

Применение вейвлет-преобразования для анализа спектрограмм, полученных на Оже-спектрометре 77-30569/355664

04, апрель 2012

Романова Т. Н., Плаксина М. В.

УДК 537.5; 004.9

МГТУ им. Н.Э. Баумана

mstu@sevik.ru

В настоящее время в области анализа гетероструктур актуальны методы исследования состава и структуры внешней поверхности твердых тел. Одним из таких методов является метод Оже-электронной спектроскопии. Оже-эффект заключается в извлечении электрона с одной из внутренних электронных оболочек атома под действием первичного электронного пучка. При каждом значении напряжения всегда найдется такое магнитное поле, при котором вылетевший с поверхности образца электрон попадет в щель измерителя. Численные значения напряжения записываются в цифровой форме, поэтому импульс тока в измерителе будет соответствовать какому-то напряжению. Оно равно энергии связи электрона, вылетевшего из того или иного атома. Величина импульса заносится в память компьютера и выдается на экран в виде спектра. На нем пики принадлежат разным элементам. В настоящее время спектрограммы, полученные на Оже-спектрометре ЭСО-3, анализируются экспертами вручную с использованием специальных атласов Оже-спектров чистых материалов. Анализ элементного состава производится методом сопоставления Оже-спектров с данными из атласов. Расположение пика в энергетическом спектре Оже-электронов несет информацию о химической природе атомов, его амплитуда — об их концентрации. Взаимодействия атома с его окружением проявляются в форме Оже-пиков и их энергетических сдвигах. Таким образом, определяющими факторами при Оже-анализе являются энергетическое положение и форма Оже-линий. Однако, в реальных спектрах эти характеристики Оже-линий могут несколько изменяться из-за того, что измерение полезного сигнала (тока) при заданном напряжении на аноде Оже-спектрометра всегда сопровождается генерацией шума разного происхождения. Источники помех могут находиться как вне, так и внутри самой системы. Помехи в

Оже-спектрометре носят непредсказуемый случайный характер и представляют собой комплекс различных шумов. Борьба с такими помехами представляет наибольшие трудности. Помехи понижают контрастность полезного сигнала и повышают погрешность измерения как энергии связи E_{CB} электрона с атомом, так и численных значений интенсивности силы тока I .

Для повышения контрастности полезного сигнала и понижения погрешности измерения энергии связи E_{CB} электрона с атомом и численных значений самого сигнала I необходимо разработать методы фильтрации от шума Оже-электронных спектров. Хорошее разрешение сигнала по интенсивности тока I требуется для проведения количественного анализа исследуемого образца материала, а хорошее разрешение сигнала по энергии связи электронов E_{CB} требуется для его качественного химического анализа.

На рис. 1 представлен общий вид электронного спектра, полученного на Оже-спектрометре ЭСО-3. Символами отмечены пики, соответствующие химическим элементам: P – фосфор, C – углерод, In – индий, Sb – сурьма, O – кислород. На вертикальной оси указана относительная интенсивность тока электронов, попадающих в измерительный цилиндр после усиления при 1200 значениях энергии связи электрона с атомом. Наличие электронных шумов, как положительных, так и отрицательных, отчётливо прослеживается. При увеличении спектра характер шумов наблюдается самый различный: некоторые пики имеют чётко выраженный треугольный, т.е. пилообразный характер, другие имеют плато той или иной протяжённости, третьи состоят из ряда следующих друг за другом шумовых импульсов.

