

УДК 519.242:539.1

Планирование эксперимента в задаче обнаружения и регистрации пиков в электронной спектроскопии. Козлов В.П., Кобрин М.С., Попова Л.П., Седунов Е.В. // Научное приборостроение. Приборы и средства автоматизации для научных исследований. Л.: Наука, 1987, с. 3-10.

Физически поставлена и математически сформулирована в терминах планирования спектроскопических экспериментов задача оптимизации режима развертки электронного спектра. Предложен алгоритм ее решения путем сведения нелинейной по параметрам задачи к последовательности линейных задач. Лит. - 6 назв., ил. - 3, табл. - 1.

І. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАУЧНОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

В.П.Козлов (ГОИ), М.С.Кобрин, Л.П.Попова, Е.В.Седунов (НТО АН СССР)

ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА В ЗАДАЧЕ ОБНАРУЖЕНИЯ И РЕГИСТРАЦИИ ПИКОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Электронная спектроскопия - один из наиболее перспективных методов анализа поверхности образца, позволяющий получить важную информацию об элементарной структуре, химическом анализе и связях поверхностных слоев веществ без его разрушения. Полезный сигнал энергетического спектра, представляющий собой поток электронов, принимается с мешающим фоновым сигналом и шумовой помехой. Поэтому основной сложностью исследования является выделение полезного сигнала и оценивание его характеристик.

Физическая постановка задачи

Объектом исследования служит система управления, регистрации и анализа энергетического спектра в электронном спектрометре [1]. Традиционная система регистрации потока электронов в электронном спектрометре, основу которой составляет дискретная развертка спектра при сканировании по кинетическим энергиям электронов, представлена на рис.1.

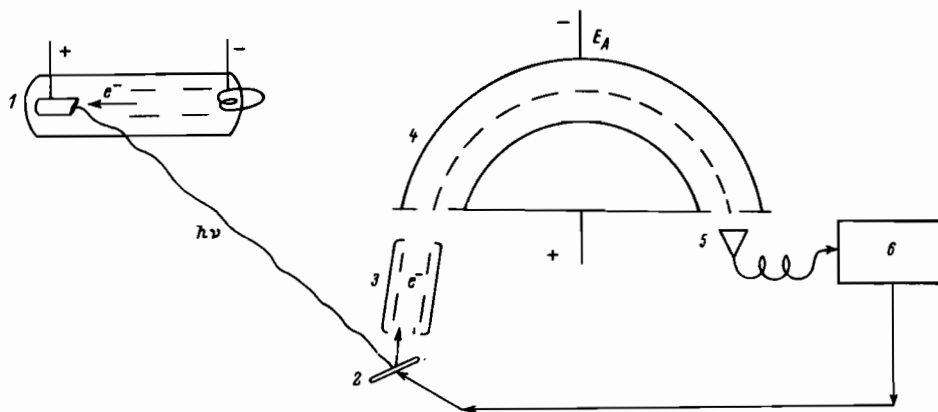


Рис.1. Схема электронного спектрометра:

1 - источник монохроматизированного излучения; 2 - исследуемый образец; 3 - электронно-оптическая система; 4 - энергоанализатор; 5 - детектор электронов - вторичный электронный умножитель; 6 - система управления и обработки информации

В основе метода лежит известное физическое явление, состоящее в том, что при облучении вещества моноэнергетическим пучком фотонов ультрафиолетового или рентгеновского излучения атомы образца эмиттируют электроны, кинетическая энергия которых зависит от энергии фотона $h\nu$ и энергии связи электрона с атомом $E_{св}$. Электронно-оптическая система (линза) осуществляет сбор, фокусирование и транспортирование электронов от поверхности образца до входа в энергоанализатор, который выполняет роль селектора, пропускающего на выход лишь электроны, обладающие кинетичес-

кой энергией, равной энергии настройки энергоанализатора E_A с точностью, определяемой его разрешением. Система управления и обработки информации [2] управляет дискретной разверткой спектра по кинетическим энергиям электронов и производит измерение интенсивности электронного тока при каждом значении напряжения развертки U_p , выражая интенсивность количеством электронов с данной кинетической энергией, поступивших на вход детектора за единицу времени. Меняя напряжение развертки U_p в некоторых пределах, можно добиться, что на детектор будут поступать электроны, обладавшие внутри атомов вещества энергией связи $E_{св} = h\nu - E_A - \varphi - U_p$, где φ - работа выхода, зависящая от материала образца и конструктивных особенностей прибора. В конкретном опыте величины $h\nu$, E_A и φ являются постоянными, а исследователя интересует зависимость $B(E_{св})$ - распределение интенсивности вторичных электронов по энергиям связи, или иначе, энергетический спектр электронов.

