

Déconvolution des spectres de perte d'énergie des électrons

David BRIE¹, Nathalie BOZZOLO², Petra WAHLBRING²

¹Centre de Recherche en Automatique de Nancy, CNRS ESA 7039
Université Henri Poincaré, B.P. 239, 54506 Vandœuvre Cedex, France

²Laboratoire d'Analyse des Matériaux, CRP-CU
162a, Avenue de la faïencerie, L-1511, Luxembourg

david.brie@cran.u-nancy.fr, nathalie.bozzolo@crpcu.lu, petra.wahlbrin@crpcu.lu

Résumé – Cet article traite de la déconvolution des spectres de perte d'énergie des électrons (EELS) qui sont utilisés pour la caractérisation des matériaux. On présente en premier lieu le modèle physique des spectres EELS, puis les méthodes de déconvolution utilisées. Des extensions des méthodes d'Egerton [2] sont notamment proposées. Une comparaison des différentes méthodes est effectuée sur des spectres EELS issus d'échantillons de nickel d'épaisseurs différentes.

Abstract – This article deals with the deconvolution of Electron Energy Loss Spectra (EELS) which are used for material characterization. The EELS physical model and the used deconvolution methods are presented. More particularly, extensions of the Egerton methods [2] are proposed. Then, a comparison of the different methods is performed on EELS coming from nickel samples of different thickness.

1 Introduction

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) est une technique de caractérisation des matériaux qui permet d'obtenir des informations concernant par exemple la composition chimique de l'échantillon ou ses propriétés électroniques. Lorsque cette technique est mise en oeuvre en transmission, ces informations sont directement accessibles dans le cas d'échantillons d'épaisseur faible par rapport au libre parcours moyen de diffusion inélastique. Pour des échantillons plus épais apparaissent des phénomènes de diffusion multiple qui résultent en une self-convolution des signaux et qui compliquent notablement l'interprétation des spectres. Les méthodes de déconvolution des spectres EELS les plus utilisées sont celles développées par R.F. Egerton [2] ("Fourier-Ratio" et "Fourier-Log"). L'objectif de ce travail est l'analyse et l'amélioration de ces méthodes.

2 Spectroscopie EELS

2.1 Interaction électrons-matière

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) est une technique de caractérisation des matériaux dont le principe repose sur les interactions électrons - électrons. Cette technique peut être mise en oeuvre sur un Microscope Electronique en Transmission (MET) muni d'un dispositif de dispersion en énergie des électrons. Dans ce cas, le faisceau d'électrons est accéléré jusqu'à posséder une énergie (120keV pour le microscope utilisé) leur permettant de traverser l'échantillon (qui doit être suffisamment mince). Lorsque les électrons pénètrent dans le matériau, ils interagissent avec la matière par l'intermédiaire des

forces de Coulomb, ce qui se traduit par un phénomène de diffusion des électrons. On distingue deux types de diffusion, à savoir la diffusion élastique sans perte d'énergie (diffraction) qui provient essentiellement de l'interaction des électrons incidents avec les noyaux atomiques et la diffusion inélastique résultant de l'interaction des électrons incidents avec les électrons atomiques. Dans le cas de la diffusion inélastique les électrons incidents transmettent une partie de leur énergie aux électrons des atomes. Cette perte d'énergie des électrons incidents est caractéristique de l'atome et donc du matériau considéré. La spectroscopie EELS consiste à disperser en énergie le faisceau d'électrons transmis et à analyser les informations contenues dans le spectre ainsi obtenu.

2.2 Le spectre de perte d'énergie

Typiquement, un spectre EELS se décompose en trois parties :

Pic sans perte (réponse de l'instrument) : le pic le plus intense du spectre, centré sur 0 est représentatif des électrons incidents qui n'ont subi aucune interaction avec la matière.

Région des basses pertes d'énergie (BPE) : dans la gamme des pertes d'énergie comprise typiquement entre 0 et 100 eV se situe la région dite des basses pertes d'énergie. Cette gamme de perte d'énergie est représentative des interactions avec les électrons des couches de valence.

Région des seuils d'ionisation à haute perte d'énergie (HPE) : au-delà de 100 eV se situe la région des seuils d'ionisation qui est principalement représentative des interactions avec les électrons des couches internes.

Ces différents pics se superposent à un fond continu qui décroît très rapidement.