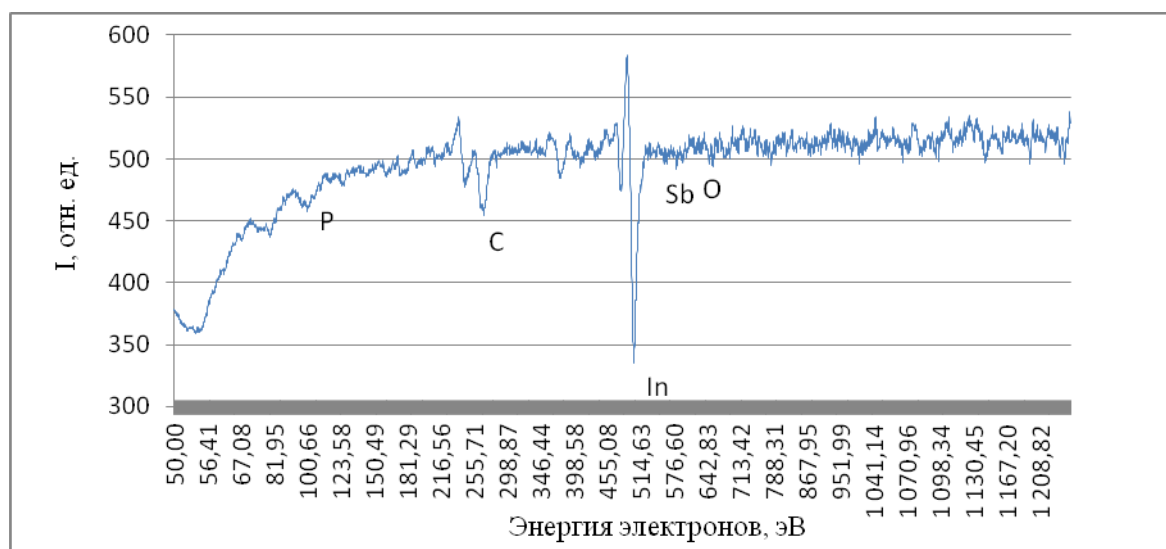


Рис. 1. Электронный спектр, полученный на Оже-спектрометре

Был проведен обзор существующих исследований методов очистки сигналов от шума. В результате были найдены:

- 1) исследование метода очистки от шума спектров, полученных на масс-спектрометре; метод основан на дискретном вейвлет-преобразовании с применением вейвлета Добеши [1].
- 2) исследование метода очистки сигнала электрокардиограмм; метод основан на быстром вейвлет-преобразовании с применением вейвлетов Добеши, Симлета, Хаара и Мейера [2].

Так как спектры масс-спектрометра, электрокардиограммы и спектры Оже-спектрометра имеют свои характерные особенности — форма, величина пиков, периодичность (для электрокардиограмм), случайный характер пиков (для Оже- и масс-спектров), то необходимо проводить исследование очистки от шума с учетом особенностей каждого из сигналов, которые и надо учитывать при выборе материнского вейвлета.

Целью данного исследования является оценка эффективности вейвлет-преобразования для очистки от комплексных помех электронного спектра, полученного на Оже-спектрометре.

Для автоматизации анализа химической структуры вещества с применением Оже-спектрометра разработан программно-технический комплекс. На начальном этапе создания комплекса была разработана экспертная система, которая, используя базу знаний, определяет химический состав образца [2]. В качестве фактов, используемых для формирования правил в базе знаний используются данные об энергии связи электронов (эВ) [3]. Спектр перед подачей на вход экспертной системы необходимо очистить от шума.

Для фильтрации спектра от шума было принято решение использовать вейвлет-преобразование. Вейвлет-преобразование имеет существенное преимущество перед преобразованием Фурье, прежде всего за счет свойства локальности у вейвлетов. В вейвлет-преобразовании операция умножения на окно содержится в самой базисной функции, которая сужает и расширяет окно. Отсюда появляется возможность адаптивного к сигналу выбора параметров окна. Подвижное частотно-временное окно одинаково хорошо выделяет и низкочастотные, и высокочастотные характеристики сигналов. Это свойство вейвлет-преобразования дает ему большое преимущество при анализе локальных свойств сигналов. Вейвлет-преобразование позволяет судить не только о частотном спектре сигнала, но также о том, в какой момент времени появилась та или иная гармоника. С помощью вейвлетов можно

анализировать прерывистые сигналы, либо сигналы с острыми всплесками. Кроме того, вейвлеты позволяют анализировать данные согласно масштабу, на одном из заданных уровней (мелком или крупном) [4].

При решении серьезных задач в области обработки сигналов желательно применение хотя бы нескольких типов вейвлетов с последующим сравнением результатов и выбором наилучших из них. Выбор используемого вейвлета, в общем случае, зависит от свойств конкретного сигнала. Более гладкие вейвлеты создают более гладкую аппроксимацию сигнала, «короткие» вейвлеты лучше отслеживают пики аппроксимируемой функции.

Исследование применения вейвлет-преобразования для очистки спектра от шума проводилось с применением следующих типов вейвлетов: Хаара, Симплета и Коифлетса (рис. 2). Разработаны программы в среде MatLab, реализующие очистку спектра от шума с применением вышеуказанных вейвлетов [4,5].