Модель энергетического спектра

На вход системы регистрации электронного спектрометра поступает сигнал в виде распределения электронов по энергиям $\delta(E)$. Технические средства электронного спектрометра (рис.1) позволяют получать последовательные отсчеты количества электронов с энергией $E_j \pm \Delta E/2$, зафиксированных за время t_j , причем E_j и t_j выбираются программой, заложенной в систему управления и обработки информации, а разрешающая способность энергоанализатора, характеризуемая величиной ΔE , остается неизменной. Аппаратная функция в таком приборе определена с точностью до параметра настройки E_j :

$$a_j(E) = \begin{cases} 1, & \text{если } E_j - \Delta E/2 \leq E \leq E_j + \Delta E/2, \\ 0 & \text{иначе,} \end{cases} \quad (1)$$

ΔE - предельно мало. В общем случае прибора с параллельным считыванием спектра в заданном диапазоне энергий аппаратная функция подчинена лишь условию

$$0 < a_j(E) < 1, \quad (2)$$

выражающему пропорциональность реакции прибора входному сигналу и конечность чувствительности детектора.

Таким образом, в j -ом измерении прибор регистрирует значение некоторого функционала от анализируемого энергетического спектра

$$y_j = \int a_j(E) \delta(E) dE + \xi_j, \quad j \in 1:n, \quad (3)$$

где ξ_j - носитель распределения $\delta(E)$, или исследуемый энергетический диапазон; ξ_j - случайная ошибка измерения, удовлетворяющая условиям:

$$E \xi_j = 0; \quad E \xi_j \xi_r = \sigma_j^2 \delta_{jr}; \quad \sigma_j^2 = T \sigma^2 / t_j = \sigma^2 / \rho_j,$$

где T - общее время эксперимента, δ_{jr} - символ Кронекера, ρ_j - вес j -го измерения, n - число различных измерений.

Анализируемый спектр $\delta(E)$, в свою очередь, содержит две составляющие:

$$\delta(E) = \delta_{ист}(E) + \delta_{\phi}(E), \quad (4)$$

где $\delta_{ист}$ - истинный спектр, $\delta_{\phi}(E)$ - фоновый сигнал.

Истинный спектр характеризует распределение интенсивности вторичных электронов по энергиям связи. Если бы вторичные электроны на своем пути к детектору не претерпевали никакого воздействия окружающей среды, приводящего к изменению кинетической энергии, их энергетический спектр являлся бы линейчатым с шириной линий, определяемой сверткой линии источника излучения с собственной шириной исследуемой орбитали. Однако в связи с тем, что глубина проникновения излучения значительно больше средней длины свободного пробега электронов приповерхностного слоя, образуется большое количество электронов, претерпевших неупругое рассеяние при выходе из более глубоких слоев образца. Такие потери энергии приводят к появлению почти непрерывного спектра с более плавными изменениями средней интенсивности вдоль шкалы энергий связи. Образование фоновых сигналов связано и со многими другими причинами. Прежде всего, фотоны и фотоэлектроны в камере и в районе образца попадают на металлические поверхности прибора - держатель образца, подложку, экраны, стенки камеры и энергоанализатора, что приводит к образованию свободных электронов практически произвольных энергий в диапазоне от 0 до $h\nu$. Аналогичный эффект образования свободных электронов вызывает рассеяние фотонов и фотоэлектронов на атомах и молекулах остаточных газов. Все указанные электроны можно рассматривать как некоторый непрерывный фоновый сигнал, маскирующий истинный энергетический спектр электронов исследуемых орбиталей.

Общая постановка задачи

Традиционная методика регистрации электронного спектра [3] рассчитана на диалоговый режим работы и включает следующие стадии:

оператор задает участок оканирования, шаг по шкале энергий и время измерения на каждом шаге;

система управления и обработки информации производит дискретную развертку спектра, вычисляет число электронов, поступивших на детектор за единицу времени на каждом шаге, и выводит на дисплей кусочно постоянный график $y(E)$;

оператор визуально анализирует график $y(E)$ на экране, выделяет интересующий его участок спектра, редактирует выбросы и помехи, сглаживает отсчеты, вычитает линейный фон и оцифровывает интенсивность и положение центра пика в полуавтоматическом режиме.

