

VI° SEMINARIO NACIONAL Y II° LATINOAMERICANO
DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X

Comité Nacional de Espectroscopia de Rayos X
Noviembre - 1987

Bahía Blanca - Buenos Aires - Argentina

UTILIZACION DE TÉCNICAS ESTADÍSTICAS EN EL ANÁLISIS DE DECONVOLUCION DE ESPECTROS ELECTRONICOS XPS Y AUGER.

Dra. Mirta Beatriz Puentes

Planta Piloto de Ingeniería Química - UNS - CONICET
12 de Octubre 1842 - 8000 BAHIA BLANCA

I. INTRODUCCION

En el análisis de espectros XPS y AUGER, es importante realizar la separación de los picos que lo integran y estimar su intensidad. Para ello, se implementa una metodología que incluye: a) filtro del espectro; b) sustracción de la línea de base (o background inelástico); c) deconvolución (separación de las distribuciones que integran el espectro) y d) cálculo del error de estimación promedio, incluyendo test de bondad de ajuste.

Se implementó un software (FORTRAN IV plus) que permite utilizar la metodología propuesta a partir de espectros experimentales. La bondad de la metodología se probó con espectros simulados.

II. METODOLOGIA DE ANALISIS

II.1. Filtro del Espectro

Dado que en general, los datos experimentales de un espectro llevan implícitos ruidos (efectos no deseados de medición, transmisión y otros), es necesario realizar en primera instancia un filtro del mismo. Existen varias técnicas (4)(7). Dado que se trata de funciones exponenciales, en esta metodología se utilizan las medias móviles geométricas por ser de sencilla aplicación.

$$(1) \quad Y_{o_i} = \left(\prod_j Y_{o_{i+j}} \right)^{1/M}$$

$-1 \leq j \leq 1$	$M = 3$
$-2 \leq j \leq 2$	$M = 5$
$-3 \leq j \leq 3$	$M = 7$

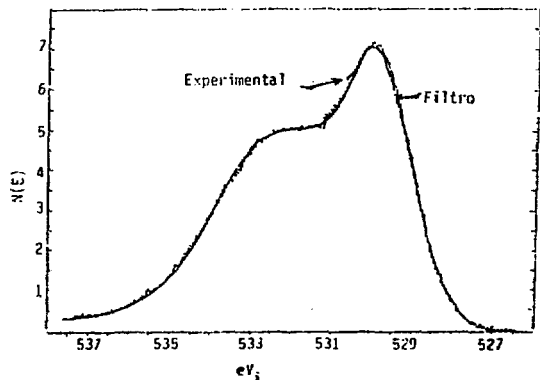
donde M: número de puntos del promedio móvil (M = 3,5,7)

$Y_{o_{i+j}}$: Valores experimentales del espectro (N(E))

Y_{o_i} : Valores filtrados del espectro

La metodología permite realizar hasta 50 iteraciones del filtrado. Los análisis efectuados muestran que con 5 iteraciones y M = 3 se obtienen buenos alisamientos de las curvas originales sin disminuir en forma significativa la altura de las mismas ni perder demasiados puntos en los extremos.

GRAFICO 1: Espectro Experimental y Filtro.



II.2. Cálculo y Sustracción de la Línea de Base

El paso siguiente es la sustracción de la línea de base o background inelástico B(eV). Salvo en casos donde se conoce exactamente su comportamiento, existen dos criterios para determinarla (1)(3)(5):

a) función lineal $B_1(eV_i) = a + b eV_i$ (2)

b) Método iterativo (supone que el área del B(eV) es proporcional al área del/de los picos):

$$B_2(eV_i) = \frac{(a - b) Q}{(P + Q)} + b \quad (3)$$

donde: $Q = h \left\{ \sum_{i=1}^k N(E_i) - 0.5 [N(E)_1 - N(E)_k] \right\}$

k : número de puntos en el eje eV igualmente espaciados

h : separación entre puntos de eV

P : área total del espectro (sin background)

Se realizó un estudio para analizar y acotar el error que puede cometerse sustrayendo con el método a) un B(eV) de tipo b) y viceversa. Para ello, se utilizan espectros simulados con 1 y 2 picos de distribución normal $N(\mu, \sigma)$ (se prevé realizarlo también para tres picos) y los dos tipos de B(eV). Se consideran los errores en: corrimiento de picos, estimación de altura e intensidad (área) de cada pico. La relación considerada es pendiente del B(eV) ($a - b = \Delta N(E)$) versus altura del pico (H). Se analizan los errores porcentuales en intensidad $E(I)\%$ en función de $K = H/\Delta N(E)$.

