

Restauration en diffraction de rayon X en dispersion d'énergie

Ferréol SOULEZ^{1,2}, Charles CRESPIY¹, Valérie KAFTANDJIAN¹, Philippe DUVAUCHELLE¹

¹Laboratoire de Contrôle Non Destructif par Rayonnements Ionisants (CNDRI) – Insa Lyon
Université de Lyon – 20 Avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne cedex, France

²Centre Commun de Quantimétrie – Université Lyon I – 8 avenue Rockefeller, F-69373 Lyon CEDEX 08, France
ferreol.soulez@univ-lyon1.fr, valerie.kaftandjian@insa-lyon.fr

Résumé – Dans ce papier, nous proposons une méthode de restauration de spectre acquis en en diffraction de rayon X en dispersion d'énergie (EDXRD). En utilisant un modèle physique de formation des données, nous suivons une approche *maximum a posteriori* pour réduire le flou causé par la mauvaise résolution spectrale du détecteur et par la collimation très grossière des systèmes EDXRD utilisant des tubes à rayon X. Cette méthode extrait d'un fond continu les pics causés par la diffraction par des matériaux cristallins. Testé sur des données réelles (diffraction d'un morceau de graphite), notre algorithme a permis de d'extraire les pics de diffraction avec une bonne précision (environ 1 keV), y compris à haute énergie où très peu de photons sont mesurés.

Abstract – This paper proposes a method to restore energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) spectra and to extract diffraction peaks. It follows a *maximum a posteriori* approach using a physical model of the formation of the EDXRD data to remove blur caused by both the detector and the coarse angular resolution of X-ray tube based EDXRD setup. It separates peaks due to the diffraction by crystalline material from a continuous background. Tested on real data (graphite), our algorithm achieved to detect diffraction peaks with a good precision (about 1 keV depending on the peak position) even at high energy where very few photons were measured.

1 Introduction

La diffraction des rayon X fournit des informations sur la structure cristalline de la matière. Elle est couramment utilisée pour analyser des poudres afin d'y identifier les substances en comparant les spectres de diffraction mesurés avec une base de données[1]. Pour un matériau parfaitement cristallin, la distance inter-réticulaire d entre deux plans cristallins est liée à l'énergie du rayonnement E et à l'angle de diffraction θ par la loi de Bragg :

$$2d \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = n \frac{hc}{E}, \quad (1)$$

où n est un entier positif, h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

Les diffractomètres les plus courants sont en dispersion d'angle (ADXRD), c'est-à-dire qu'ils utilisent un rayonnement monochromatique et mesurent le nombre de photons diffractés en fonction de l'angle. Ces dispositifs sont très précis mais comportent des parties mobiles et peuvent être assez lents. Lorsque que les mouvements sont impossibles (*e.g.* observations *in situ* ou contrôle de sûreté de bagages) ou lorsque les paramètres cristallins varient dynamiquement (observation des variations de la structure cristalline avec la pression ou la température), seule la technique en dispersion d'énergie peut être utilisée. Elle consiste à illuminer l'échantillon avec un faisceau polychromatique et à mesurer les photons diffractés à un angle fixé avec un détecteur résolu en énergie comme illustré sur la figure 1. En analysant les pics présents dans le spectre ainsi me-

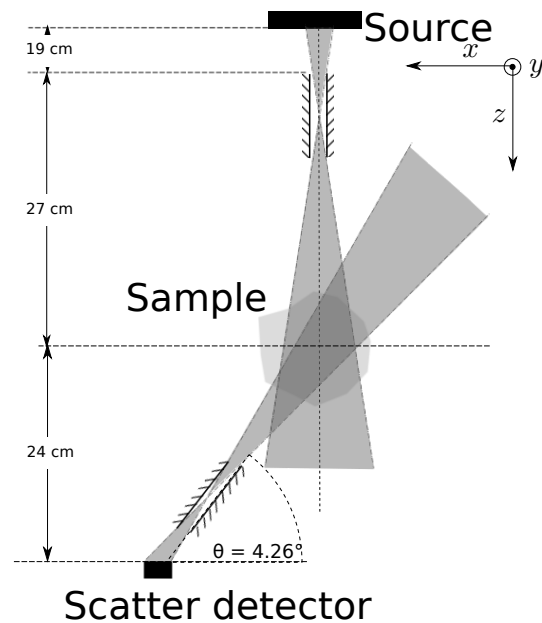


FIGURE 1 – Schéma du montage.