2.3 Diffusion multiple des électrons

Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est faible, chaque pic du spectre EELS correspond à un processus de diffusion inélastique différent. En revanche, lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente, la probabilité qu'un électron subisse plus d'un processus de diffusion inélastique ne peut plus être négligée. Ce phénomène de diffusion multiple devient important dès que l'épaisseur de l'échantillon approche ou dépasse le libre parcours moyen λ du processus de diffusion inélastique ($\lambda \approx 50-100\text{nm}$ pour des électrons incidents d'énergie 100keV). C'est ce phénomène qui complique notablement l'interprétation des spectres EELS et que l'on désire supprimer par une procédure de déconvolution appropriée. Soit $Z(E)$, le pic sans perte d'intensité $I_0 = \int Z(E)dE$. Si on suppose que les différents phénomènes de diffusion sont indépendants les uns des autres, un modèle du spectre EELS est donné par [2] :

$$J(E) = Z(E) \star \left\{ \delta(E) + \frac{S(E)}{I_0} + \frac{S(E) \star S(E)}{2!I_0^2} + \frac{S(E) \star S(E) \star S(E)}{3!I_0^3} + \dots \right\} \quad (1)$$

$S(E)$ représente le spectre de diffusion simple qui est le signal que l'on désire estimer. En notant $j(\omega)$ la transformée de Fourier de $J(E)$ et compte tenu du théorème de convolution, la transformée de Fourier de l'équation 1 s'écrit :

$$j(\omega) = z(\omega) \exp\left(\frac{s(\omega)}{I_0}\right) \quad (2)$$

2.4 Propriétés de la self-convolution

Pour fixer les idées, supposons que le signal de diffusion simple soit constitué de la superposition de deux motifs gaussiens élémentaires G_1 et G_2 de largeur ΔE_1 et ΔE_2 , respectivement centrés sur les pertes d'énergie E_1 et E_2 :

$$S(E) = G_1(E - E_1) + G_2(E - E_2) \quad (3)$$

la self convolution de $S(E)$ s'écrit :

$$S \star S(E) = (G_1 \star G_1)(E - 2E_1) + (G_2 \star G_2)(E - 2E_2) + 2(G_1 \star G_2)(E - E_1 - E_2) \quad (4)$$

Le signal correspondant à la double diffusion est alors constitué de la superposition de 3 signaux gaussiens centrés sur les pertes d'énergie $2E_1$, $2E_2$ et $E_1 + E_2$ et de largeur $2\Delta E_1$, $2\Delta E_2$ et $\Delta E_1 + \Delta E_2$. Le cas de la convolution multiple d'ordre n se déduit de façon triviale du cas de la self-convolution.

Cette propriété est très importante car elle permet d'une part de bien comprendre le contenu du spectre EELS, et d'autre part elle permet une simplification du modèle dans la région des hautes pertes d'énergie. En effet, supposons que le signal de diffusion simple se décompose selon :

$$S(E) = S_{BPE}(E) + S_{HPE}(E) \quad (5)$$

S_{BPE} et S_{HPE} correspondant respectivement aux basses pertes et hautes pertes d'énergie. Compte tenu de la propriété de la self-convolution sur le décalage des signaux

dans le domaine des pertes d'énergie, une bonne approximation du spectre dans les hautes pertes d'énergie est donnée par :

$$J_{HPE}(E) \simeq J_{BPE}(E) \star S_{HPE}(E) \quad (6)$$

Cette approximation est d'autant plus valable que les seuils d'ionisation ont des intensités faibles comparativement aux parties basses pertes d'énergie.

3 Déconvolution des seuils d'ionisation à hautes pertes d'énergie

Une approche possible de la déconvolution des seuils d'ionisation repose sur le modèle simplifié linéaire (6) auquel il convient d'ajouter un terme de bruit. Comme tout problème de déconvolution, c'est un problème inverse mal posé [1] et la solution obtenue par filtrage inverse ("Fourier-Ratio" selon la terminologie d'Egerton) conduit à une amplification inacceptable du bruit haute fréquence. Pour pallier ce problème, Egerton propose d'effectuer un filtrage passe-bas préalable au calcul de la transformée de Fourier inverse :

$$S_{HPE}(E) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ h(\omega) \frac{j_{HPE}(\omega)}{j_{BPE}(\omega)} \right\} \quad (7)$$

Il apparaît donc que la méthode de Egerton laisse une grande latitude quant au choix du filtre $h(\omega)$ qui, classiquement, est de type gaussien. Une approche alternative consiste à imposer une contrainte de douceur sur la solution [5] et conduit à la méthode de Hunt [3] :

$$S_{HPE}(E) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{j_{BPE}^*(\omega) j_{HPE}(\omega)}{j_{BPE}^*(\omega) j_{BPE}(\omega) + \alpha c^*(\omega) c(\omega)} \right\} \quad (8)$$

Cette approche peut s'interpréter comme correspondant au choix d'un type particulier de filtre qui comparativement à l'approche classique offre l'intérêt d'être dépendant du signal considéré.