Недостатки такой методики очевидны: низкая производительность, субъективизм и большие погрешности в оценках параметров пиков, невозможность учесть априорную информацию о форме пика и фоне, которой, как правило, располагает исследователь. Поэтому возникает задача разработки алгоритма автоматического управления процессом регистрации электронных спектров, который за счет привлечения априорной информации позволил бы повысить точность оценивания интенсивности и положения центра пика.

Математическая формулировка задачи

Задача восстановления распределения $B(E)$ по результатам экспериментов (3) относится к классу некорректных обратных задач, и для получения физически разумных результатов требуется дополнительная априорная информация о классе возможных распределений $B(E)$. На основании имеющихся экспериментальных данных и теоре-

тических представлений можно сделать вывод, что в выражении (4) фоновый сигнал можно с большой точностью приблизить алгебраическим многочленом низкой степени, а истинный спектр - суммой нескольких гауссовских пиков, причем, как правило, не составляет труда выделить интервал на шкале энергий, в котором присутствует только один пик. Поэтому далее будем считать, что

$$\delta(E) = \sum_{k=0}^m \theta_k E^k + \theta_{m+1} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - \theta_{m+2}}{\theta_{m+3}} \right)^2 \right], \quad (5)$$

и задача сводится к оценке всех $\{\theta_i\}_{i=0}^{m+3}$ или части параметров.

Для решения этой задачи с максимальной точностью имеется свобода в выборе аппаратных функций $a_j(E)$, $j \in 1:n$ (включая и их число n), соответствующих им весов наблюдений $p_j = t_j/T$, а также метода оценивания параметров по результатам измерений по схеме (3).

Введем понятие плана ξ спектроскопического эксперимента [4] как совокупности условий измерений вида:

$$\xi = \{a_1(E), \dots, a_n(E); p_1, \dots, p_n\}, p_j > 0, \sum_{j=1}^n p_j = 1. \quad (6)$$

Если аппаратная функция $a_j(E)$ в j -ом опыте определена с точностью до параметра настройки E_j (см. (I)), то задача планирования эксперимента сводится к выбору оптимального закона сканирования $E_j(t)$, т.е. зависимости параметра настройки от времени, причем под планом эксперимента ξ можно понимать меру с функцией распределения $t_j(E)/T$, где $t_j(E)$ - функция, обратная к закону сканирования $E_j(t)$. Однако если на аппаратную функцию накладывается лишь условие (2), то задача ее выбора (при возможности физической реализации) оказывается более содержательной.

За критерий оптимальности планирования и анализа рассматриваемого эксперимента примем обобщенную дисперсию вектора $\hat{\theta}$ - определитель нормированной на общее время ковариационной матрицы $D(\xi, S)$, где S - метод оценивания:

$$\xi^* = \text{Arg inf}_{\xi, S} \det D(\xi, S). \quad (7)$$

В литературе по планированию эксперимента планы ξ^* получили название D - оптимальных.

Сведение задачи к случаю линейной параметризации

Основная трудность при решении задачи (7), как в части анализа, так и в части планирования, состоит в нелинейной зависимости модели (5) от параметров θ_{m+2} и θ_{m+3} . Как следствие, от этих параметров будет зависеть и матрица $D(\xi, S)$. В случае линейной параметризации регрессионной модели задача построения D - оптимальных планов регрессионных экспериментов достаточно хорошо исследована как в теоретическом [4], так и в вычислительном аспекте [5]. При нелинейной параметризации по аналогии с классической теорией могут быть также предложены методы последовательного анализа и планирования в постановке (7), но применение их в практических задачах сталкивается с серьезными проблемами из-за сложности итерационных алгоритмов и трудности проверки условий их сходимости.

В данной работе предлагается следующий путь обхода указанных трудностей. Предполагается, что параметр θ_{m+3} , отвечающий за ширину пика в модели электронно-

го спектра (5), может быть в каждом конкретном случае априори указан экспериментатором с приемлемой точностью и не представляет для него, как правило, большого интереса. Поэтому в дальнейшем будем считать параметр θ_{m+3} заданным и фиксированным. Пусть теперь значения параметра θ_{m+2} , отвечающего за положение центра пика на шкале энергий, пробегает с некоторым шагом выбранный энергетический диапазон $\xi = [E_{min}, E_{max}]$, в котором по предположению находится пик. На каждом шаге сканирования параметр θ_{m+2} фиксирован и известен, и поэтому в модель (5) входят как неизвестные только линейные параметры $\theta_0, \dots, \theta_m, \theta_{m+1}$.