suré, il est possible de déterminer les distances inter-réticulaires et donc d'identifier le cristal. Si pour cela un synchrotron est la source idéale, pour des applications *in situ* ou en laboratoire seuls des tubes à rayon X peuvent être utilisés. Ceux-ci produisant un nombre limité de photons (en particulier à haute éner-

gie), la collimation angulaire d'un tel montage est relativement grossière pour collecter suffisamment de photons et garder un temps d'acquisition acceptable. Il en résulte un brouillage du spectre qui "étale" fortement les pics de diffractions[2]. À ce flou dont la largeur varie avec l'énergie, s'ajoute le flou lié au détecteur et les effets parasites (fluorescence, diffusion Compton...).

Nous proposons ici, une méthode basée sur une approche inverse, permettant de restaurer et d'extraire le spectre de diffraction "idéal" \mathbf{p} à partir des mesures \mathbf{y} . Pour cela, nous avons établis un modèle linéaire des différentes perturbations et définis des *a priori* sur les paramètres à estimer.

2 Méthode

2.1 Problème direct

En se basant sur les théories décrivant les phénomènes en jeu dans la diffraction en EDXRD, nous avons établi un modèle linéaire reproduisant les différentes déformations subies par le spectre "idéal" \mathbf{p} conduisant aux mesures \mathbf{y} :

$$\mathbf{y} = \mathbf{B} \cdot [\mathbf{t} \times (\mathbf{H} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{g})] + \mathbf{n}, \quad \text{où :} \quad (2)$$

\mathbf{H} est l'opérateur modélisant le flou causé par la mauvaise résolution angulaire du montage. Cet opérateur linéaire applique un flou variant continûment avec l'énergie. Il est très creux et peut s'appliquer rapidement.

\mathbf{g} est la composante continue du spectre permettant de prendre en compte la diffraction par une fraction amorphe de l'échantillon et les autres phénomènes parasitant la mesure comme la diffusion Compton et les diffusions multiples. En déconvolution d'image, une telle idée de séparer le fond continu des sources ponctuelles a déjà été proposée[3, 4].

\mathbf{t} est le produit du spectre de la source et de l'atténuation dans l'échantillon. On peut montrer qu'il est proportionnel au spectre mesuré par un détecteur placé en transmission[5]. Ce spectre présente globalement la forme du spectre de la source avec le rayonnement de freinage plus les raies de fluorescence de la cible (en général du tungstène). Ce spectre est relativement faible à haute énergie.

\mathbf{B} est l'opération modélisant le flou causé par la résolution finie en énergie du détecteur (largeur à mi-hauteur de 0.4 keV pour un détecteur au germanium). En pratique ce flou est approché par une convolution et \mathbf{B} peut être appliqué rapidement au moyen d'un transformée de Fourier.

\mathbf{n} est un terme d'erreur. C'est la somme du bruit de photons, du bruit thermique du détecteur et des erreurs d'approximation du modèle.

Ce modèle est décrit en détail dans [6].