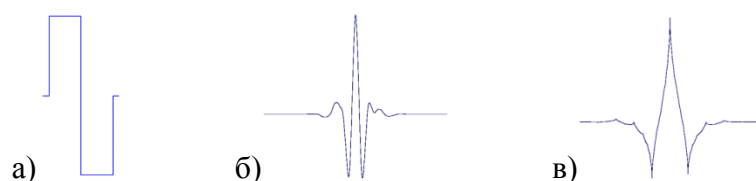


Рис. 2. Типы вейвлетов: а) вейвлет Хаара; б) вейвлет Симплета 8-го порядка;
в) вейвлет Коифлетса 1-го рода

Вейвлет Хаара является ортогональным (рис. 2а). Для частотно-временного анализа этот базис плохо подходит, так как частотная локализация у него слабая. Также вейвлет Хаара имеет резкие границы, т.е. недостаточную гладкость, при этом нет ясности относительно того, насколько последнее обстоятельство может повлиять на качество синтеза непрерывных сигналов.

На рис. 3 видно, что после очистки спектра с применением вейвлета Хаара уменьшилась интенсивность пиков, соответствующих элементам Sb (сурьма) и О (кислород) (рис. 1) на интервале энергии от 570 до 700 эВ, это в дальнейшем ведет к возможным ошибкам экспертной системы при дальнейшем анализе спектра.

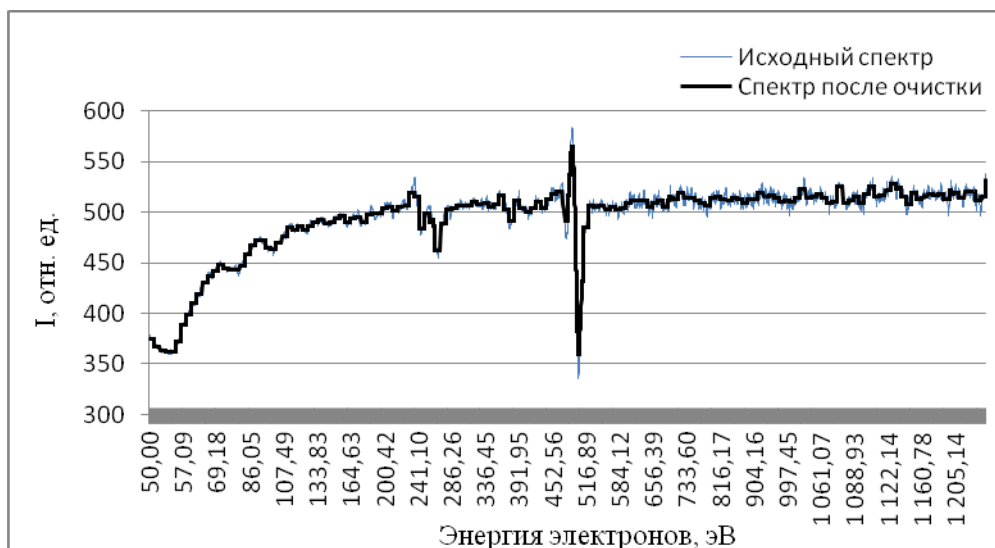


Рис. 3. Очистка спектра с применением вейвлета Хаара

Рассмотрим близкий к симметричным вейвлет Симплета. Различают вейвлеты Симплета разного рода, для нашей задачи в качестве материнского был выбран вейвлет 8-го порядка (рис. 2б). На рис. 4 видно, что пики на спектре, соответствующие химическим элементам, стали уже наиболее выраженными, чем после применения вейвлета Хаара. Спектр стал более сглаженным.



Рис. 4. Очистка спектра с применением вейвлета Симплета 8-го порядка

В качестве вейвлета Коифлетса был выбран вейвлет 1-го рода (рис. 2в). На рис. 5 представлен результат очистки спектра с использованием в качестве материнского вейвлета Коифлетса. Очищенный спектр, имеет более острые пики, это обусловлено формой выбранного вейвлета.



Рис. 5. Очистка спектра с применением вейвлета Кофлетса 1-го рода

Для оценки погрешности каждого из вышеуказанных методов очистки от шума выбран интервал от 257 до 277 эВ. Результат очистки на данном интервале сравнивался с эталонным пиком (обозначен линией с окружностями), который соответствует углероду (рис. 6).