Пусть на первом шаге $\theta_{m+2} := \theta_{m+2}^{(1)} = E_{min}$. Выберем симметрично по отношению к θ_{m+2} некоторый подинтервал, например, $[\theta_{m+2} - 3\theta_{m+3}, \theta_{m+2} + 3\theta_{m+3}]$ - окно сканирования, или в кодовых переменных $[-1, 1]$. Применяя методы решения задачи (7) с линейно входящими параметрами [3], [4], построим D - оптимальный план ξ^* . Далее, по результатам измерения электронного спектра, на функционалах плана ξ^* находятся оценки $\hat{\theta}_0^{(1)}, \dots, \hat{\theta}_m^{(1)}, \hat{\theta}_{m+1}^{(1)}$ неизвестных параметров. При реализации плана ξ^* необходимо его условия записать в натуральных переменных на шкале энергий.

На втором (и последующих) шаге при новом фиксированном значении параметра $\theta_{m+2} := \theta_{m+2}^{(2)}$ нет необходимости вновь решать задачу планирования эксперимента, так как кодовое значение параметра θ_{m+2} в интервале $[-1, 1]$ всегда равно нулю.

Сканирование заканчивается, когда θ_{m+2} принимает значение, равное E_{max} . На основании результатов сканирования за оценку параметра θ_{m+2} принимается это значение на том шаге, которому соответствует максимальное значение оценки $\hat{\theta}_{m+1}$. Естественно, за оценки $\hat{\theta}_0, \dots, \hat{\theta}_m$ принимаются оценки, полученные на этом же шаге.

Таким образом, исходная нелинейная по параметрам задача (7) сведена к последовательности линейных по параметрам задач такого же вида. При этом на каждом шаге вся информация о параметрах $\theta_0, \dots, \theta_m, \theta_{m+1}$, содержащаяся в результатах эксперимента по плану ξ , полностью определяется информационной матрицей

$$M(\xi) = \sigma^{-2} \left(\sum_{j=1}^n p_j f_{ji} f_{je} \right)_{i,e=0}^{m+1} = F^T \Sigma^{-1} F, \quad (8)$$

где

$$f_{ji}(E) = \begin{cases} E^i, & i \in 0:m, \\ \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - \theta_{m+2}}{\theta_{m+3}} \right)^2 \right], & i = m+1 \end{cases}$$

$$F = (f_{j0}, \dots, f_{jm+1})_{j=1}^n, \quad f_{ji} = \int_{\xi} a_j(E) f_{ji}(E) dF,$$

$$\Sigma = (\sigma_j^2 \delta_{jr})_{j,r=1}^n.$$

Наилучшие линейные несмещенные оценки параметров $\theta_0, \dots, \theta_m, \theta_{m+1}$ на каждом шаге вычисляются по формуле Гаусса-Маркова

$$\hat{\theta} = M^{-1}(\xi) F^T \Sigma^{-1} Y, \quad (9)$$

где $\hat{\theta} = (\hat{\theta}_0, \dots, \hat{\theta}_m, \hat{\theta}_{m+1})^T$, $Y = (y_1, \dots, y_n)^T$,

а их ковариационная матрица равна

$$D(\xi, \beta) = M^{-1}(\xi). \quad (10)$$

Легко, однако, заметить, что последующая процедура выбора максимального значения среди оценок $\hat{\theta}_{m+1}$ приводит к потере свойства несмещенности оценок (9).

В некоторых случаях исследователя могут не интересовать параметры фона $\theta_0, \dots, \theta_m$, а требуется как можно точнее оценить амплитуду пика θ_{m+1} и его центр θ_{m+2} . Для решения этой задачи также может быть использован описанный выше подход, с той лишь разницей, что на стадии планирования надо найти план, минимизирующий дисперсию оценки одного параметра θ_{m+1} . Понятно, что точность оценки $\hat{\theta}_{m+1}$ (а, следовательно, и оценки $\hat{\theta}_{m+2}$) в этом случае оказывается выше. Методы решения задачи (7) для оценки одного регрессионного параметра разработаны в работе [6].