Une attention particulière a été apportée à la construction de l'opérateur \mathbf{H} . En effet, il est calculé en estimant la distribution (la dispersion) de l'angle de diffraction effectif des photons mesurés par le détecteur. La forme de cette distribution, approximativement centré sur l'angle nominal du diffractomètre, dépend de la forme de l'échantillon et des collima-

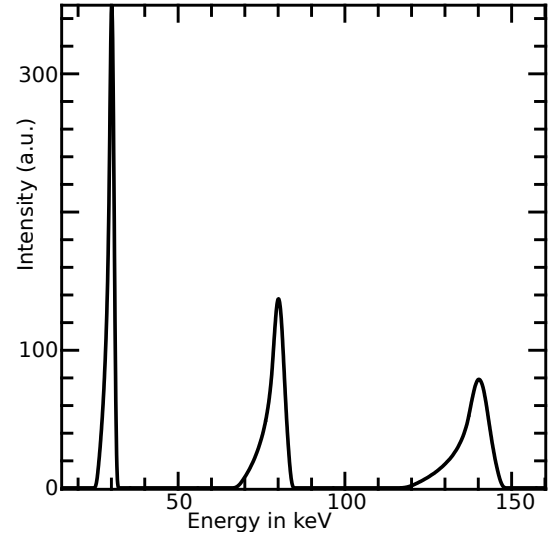


FIGURE 2 – Réponse du montage pour un spectre \mathbf{p} composé de trois pics d'intensité équivalente placés à 30 keV, 80 keV et 140 keV.

teurs. Cette distribution est une intégrale septuple qui ne possède pas de forme analytique et nous proposons de l'estimer par une méthode de Monte-Carlo plus efficace que la méthode de Riemann proposée par Langford[2, 7]. Enfin, la relation entre l'angle et l'énergie n'étant pas linéaire, si l'effet de cette dispersion est convolutif sur un spectre en angle (ADXRD), il ne l'est plus sur un spectre en énergie (en EDXRD). Dans notre application, nous avons choisi d'échantillonner \mathbf{p} de la même manière que les données \mathbf{y} . Suivant l'application, il est toutefois possible d'exprimer \mathbf{p} sur une grille régulière en distance inter-réticulaires, en transfert de quantité de mouvement ou en angle.

La figure 2 présente la réponse du montage à trois pics d'intensité équivalente situé à 30 keV, 80 keV et 140 keV. On peut y constater que la réponse de cet opérateur n'est pas stationnaire : les pics s'élargissent et présentent une asymétrie de plus en plus importante à mesure que leur position en énergie augmente.

2.2 Problème inverse

En plus du vecteur d'intérêt \mathbf{p} , nous devons aussi estimer conjointement la composante continue du spectre \mathbf{g} . Nous proposons pour cela une approche *maximum a posteriori* (MAP) en estimant les solutions $\{\mathbf{p}, \mathbf{g}\}^{\text{MAP}}$ qui minimisent la fonctionnelle $\Phi(\mathbf{p}, \mathbf{g})$:

$$\Phi(\mathbf{p}, \mathbf{g}) = \Phi_{\text{MV}}(\mathbf{p}, \mathbf{g} | \mathbf{y}) + \Psi_{\text{regul}}(\mathbf{p}) + \Theta_{\text{regul}}(\mathbf{g}), \quad (3)$$

où $\Phi_{\text{MV}}(\mathbf{p}, \mathbf{g} | \mathbf{y})$ est un terme d'attache aux données \mathbf{y} . $\Psi_{\text{regul}}(\mathbf{p})$ (resp. $\Theta_{\text{regul}}(\mathbf{g})$) est la fonction de régularisation des pics (resp. de la partie continue.). Ces minimisations sont effectuées par une méthode d'optimisation continue à grand nombre de paramètres (VMLMB [8]).

Le bruit étant la somme d'un bruit gaussien (détecteur) et d'un bruit de poisson (bruit de photons), nous définissons le

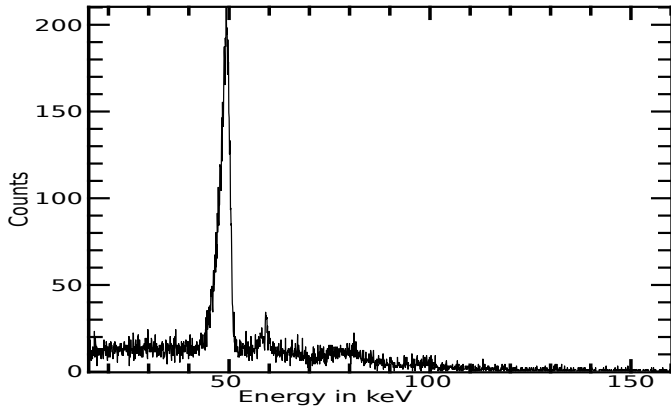


FIGURE 3 – Spectre EDXRD mesuré (y) du graphite.