4 Déconvolution des parties basses pertes d'énergie

Compte tenu de l'équation (2), le spectre de diffusion simple est donné par :

$$\frac{S(E)}{I_0} = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \log \left(\frac{j(\omega)}{z(\omega)} \right) \right\} \quad (9)$$

C'est cette approche que l'on désigne sous le terme de déconvolution Log-Fourier. Sa mise en oeuvre impose en premier lieu de disposer de la réponse de l'instrument. Ce point a été résolu en effectuant une décomposition du spectre EELS en motifs élémentaires de type gaussien ou lorentzien. Il fait l'objet du paragraphe 5. Dans cette partie, on considère donc que la réponse de l'instrument $Z(E)$ est connue.

4.1 Méthode de Egerton

Tout comme pour le cas de la déconvolution linéaire, la déconvolution Log-Fourier est un problème mal posé et, de

façon similaire à l'approche retenue pour la déconvolution linéaire, Egerton propose d'effectuer un filtrage passe-bas préalable au calcul de la transformée de Fourier Inverse :

$$\frac{S(E)}{I_0} = \mathcal{F}^{-1} \left\{ h(\omega) \log \left(\frac{j(\omega)}{z(\omega)} \right) \right\} \quad (10)$$

La méthode d'Egerton admet également une interprétation en terme de régularisation de problème mal posé (régularisation au sens de Tikhonov). En effet, en considérant le logarithme de $j(\omega)$ (au lieu de $j(\omega)$), le problème de minimisation du critère :

$$C(s(\omega)) = \int |\log(j(\omega)) - \log(z(\omega)) - s(\omega)|^2 + \alpha |c(\omega)s(\omega)|^2 d\omega$$

admet une solution explicite qui s'exprime selon :

$$\frac{s(\omega)}{I_0} = \frac{1}{1 + \alpha c^*(\omega)c(\omega)} \log \left(\frac{j(\omega)}{z(\omega)} \right) \quad (11)$$

La contrainte de douceur est imposée par l'opérateur de régularisation $c(\omega)$. $S(E)$ est alors obtenu par transformée de Fourier inverse. Un point remarquable est que la solution donnée par l'équation (9) correspond au cas $\alpha = 0$. C'est donc l'estimateur des moindres carrés. D'autre part, la solution proposée par Egerton (10) a la même structure que la solution régularisée et peut donc s'interpréter comme résultant d'un choix particulier de contrainte de régularisation.

4.2 Extensions

L'équation (10) peut se récrire selon :

$$\begin{aligned} \frac{s(\omega)}{I_0} &= h(\omega) \log \left(\frac{j(\omega)}{z(\omega)} \right) = h(\omega) \log \left(1 + \frac{j(\omega) - z(\omega)}{z(\omega)} \right) \\ &= h(\omega) \log(1 + x(\omega)) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k} h(\omega) x^k(\omega) \end{aligned}$$

La méthode de Egerton s'interprète comme une combinaison linéaire des solutions régularisées des puissances successives de $x(\omega)$, la contrainte de régularisation étant la même quelle que soit la puissance de $x(\omega)$ considérée. Le bien fondé de ce choix peut être mis en cause, ce qui conduit à envisager une généralisation de la méthode de Egerton selon :

$$\frac{s(\omega)}{I_0} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k} g_k(\omega) x^k(\omega) \quad (12)$$

où cette fois, la contrainte de régularisation dépend de la puissance de $x(\omega)$ considérée. On peut justifier un tel choix de façon intuitive puisque la largeur de bande du signal diminue quand l'ordre de la self convolution augmente (cf. 2.4). Il apparaît donc opportun d'adapter la bande passante du filtre régularisateur à l'ordre de la self convolution. Un cas particulier intéressant est celui où $g_k(\omega) = g^k(\omega)$ qui conduit à la solution :

$$\frac{s(\omega)}{I_0} = \log(1 + g(\omega)x(\omega)) \quad (13)$$

Le filtre régularisateur $g(\omega)$ peut par exemple correspondre à une régularisation au sens de Tikhonov. A la différence de la solution (10), la régularisation est effectuée, cette fois, préalablement au calcul du logarithme.