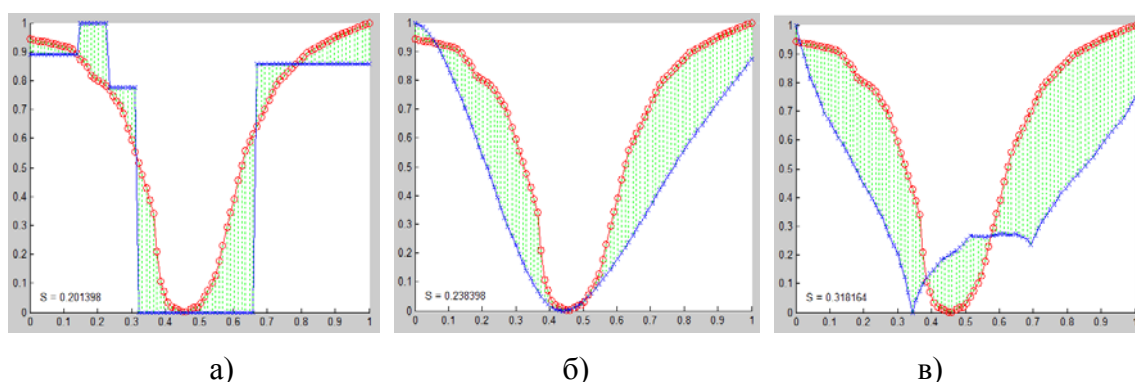


Рис. 6. Результаты очистки спектра на интервале от 257 эВ до 277 эВ с использованием вейвлетов: а) Хаара; б) Симлета 8-го рода; в) Кофлетса 1-го рода

Для каждого метода была вычислена средняя квадратическая погрешность (среднеквадратическое отклонение) по формуле 1.1.

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.1)$$

Результаты вычислений приведены в таблице 1.

Результаты вычисления средней квадратической погрешности.

№	Тип материнского вейвлета	Средняя квадратическая погрешность
1	Вейвлет Хаара	0.201398
2	Вейвлет Симлета 8-го порядка	0.238398
3	Вейвлет Коифлетса 1-го рода	0.318164

Наименьшая погрешность у метода с применением вейвлета Хаара. Однако, для очистки спектрограммы применение этого вейвлета нецелесообразно, так как для дальнейшего анализа спектра необходимо анализировать непосредственно форму пика, а преобразование на основе вейвлета Хаара значительно изменяют эту форму, что в дальнейшем приведет к ошибке определения химического элемента или соединения. *Значительно лучший результат относительно формы пика дает метод, основанный на вейвлете Симлета 8-го рода. Форма пика почти совпадает с формой пика эталона, нет лишних изгибов и изломов. Погрешность этого метода также небольшая и отличается от погрешности предыдущего метода всего на 0.037.* Анализируя результат, полученный методом, основанным на вейвлете Коифлетса 1-го рода (рис. 6в), нетрудно заметить, что форма пика нарушена, присутствуют лишние изгибы и изломы, что для дальнейшего анализа является минусом. Погрешность метода больше погрешностей двух предыдущих методов и равна 0.318164.

Очищенная от шума с применением вейвлет-преобразования спектрограмма далее подается на вход экспертной системе, которая будет производить дальнейший анализ спектра с целью идентификации химических элементов входящих в состав вещества.

Выводы

1. На основании проведенного анализа существующих подходов к фильтрации нестационарных сигналов в качестве математического аппарата выбран кратномасштабный вейвлет-анализ, применение которого позволяет выделить и сохранить локальные особенности сигнала – пики Оже-спектрограммы, по которым проводится качественный химический анализ.

2. Материнский вейвлет для проведения фильтрации должен обладать свойством ортогональности и возможностью реконструкции сигнала. В результате

проведенного исследования в качестве материнских вейвлетов были выбраны: вейвлет Хаара, вейвлет Симплета 8-го порядка, вейвлет Коифлетса 1-го рода.

3. Разработаны программы в среде MatLab, реализующие очистку эталонного спектра от шума с применением вышеуказанных вейвлетов. Проведено сравнение полученных результатов с применением среднеквадратической погрешности.

4. Проведенные исследования показали, что из всех трех вейвлетов наилучший результат дал метод, основанный на вейвлете Симплета 8-го рода.

5. Разработан программно-технический комплекс, который решает следующие задачи:

- проводит фильтрацию Оже-спектрограммы от комплексного шума с использованием выбранных вейвлетов;
- на основе работы модуля экспертной системы получает качественный химический состав исследуемого образца материала;
- автоматизированное рабочее место эксперта предоставляет дружественный интерфейс для модификации базы знаний с целью улучшения качества проводимого химического анализа.