Théorie (d'après[10])			Estimation	Erreur
d en Å	I/I_{max} en %	E en keV pour $\theta = 4.26^\circ$	Position du pic en keV	relative en %
3.370	100	49.49	49.11	0.77
2.132	2	78.23	77.66	0.73
2.036	3	81.92	80.69	1.5
1.800	1	92.66	ND	—
1.682	8	99.16	98.50	0.66
1.541	2	108.24	104.76	3.21
1.232	6	135.34	133.58	1.3
1.155	2	144.41	ND	—
1.120	2	148.92	149.47	0.37

TABLE 1 – Position théorique des pics ainsi que leur estimation d'après notre méthode et l'erreur relative correspondante sur la position. *ND* est pour non détecté.

terme d'attache au données Φ_{MV} pour un bruit gaussien non stationnaire comme proposé par Mugnier[9].

Le spectre de diffraction d'un cristal ayant peu de pics, nous proposons d'utiliser un *a priori* de parcimonie (moindre norme ℓ_1) sur p et à l'inverse un *a priori* de continuité (moindre norme ℓ_2 sur le gradient spectral) sur g . La réponse du système variant en énergie, une attention particulière a été portée sur la pondération spectrale des régularisations de manière à ne pas biaiser la position des pics de diffraction.

3 Résultats

Cette méthode a été testée sur un échantillon de graphite de 3 cm de côté. Les distances inter-réticulaires du graphite sont bien connues[10]. Le spectre mesuré par le détecteur au Ge pendant 600s est présenté à la figure 3. Ce spectre contient 1818 canaux compris entre 15 keV et 160 keV. La matrice H a été calculée d'après les paramètres géométriques du montage décrits à la figure 1. En l'absence de détecteur en transmission, nous avons estimé t d'après l'atténuation théorique du graphite et le spectre semi-empirique de Birch et Marshall[11] pour un tube de 160 kV avec anode en tungstène.

Sur la figure 4, on peut observer que sept pics de diffraction

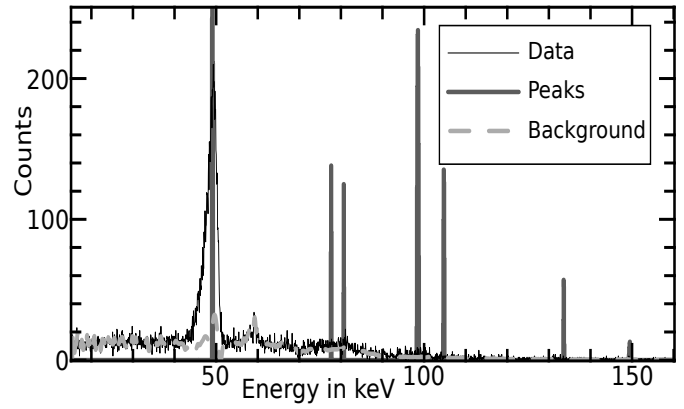


FIGURE 4 – Spectre mesuré du graphite (y) (en noir), du fond estimé $g \times t$ (en tiret gris clair) ainsi que des pics de diffraction p (en gris foncé).

ont été estimés avec une bonne précision. La plupart d'entre eux, à part le pic principal, sont difficiles à distinguer dans les données (Fig. 3), en particulier ceux à des énergies supérieures à 120 keV où très peu de photons sont détectés (< 5 par canal). Les deux pics non détectés sont les plus faibles d'après la théorie[10] ($< 2\%$ du pic principal). De plus, la raie de fluorescence K_α du tungstène (à ≈ 60 keV) n'a pas été confondue avec un pic de diffraction. La partie continue des données a été correctement ajustée par le terme de "fond" g .