5 Décomposition du spectre EELS en motifs élémentaires

On considère que le spectre EELS est constitué comme la somme de N motifs élémentaires de type gaussien (ou lorentzien). Ce signal, que l'on désigne de façon générique par $X(E)$ et qui peut représenter le spectre EELS original ou le résultat de la déconvolution, s'écrit donc :

$$X(E) = \sum_{k=0}^{N-1} A_k G_k(E) + B(E) \quad (14)$$

$$G_k(E) = \exp \left(-\frac{(E - E_k)^2}{2S_k} \right) \quad (15)$$

et $B(E)$ est un bruit additif supposé blanc. Pour la phase d'estimation des paramètres, nous avons opté pour une approche bayésienne inspirée de celle présentée dans [4]. Les paramètres sont obtenus par une version modifiée de l'algorithme de Newton-Raphson appliquée successivement à chaque groupe de paramètres $\mathbf{A} = \{A_k\}$, $\mathbf{E} = \{E_k\}$ et $\mathbf{S} = \{S_k\}$. L'arrêt de la procédure d'optimisation est contrôlée par un test de convergence.

6 Résultats et conclusion

6.1 Mise en oeuvre

Selection de J_{BPE} : c'est le signal correspondant aux faibles pertes d'énergie. Le point zero des pertes d'énergie est obtenu en déterminant le maximum du premier pic (pic sans perte).

Sélection de la réponse de l'instrument : pour cette phase nous avons utilisé l'algorithme de décomposition du paragraphe 5. Le motif $G_0(E)$ correspond à la réponse de l'instrument ; il est donc centré sur $E = 0$. A l'issue de la phase d'estimation des paramètres des différents motifs, la réponse de l'instrument est soit prise égale à $G_0(E)$, soit obtenue selon $Z(E) = J(E) - \sum_{k=1}^{N-1} A_k G_k(E)$. C'est cette dernière possibilité que nous avons retenue (fig. 1).

Déconvolution des parties HPE : En premier lieu, on soustrait le fond continu, modélisé [2] par une exponentielle décroissante AE^{-r} dont les paramètres sont estimés à partir des points du spectre EELS précédant le seuil d'ionisation. Cette procédure doit être répétée pour chaque seuil car l'approximation n'est valable que localement. On applique ensuite la procédure de déconvolution. Les deux méthodes utilisées sont la méthode d'Egerton (7) et la méthode de Hunt (8). Pour la méthode d'Egerton, le filtre régularisateur est un filtre passe-bas gaussien et pour la méthode de Hunt, on utilise une contrainte de douceur sur la dérivée seconde du signal.

Déconvolution des parties BPE : les deux méthodes utilisées sont la méthode d'Egerton (10) et la méthode proposée (13). Pour la méthode d'Egerton, on utilise un filtre passe-bas gaussien et pour la méthode proposée, on utilise une contrainte de douceur sur la dérivée seconde du signal.

Protocole expérimental : Le matériau analysé est un métal pur (Nickel) qui doit permettre de tester l'efficacité

des différentes méthodes. En effet, il possède deux seuils d'ionisation, un dans la région des faibles pertes d'énergie ($\approx 65\text{eV}$) et un dans les hautes pertes d'énergie ($\approx 850\text{eV}$). Le libre parcours moyen est $\lambda \approx 80\text{nm}$ à 120keV . On compare les résultats de la déconvolution de spectres EELS pour des échantillons d'épaisseur t croissante et qui comportent donc une contribution de diffusion multiple également croissante. Afin de pouvoir comparer les différentes méthodes présentées, les paramètres de réglage (largeur des filtres, paramètre de régularisation) sont choisis de façon à fournir une résolution dynamique équivalente. Une méthode est alors déclarée supérieure à une autre si le niveau de bruit résultant est plus faible.

6.2 Résultats et conclusions

Les différents graphes composant les figures 2 3 comportent 3 tracés : le spectre original (haut), le spectre déconvolué par les méthodes de Egerton (milieu) et le spectre déconvolué par la méthode de Hunt pour les parties HPE et par la méthode proposée pour les parties BPE (bas). En ce qui concerne la déconvolution des seuils d'ionisation à HPE, l'analyse des résultats (voir fig. 2) montre une légère supériorité de la méthode de Hunt qui fournit des spectres plus lisses (et donc plus facilement interprétables) que la méthode d'Egerton. En ce qui concerne la déconvolution des parties BPE, il convient d'une part, de noter que l'utilisation de la procédure de décomposition en motifs élémentaires a permis d'améliorer considérablement les résultats fournis par les deux méthodes. D'autre part, l'analyse des résultats (voir fig. 3) montre le meilleur comportement de la méthode proposée (spectres plus lisses). Bien que nous ne possédions pas actuellement d'explication satisfaisante à cet état de fait, c'est un point extrêmement intéressant. En effet, à la différence de la méthode de Egerton, dans la méthode proposée, la régularisation (linéaire) se fait préalablement au calcul du logarithme. Ceci permet donc d'envisager l'application de techniques plus élaborées permettant une meilleure prise en compte des propriétés statistiques du spectre EELS (processus de Poisson¹). Ce point est actuellement à l'étude.