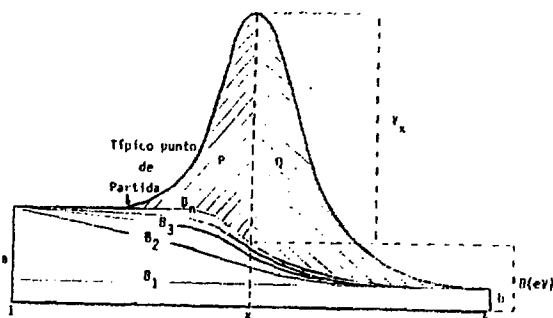


GRAFICO II: Sustracción de B(eV) por Método Iterativo (B(eV) Proporcional al área del Pico)

Para 1 y 2 picos, los valores de $\Delta N(E)$ considerados fueron 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5. Se presentan dos casos:

II.2.1. Espectros Unimodales

Se generaron 70 espectros con posición y amplitud fijas: $N(\mu, \sigma)$ respondiendo a las posibles combinaciones de los valores de $\Delta N(E)$, $H = 1.0, 1.75, 3.5, 5.37$ y 6.92 , y ambos tipos de B(eV).

En el caso de B(eV) lineal y sustracción con método iterativo, los $E(I)$ son por defecto. Para $K \geq 2$, el corrimiento del pico no supera al 0.1% (por defecto). La tendencia de $E(I)$ permanece estable ante cambios de amplitud (SD), aunque el error disminuye levemente cuando SD se incrementa.

En el caso contrario (B(eV) proporcional, sustracción lineal), los errores son por exceso. La posición del pico no varía en más del 0.16% (mayor corrimiento registrado).

Los límites de $E(I)\%$ según distintos valores de K figuran en el cuadro I.

II.2.2. Espectros bimodales

Se tomaron los mismos valores de $\Delta N(E)$ y dos distribuciones normales: $N_1(\mu_1, \sigma_1)$, $h_1 - N_2(\mu_2, \sigma_2)$, h_2 . Para analizar los efectos de amplitud y altura en ambas posiciones, se intercambiaron σ_1 con σ_2 y h_1 con h_2 de manera tal de no afectar el rango de eV. Se simularon 140 espectros que responden a las distintas combinaciones de $\Delta N(E)$, los dos tipos de B(eV) y los diez casos posibles que surgen de los intercambios entre σ y h :

a) $\sigma_1 < \sigma_2$ (a.1 $h_1 < h_2$; a.2 $h_1 = h_2$; a.3 $h_1 > h_2$)

En el primer pico (de menor amplitud), los $E(I)$ son, en su mayor parte por exceso cuando se sustrae B(eV) de tipo lineal a uno proporcional (P/L). El caso contrario (L/P) presenta $E(I)$ por defecto y de mayor magnitud.

En el segundo pico (de mayor amplitud), los E(I) son mayores. Para (L/P) los E(I) son menores y por exceso en su mayoría. Para (P/L) los E(I) son por defecto. En general, E(I) es mayor en el segundo pico que en el primero (CUADRO I).

Asimismo, E(I) disminuye cuando h aumenta.

b) $\sigma_1 = \sigma_2$ (b.1 $h_1 < h_2$; b.2 $h_1 = h_2$; b.3 $h_2 = h_1$; b.4 $h_1 > h_2$)

La tendencia de E(I) es similar en ambos picos. En el primero, E(I) en P/L es por exceso y en L/P por defecto. En el segundo pico se registra el caso contrario. También en este caso, E(I) disminuye para valores crecientes de h.

c) $\sigma_1 > \sigma_2$ (c.1 $h_1 < h_2$; c.2 $h_1 = h_2$; c.3 $h_1 > h_2$)

Es el caso inverso al a). Los E(I) son mayores en el primer pico (mayor amplitud): en P/L son por exceso y en L/P por defecto. En el segundo pico, los E(I) son considerablemente menores y en su mayoría por defecto. Como en los casos anteriores, E(I) disminuye para valores creciente de h.