Численная реализация и обсуждение результатов

В качестве одной из исследуемых моделей в машинном эксперименте была взята модель спектра в виде

$$b(E) = \theta_0 + \theta_1 E + \theta_2 E^2 + \theta_3 \exp\left[-\frac{(E - \theta_4)^2}{2\theta_5^2}\right],$$

где $\theta_0 = 0,2$; $\theta_1 = 0,05$; $\theta_2 = 0,1$; $\theta_3 = 0,8$; $\theta_4 = 0,513$; $\theta_5 = 0,333$;

$$y(E) = \int a(E) b(E) dE + \varepsilon,$$

$\varepsilon \in N(0, \sigma^2)$ — нормально распределенная ошибка, $\sigma^2 = 0,01$.

Параметр θ_5 принимался равным истинному значению, а параметры $\theta_i, i \in \{0, 4\}$ требовалось оценить, используя результаты машинного эксперимента по выбранному плану ξ .

Кроме процедуры моделирования результатов наблюдений в разработанную программу **WINDOW** входили процедуры поиска D -оптимальных планов ξ_{m+2}^* для оценки полного вектора $m+2$ линейно входящих параметров $\theta = (\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_{m+1})$, поиска оптимального плана ξ^* для оценки одного параметра θ_3 и вычисления оценок параметров по результатам машинного эксперимента по заданному плану ξ .

Для рассматриваемой модели спектра оптимальные планы изображены на рис. 2 и 3. В таблице приведены средние значения оценок параметров θ_3 и θ_4 , полученные на основании 20 машинных экспериментов по этим планам, а также по традиционному плану $\tilde{\xi}$ с аппаратными функциями вида (1).

Параметры	Истинные значения	Средние оценки параметров при плане		
		ξ^*	$\tilde{\xi}^*$	$\tilde{\xi}$
θ_3	0,8	0,902	0,828	0,041
θ_4	0,513	0,499	0,499	0,439

Эти расчеты, в частности, показывают, что погрешность в оценивании параметров спектра (амплитуды и положения пика) оказывается наименьшей при плане $\tilde{\xi}^*$