4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce papier une méthode *maximum a posteriori* permettant de restaurer des spectres de diffraction acquis en EDXRD. Pour cela nous proposons de séparer la partie continue du spectre du faible nombre de pics de diffraction. A notre connaissance, c'est l'unique méthode proposée pour cela. Elle a été testée avec succès sur des données réelles en permettant d'extraire précisément les positions des pics même à haute énergie où peu de photons sont détectés. Ces résultats montrent clairement que (i) le modèle physique linéaire proposé fournit un bon ajustement des données et (ii) que les *a priori* proposés sont valides. Une version plus étendue de ce papier a été accepté dans le journal NIMA[6].

Comme l'atténuation et le spectre de la source n'ont été estimés que grossièrement, seule la position des pics et non leur intensité relative peut être utilisée pour l'identification de matériaux. L'utilisation du spectre transmis permettrait une meilleure estimation de ce terme t .

Toutefois, le réglage des hyperparamètres reste manuel et des travaux sont à réaliser pour définir une méthode automatique de réglage. Couplée avec une auto-calibration de la réponse H , cela permettrait une utilisation plus routinière de cette méthode et d'étendre les applications de l'EDXRD. Enfin, une extension naturelle de cette méthode est la reconstruction d'une carte 3D des paramètres cristallins de l'échantillon en utilisant un détecteur matriciel comme nous l'avons proposée[12].

Remerciement

Ce travail a été effectué dans le cadre du projet SPIDERS financé par l'ANR. L'algorithme présenté a été implémenté en Yorick¹, un langage développé par D. Munro.

Références

- [1] J. Hanawalt, H. Rinn, Identification of crystalline materials. classification and use of x-ray diffraction patterns, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed* 8 (1936) 244–247.
- [2] R. Luggar *et al.*, Determination of the geometric blurring of an EDXRD system and its use in the simulation of experimentally derived diffraction profiles, *NIMA-A*, 383 (2-3) (1996) 610–618.
- [3] J. Giovannelli, A. Coulais, Positive deconvolution for superimposed extended source and point sources, *A. & A.* 439 (1) (2005) 401–412.
- [4] P. Magain *et al.*, Deconvolution with correct sampling, *Astrophysical Journal* 494 (1998) 472.
- [5] G. Harding, J. Kosanetzky, Status and outlook of coherent-x-ray scatter imaging, *J. Opt. Soc. Am. A* 4 (5) (1987) 933–944.
- [6] F. Soulez, C. Crespy, V. Kaftandjian, P. Duvauchelle, Diffraction peaks restoration and extraction in energy dispersive X-ray diffraction, à paraître dans *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* (2011).
- [7] S. Pani *et al.*, Modelling an EDXRD system for drug detection, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 56 (3) (2009) 1238–1241.
- [8] E. Thiébaud, J.-M. Conan, Strict a priori constraints for maximum likelihood blind deconvolution, *JOSA-A* 12 (3) (1995).
- [9] L. M. Mugnier, T. Fusco, J.-M. Conan, Mistral : a myopic edge-preserving image restoration method, with application to astronomical adaptive-optics-corrected long-exposure images, *J. Opt. Soc. Am. A* 21 (10) (2004) 1841–1854.
- [10] M. Read, ASTM card 12-212, bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey (1960).
- [11] R. Birch and M. Marshall, “Computation of bremsstrahlung x-ray spectra and comparison with spectra measured with a Ge (Li) detector,” *Physics in Medicine and Biology*, vol. 24, pp. 505–517, 1979.
- [12] F. Soulez *et al.*, Spatial super-resolution for line parallel imaging in EDXRD, in *proc. ECNDT* (2010).

1. <http://yorick.sourceforge.net>