II.2.3. Conclusiones Generales sobre sustracción de B(eV).

En espectros unimodales, la sustracción del B(eV) por función lineal es la que brinda mejores estimaciones, cualquiera sea el comportamiento real de B(eV), siempre que éste no sea conocido.

En espectros bimodales con $\sigma_1 < \sigma_2$, la sustracción más adecuada de B(eV) es la proporcional. En los otros dos casos, los E(I) son similares en ambos tipos de sustracción de B(eV) (CUADRO I).

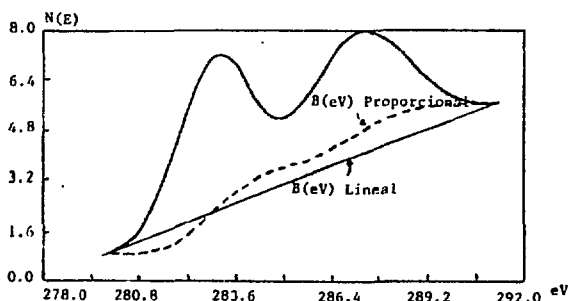


GRAFICO III: B(eV) lineal y proporcional al área del espectro.

CUADRO I: Errores porcentuales de estimación de intensidad, según método de sustracción de B(eV) y valores de K.

TIPOS DE ESPECTROS		E(I)%					
		K > 4		2 < K ≤ 4		0 < K ≤ 2	
		L/P	P/L	L/P	P/L	L/P	P/L
I. UNIMODALES		0-1.5	0-0.04	1.5-5	0.04-0.08	+5	+0.08
II. BIMODALES							
a) $\sigma_1 < \sigma_2$	1er Pico	0-2	0-1.5	2-5	1.5-3	+5	+3
	2do Pico	0-3	0-10	3-4	10-12	+4	+12
	Total	0-2.5	0-6	2.5-4.5	6-7.5	+4.5	+7.5
b) $\sigma_1 = \sigma_2$	1er Pico	0-4	0-3	4-8	3-6	+8	+6
	2do Pico	0-2	0-5	2-3.5	5-8	+3.5	+8
	Total	0-3	0-4	3-6	4-7	+6	+7
c) $\sigma_1 > \sigma_2$	1er Pico	0-5	0-3.5	5-11	3.5-9	+11	+9
	2do Pico	0-3	0-2.5	3-5	2.5-4.5	+5	+4.5
	Total	0-4	0-3	4-7.5	3-7	+7.5	+7

L/P : B(eV) lineal - sustracción por método iterativo

P/L : B(eV) proporcional al área - sustracción lineal

11.3. Deconvolución

Los valores resultantes para el análisis de deconvolución luego del filtro y sustracción de líneas de base son:

$$Y_i = Y_{o_i} - B(eV_i) \quad (4)$$

Se analizaron dos casos

a) Dos distribuciones. Supuesto: $Y_i = N_1(\mu_1, \sigma_1) + N_2(\mu_2, \sigma_2)$

* Primera estimación

$$eV_i \text{ del Primer Pico} \rightarrow \mu_1^{(1)}$$

$$Y_i \text{ del Primer Pico} \rightarrow h_1^{(1)}$$

$$\hat{\mu}_1 - eV_{\min} = 3 \hat{\sigma}_1^{(1)} \rightarrow \hat{\sigma}_1^{(1)} = (\hat{\mu}_1^{(1)} - eV_{\min})/3$$

$$Y_{1,i} = h_1^{(1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi} \hat{\sigma}_1^{(1)}} e^{-\left[\frac{(eV_i - \hat{\mu}_1^{(1)})^2}{2 \hat{\sigma}_1^{(1)2}} \right]} \quad (5)$$