Литература

1. Kevin R. Coombes, Spiridon Tsavachidis, Jeffrey S. Morris, Keith A. Baggerly, Mien-Chie Hung, and Henry M. Kuerer. Improved Peak Detection and Quantification of Mass Spectrometry Data Acquired from Surface-Enhanced Laser Desorption and Ionization by Denoising Spectra with the Undecimated Discrete Wavelet Transform // Proteomics 2005, 5:4107-4117.
2. Марченко Н. А., Литовских Ю. А.. Использование вейвлет-преобразования для очистки сигналов электрокардиограмм// Вестник Национального технического университета «ХПИ», Сборник научных трудов, тематический выпуск «Системный анализ, управление и информационные технологии», №67. – Харьков. – 2010.
3. Плаксина М.В., Зленко В.Я., Валюхов Д.П. База знаний для создания экспертной системы Оже-спектрометра// Материалы научно-практической конференции «Инфо - 2007», с. 176-178
4. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. – М.: Мир. – 1971. – 493 с.
5. Дьяконов В.П., Абраменкова И.В. MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Специальный справочник. – СПб: Питер. – 2002. – 608 с.

Application of wavelet-transforma for analysis of spectrograms obtained with Auger spectrometer

77-30569/355664

04, April 2012

Romanova T.N., Plaksina M.V.

Bauman Moscow State Technical University

mstu@sevik.ru

The method of Auger-electron spectroscopy for studying the content and structure of a solid body external surface is considered in this article. The authors propose a procedure of clearing the electronic spectrum from noise, based on the wavelet-transform. A comparative analysis of the quality of clearing for three types of wavelets was carried out.

Publications with keywords: [Wavelet transform](#), [chemical structure of materials](#), [analysis of heterostructures](#), [Auger effect](#), [Auger spectrometer](#), [Haar wavelet](#), [Symlet wavelet](#), [Coiflet wavelet](#)

Publications with words: [Wavelet transform](#), [chemical structure of materials](#), [analysis of heterostructures](#), [Auger effect](#), [Auger spectrometer](#), [Haar wavelet](#), [Symlet wavelet](#), [Coiflet wavelet](#)

References

1. Kevin R. Coombes, Spiridon Tsavachidis, Jeffrey S. Morris, Keith A. Baggerly, Mien-Chie Hung, Henry M. Kuerer. Improved Peak Detection and Quantification of Mass Spectrometry Data Acquired from Surface-Enhanced Laser Desorption and Ionization by Denoising Spectra with the Undecimated Discrete Wavelet Transform. *Proteomics*, 2005, no. 5, pp. 4107-4117.
2. Marchenko N. A., Litovskikh Iu.A. Ispol'zovanie veivlet-preobrazovaniia dlia ochistki signalov elektrokardiogramm [Using the wavelet transform for ECG signals cleaning]. *Vestnik Natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta «KhPI»*, *Sbornik nauchnykh trudov, tematicheskii vypusk «Sistemnyi analiz, upravlenie i informatsionnye tekhnologii»* [Vestnik NTU "KhPI". Collection of scientific papers. Thematic iss. "System analysis, control and information technologies"]. Khar'kov, 2010, no. 67, pp. 8-12.
3. Plaksina M.V., Zlenko V.Ia., Valiukhov D.P. Baza znanii dlia sozdaniia ekspertnoi sistemy Ozhe-spektrometra [The knowledge base for creating an expert system of the Auger spectrometer]. *Materialy nauchno-prakticheskoi konferentsii «Info - 2007»* [Proc. of the scientific-practical conference "Info - 2007"]. Sochi, 2007, pp. 176-178.

4. Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A., Nordberg R., Hamrin K., Hedman J., Johansson C., Bergmark T., Karlsson S., Lindgren I., Lindberg B. *ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy*. Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967. 413 p. (Russ. ed.: Siegbahn K., Nordling K., Fahlman A., Hedman I., Iokhanson G., Bergmark T., Karlsson S., Lindgren I., Lindberg B. *Elektronnaia spektroskopiia*. Moscow, Mir, 1971. 493 p.).
5. D'iakonov V.P., Abramenkova I.V. *MATLAB. Obrabotka signalov i izobrazhenii. Spetsial'nyi spravocnik* [MATLAB. Signal and image processing. Special Handbook]. SPb., Piter, 2002. 608 p.