Références

- [1] G. Demoment. *Déconvolution des signaux*. Cours de l'Ecole Supérieure d'Electricité, 1986.
- [2] R. F. Egerton. *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Plenum Press, 1986.
- [3] B. R. Hunt. Deconvolution of linear systems by constrained regression and its relationship to the Wiener theory. *IEEE TAC*, vol. 17, pp. 703–705, 1972.
- [4] A. Mohammad-Djafari. Une méthode Bayésienne pour la localisation et la séparation de sources de formes connues. *Actes du seizième colloque GRETSI*, Grenoble, pp. 135–138, 1997.
- [5] A. Tikhonov and V. Arsenine. *Méthodes de résolution des problèmes mal-posés*. Editions Mir, 1976.

¹Les auteurs tiennent à remercier G. Demoment et J. Idier du temps et des conseils qu'ils leurs ont donnés.

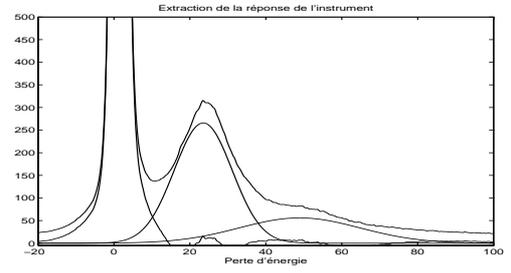


FIG. 1: Décomposition en motifs élémentaires et extraction de la réponse de l'instrument

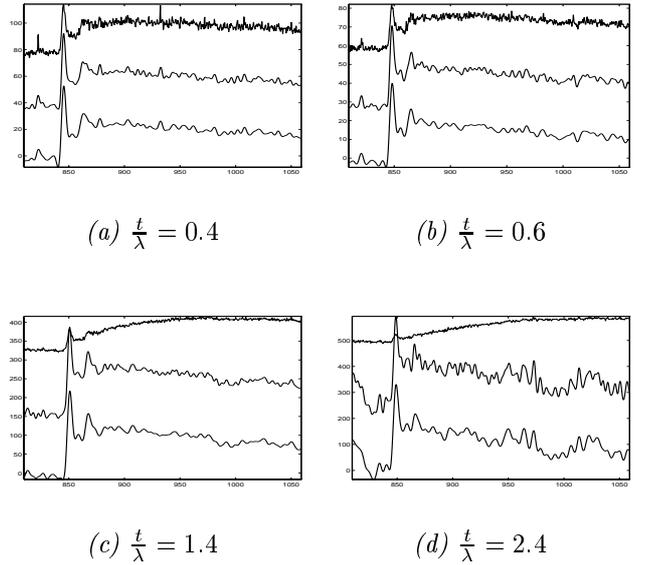


FIG. 2: Résultats de la déconvolution des parties HPE pour différentes valeurs de $\frac{t}{\lambda}$.

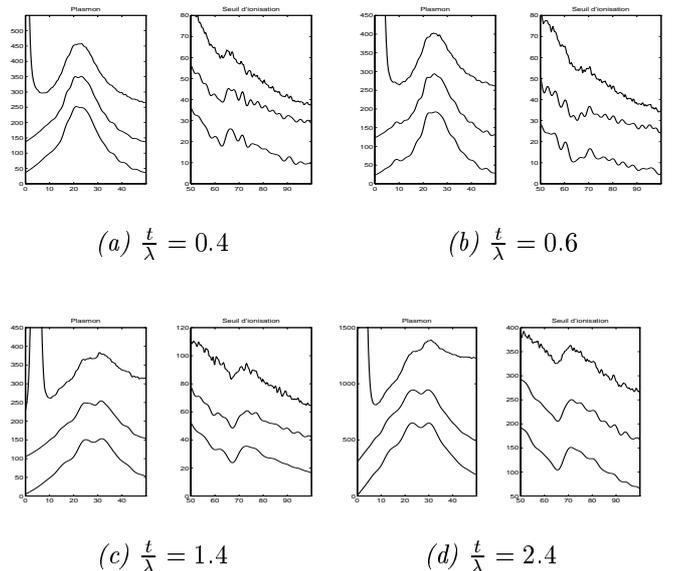


FIG. 3: Résultats de la déconvolution des parties BPE pour différentes valeurs de $\frac{t}{\lambda}$.