$$Y_{2,i}^{(1)} = Y_i - Y_{1,i}^{(1)}$$

$$\text{MAX}(Y_{2,i}^{(1)}) \rightarrow h_2^{(1)}$$

$$eV_i \rightarrow \hat{\mu}_2^{(1)}$$

$$\hat{\sigma}_2^{(1)} = (eV_{\text{MAX}} - \hat{\mu}_2^{(1)})/3$$

GRAFICO IV: Deconvolución de un Espectro con Dos Picos

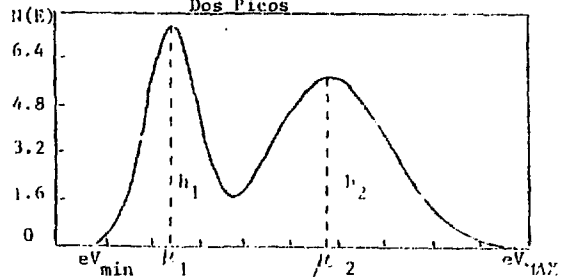
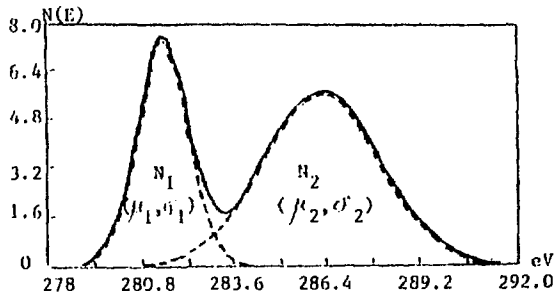


GRAFICO V: Picos Componentes del Espectro



- Iteración de estimaciones

$$Y_{2,i}^{(2)} = h_2^{(1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi} \hat{\sigma}_2^{(1)}} e^{-\left[\frac{(eV_i - \hat{\mu}_2^{(1)})^2}{2 \hat{\sigma}_2^{(1)2}} \right]} \quad (6)$$

$$Y_{1,i}^{(2)} = Y_i - Y_{2,i}^{(2)} \rightarrow \mu_1^{(2)}, \sigma_1^{(2)}, h_1^{(2)}$$

Con estos valores se vuelve al cálculo en (5) y se sigue iterando hasta que los valores $\mu_1, \sigma_1, h_1, \mu_2, \sigma_2, h_2$, no difieran significativamente de iteración a iteración.

* Segunda estimación. Se calculan:

$$Y_{1,i}^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_1} \cdot e^{-\left[(eV_i - \mu_1)^2 / 2 \sigma_1^2 \right]} \quad (7)$$

$$Y_{2,i}^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_2} \cdot e^{-\left[(eV_i - \mu_2)^2 / 2 \sigma_2^2 \right]}$$

Para determinar las intensidades, se forma un sistema de dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} I_1 Y_{1,i}^* (\mu_1) + I_2 Y_{2,i}^* (\mu_1) &= Y_i (\mu_1) \\ I_1 Y_{1,i}^* (\mu_2) + I_2 Y_{2,i}^* (\mu_2) &= Y_i (\mu_2) \end{aligned}$$

Con I_1 e I_2 se reconstruye el espectro según la altura de los picos. Dado que el área correspondiente a valores de eV en el intervalo $\mu \pm 3\sigma$ es 0.9973, la intensidad de cada pico se determina:

$$IN_1 = I_1 / 0.9973$$

$$IN_2 = I_2 / 0.9973$$

b) Tres distribuciones

$$\text{Supuesto: } Y_i = N_1 (\mu_1, \sigma_1) + N_2 (\mu_2, \sigma_2) + N_3 (\mu_3, \sigma_3)$$

El método de estimación es similar al anterior, aunque para la primera estimación se parte de:

$$eV_i \text{ del Primer Pico} \rightarrow \hat{\mu}_1^{(1)}$$

$$Y_i \text{ del Primer Pico} \rightarrow h_1^{(1)}$$

$$(\mu_1^{(1)} - eV_{\min}) / 3 \rightarrow \hat{\sigma}_1^{(1)}$$

$$Y_{1,i}^{(1)} = h_1^{(1)} N(\mu_1^{(1)}, \sigma_1^{(1)})$$

$$eV_i \text{ del Tercer Pico} \rightarrow \mu_3^{(1)}$$

$$Y_i \text{ del Tercer Pico} \rightarrow h_3^{(1)}$$

$$(eV_{\max} - \mu_3^{(1)}) / 3 \rightarrow \sigma_3^{(1)}$$

$$Y_{3,i}^{(1)} = h_3^{(1)} N(\mu_3^{(1)}, \sigma_3^{(1)})$$

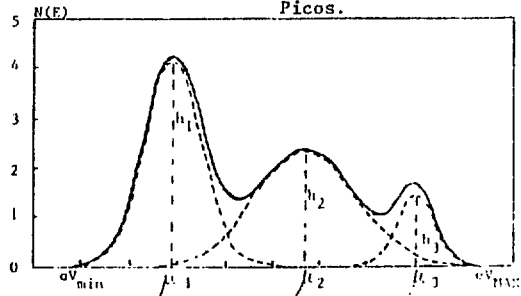
GRAFICO VI: Deconvolución de un Espectro con Tres Picos.

$$Y_{2,i}^{(1)} = Y_i - [Y_{1,i}^{(1)} + Y_{3,i}^{(1)}]$$

$$\text{MAX } (Y_{2,i}^{(1)}) \rightarrow h_2^{(1)}$$

$$eV_i \rightarrow \hat{\mu}_2^{(1)}$$

$$\sigma_2^{(1)} \rightarrow \left(\sum_j (Y_{2,i} - \mu_2^{(1)})^2 / J \right)^{1/2}$$



Al igual que en dos picos, se realizan las iteraciones hasta que los parámetros estimados permanecen estables de iteración a iteración.

II.4. Error de Estimación y Test de Bondad de Ajuste

Los errores de estimación promedio son:

$$ERR = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

$$ERR1 \rightarrow \hat{Y}_i = Y_{1,i}^{(j)} + Y_{2,i}^{(j)}$$

$$ERR2 \rightarrow \hat{Y}_i = I_1 Y_{1,i}^* + I_2 Y_{2,i}^*$$

Se toma como mejor estimación de las distribuciones de los picos a la que presenta menor ERR. En los casos analizados ERR < 0.01 (1%).

El test de bondad de ajuste utilizado es:

$$\chi^2_{n-1, \alpha} = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / Y_i$$

$$\alpha = 0.05$$

$$\alpha = 0.01$$

En los espectros objeto de análisis, los valores de χ^2 son aceptables para ambos niveles de significación.

III. CONCLUSIONES

La metodología de deconvolución presentada demuestra ser muy precisa. Ello implica que los valores de $E(i)$ obtenidos en análisis de espectros obedecen principalmente al método de sustracción de $B(eV)$ que afecta directamente al espectro resultante que es objeto de deconvolución. No obstante, en líneas generales, la sustracción lineal parece ser la más adecuada.

IV. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) E. BRUNINX; A. Van EENBERGEN
Computerized detection and evaluation of peaks in survey spectra from photoelectron spectroscopy
Analítica Chim. Acta 133(1981), 339-347
- (2) M.F. KOENIG, J.T. GRANT
Deconvolution in X-RAY Photoelectron Spectroscopy
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 33(1984), 9-22.
- (3) Andrew PROCTOR; David M. HERCULES
Inelastic Background and Peak Area Determination in X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA)
Applied Spectroscopy, Vol. 38, N°4 (1984), pp. 505-518.
- (4) Andrew PROCTOR; Peter M.A. SHERWOOD
Smoothing of Digital X-ray Photoelectron Spectra by an Extended Sliding Least-Squares Approach.
Anal. Chem. 52, (1980), 2315-2321
- (5) Andrew PROCTOR; Peter M.A. SHERWOOD
Data Analysis Techniques in X-ray Photoelectron Spectroscopy
Anal. Chem. 54(1982), 13-19
- (6) Mirta B. PUENTES
Utilización de las características de la curva normal en la deconvolución de espectros electrónicos de fotoemisión.
Comunicaciones del XII Coloquio Argentino de Estadística - Diciembre 1984 - Bahía Blanca Tomo 1, pág 30-36
- (7) Abraham SAVITZKY, Marcel J.E. GOLAY
Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures
Anal. Chem. 36, N°8 (1964), 1627-1639
- (8) R.P. VASQUEZ, J.D. KLEIN, J.J. BARTON, F.J. GRUNTHANER
Application of Maximum Entropy Spectral Estimation to Deconvolution of XPS Data
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.
23 (1981), 63-81.