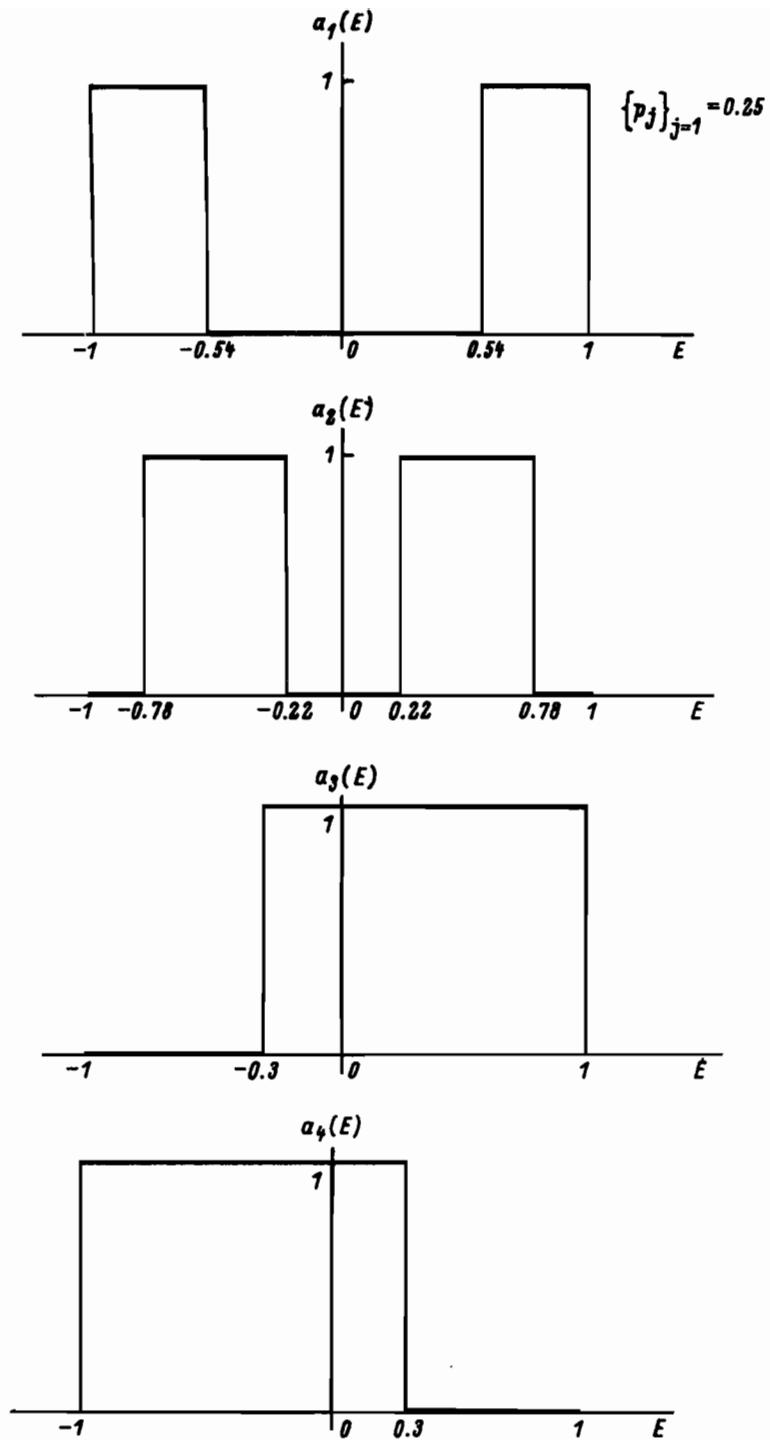


Рис.2. \mathcal{D} - оптимальный план для оценки параметров фона и пика

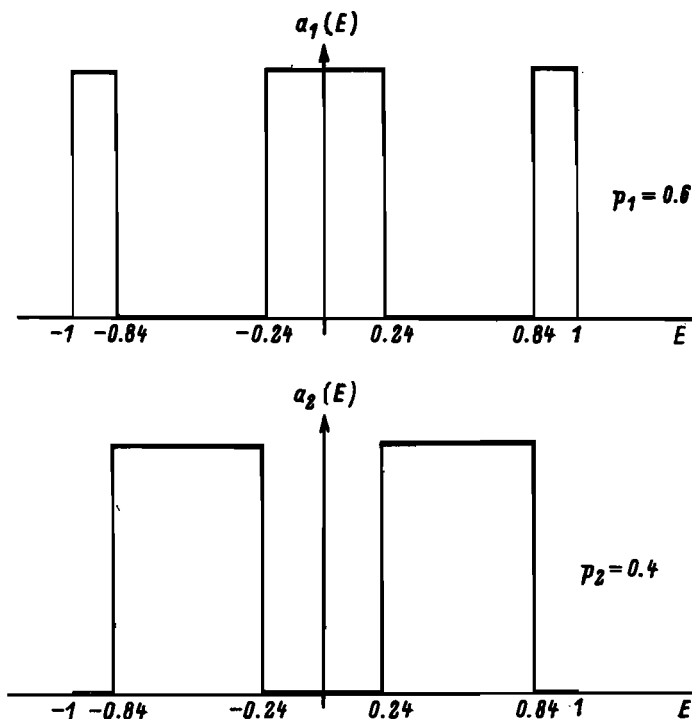


Рис.3. Оптимальный план для оценки амплитуды пика

(3,5 и 2,7 %), и что традиционный подход, ориентированный на предельно узкие спектральные окна, в тех же условиях дает относительную погрешность более чем в 25 раз выше. С точки зрения практики интересно отметить, что неточность изготовления целевых систем в пределах 2 % вызывает дополнительную погрешность в оценивании параметров, которая в среднем составляет около 1,5 %.

Предложенная методика имеет более широкие сферы применения, чем только электронная спектроскопия, но, конечно, в каждом конкретном случае должна быть сформулирована задача с учетом имеющейся априорной информации о спектре и возможностей управления процессом измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобрин М.С., Холин Н.А.// Тез.докл.П Всес.конфер.по автоматизации анализа химического состава вещества. М.: Наука, 1980, с.107.
2. Иванов И.А., Кобрин М.С.// Научные приборы СЭВ, 1985, № 36, с.3-16.
3. Кобрин М.С., Новиков В.Н., Френкель Е.В.// Научное приборостроение. Л.: Наука, 1983, с.124-126.
4. Козлов В.П.// Математические методы планирования эксперимента. Новосибирск.: Наука, 1981, с.74-101.
5. Карасина Е.Г., Козлов В.П.// Математические методы планирования эксперимента. Новосибирск.: Наука, 1981, с.243-251.
6. Козлов В.П.// Тез.докл.УП Всес.конфер.по автоматизации и планированию эксперимента в научных исследованиях. М.: МЭИ, 1980, с.89-91.