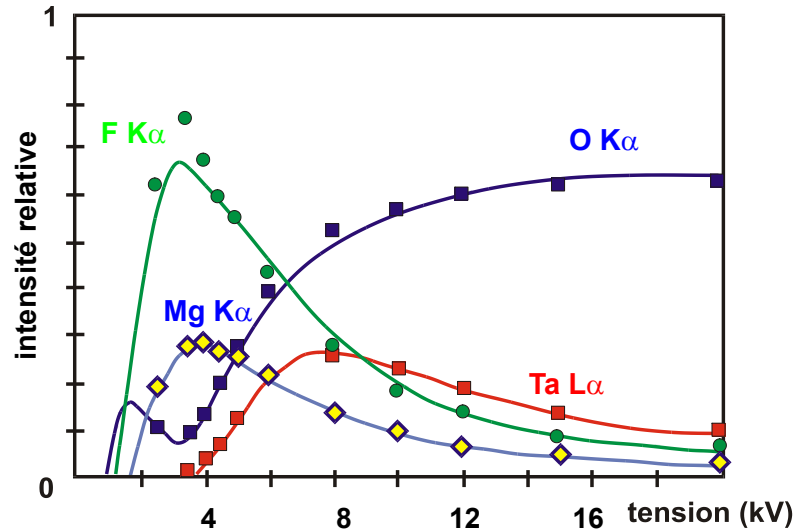
cas particulier de l'analyse du carbone :

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

Une application des fonction $\phi(\rho z)$: Analyse des échantillons stratifiés



Structure multicouche déposée sur un substrat verre
70% SiO₂- 15% Na₂O - 8% CaO - 5% MgO - 2% Al₂O₃

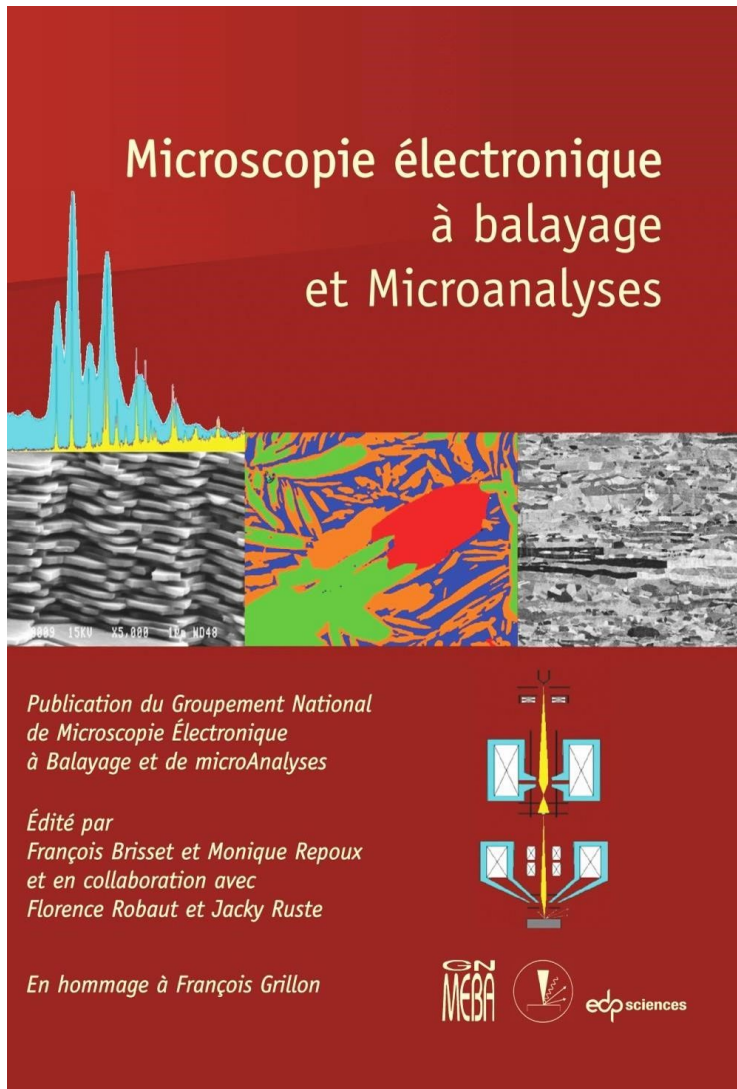


couche	données optique t (nm)	nature des couches	microanalyse (méthode PAP)		
			composition	t(nm)	ρ (g/cm ³)
1		C évaporé	100	29	2,8
2		O contami.	100	3,5	1,8
3	109	MgF ₂	38/62	110	3,18
4	71,4	Ta ₂ O ₅	82/18	70	8,7
5	65,2	TiO ₂	60/40	69,5	4,26
6	84	Y ₂ O ₃	78/21	78	

■ valeurs expérimentales

— calcul

Pour compléter, quelques références à lire



Chapitre I – F. Charlot, Ph. Jonnard

Interactions électrons-matière

Chapitre XII – Jean Louis Pouchou

Les méthodes de quantification en microanalyse X

Chapitre XIIa – Jacky Ruste

La microanalyse quantitative en WDS des éléments très légers

Chapitre XIV – Jean Louis Pouchou

L'analyse des échantillons stratifiés

Chapitre XXII – Jacky Ruste

La microanalyse X sur échantillons minces

*Merci pour votre
attention*