



**HAL**  
open science

# Approches parcimonieuses appliquées à la tomographie électronique analytique

Martin Jacob

► **To cite this version:**

Martin Jacob. Approches parcimonieuses appliquées à la tomographie électronique analytique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALY014 . tel-03426859

**HAL Id: tel-03426859**

**<https://theses.hal.science/tel-03426859>**

Submitted on 12 Nov 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique de la matière condensée & rayonnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Martin JACOB**

Thèse dirigée par **Pascale BAYLE-GUILLEMAUD**, Ingénieure-chercheuse, Université Grenoble Alpes, CEA-IRIG, et codirigée par **Zineb SAGHI**, Ingénieure-chercheuse, CEA-Leti

préparée au sein du **CEA-Leti**  
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

# Approches parcimonieuses appliquées à la tomographie électronique analytique

Thèse soutenue publiquement le **11 mars 2021**  
devant le jury composé de :

**Pr. Ahmad, BSIESY**

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Président du Jury

**Pr. Ovidiu, ERSEN**

Professeur des Universités, Université de Strasbourg, Rapporteur

**Pr. Wolfgang, LUDWIG**

Directeur de Recherche, INSA de Lyon, Rapporteur

**Dr. Patricia, ABELLAN**

Ingénieure de Recherche, Institut des Matériaux Jean Rouxel - IMN  
CNRS, Membre

**Dr. Philippe, CIUCIU**

Ingénieur de Recherche, Neurospin, CEA-Inria, Invité



# Résumé

L'objet de cette thèse est de proposer des méthodes de reconstruction d'images tridimensionnelles à l'échelle nanométrique nécessaires pour accompagner le développement de dispositifs toujours plus petits et complexes de la microélectronique. Pour atteindre ces résolutions la microscopie électronique à transmission est un outil de choix, et particulièrement grâce à sa capacité à fournir des images spectrales. Mais pour atteindre l'objectif, ceci nécessite la mise en place de méthodes de démélange spectral et de reconstruction spécifique. Les deux modes spectroscopiques utilisés sont la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons-X et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM-EDX/EELS : Scanning Transmission Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy / Electron Energy Loss spectroscopy).

Pour minimiser la dégradation des échantillons analysés sous le faisceau d'électrons, les données hyperspectrales sont souvent acquises avec un faible rapport signal-sur-bruit et un large incrément angulaire. Des méthodes d'analyse statistique multivariée, telles que la factorisation en matrices non-négatives (NMF) et l'analyse en composantes de sommet (Vertex Component Analysis) ont été appliquées pour extraire de façon automatique les composantes chimiques représentatives de l'échantillon.

Des méthodes de reconstruction basées sur la théorie du compressed sensing ont été implémentées dans la librairie Python PyETomo, développée au cours de cette thèse et dédiée à la reconstruction parcimonieuse de volumes 3D à partir de données tomographiques fortement sous-échantillonnées. La librairie contient des algorithmes basés sur la minimisation de la variation totale et/ou favorisant la parcimonie dans le domaine des ondelettes. Une étude comparative de ces différentes approches parcimonieuses a été effectuée sur plusieurs fantômes, et sur une série expérimentale faite sur un échantillon de silicium poreux dopé en Erbium et acquise en mode STEM-HAADF avec un incrément de  $1^\circ$ . La supériorité des ondelettes biorthogonales a été démontrée sur des structures texturées, et lorsque l'acquisition a été effectuée avec un incrément angulaire de  $5^\circ$  ou  $10^\circ$ .

Ces méthodes ont ensuite servi à améliorer la qualité des reconstructions chimiques obtenues en mode STEM-EDX et/ou STEM-EELS avec un incrément de  $10^\circ$ , pour l'étude de : (1) la diffusion de l'Arsenic dans un nanofil de silicium, et (2) la ségrégation chimique dans un alliage de GeSbTe enrichi en Germanium en fonction de la température de recuit.

**Mots clés** : microscopie électronique en transmission, tomographie électronique analytique, acquisition parcimonieuse, microscopie analytique, transformées en ondelettes, séparation aveugle de source.

# Abstract

The aim of this thesis is to implement spectral unmixing and reconstruction methods for analytical electron tomography, and to apply the latter for the 3D chemical analysis of materials for microelectronics. The two spectroscopic modes used in this work are energy dispersive X-ray spectroscopy and electron energy loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope (STEM-EDX/EELS).

To minimise the beam damage, hyperspectral datasets are often acquired with a low signal-to-noise ratio and a large angular increment.

Multivariate statistical analysis methods such as non-negative matrix factorization (NMF) and vertex component analysis (VCA) have been applied to automatically extract the chemical phases present in the sample.

Reconstruction methods based on the compressed sensing (CS) theory were implemented in the Python library *PyETomo*, developed during this thesis and dedicated to the CS reconstruction of 3D volumes from highly under-sampled tomographic datasets, as is the case in analytical electron tomography.

The library contains reconstruction algorithms based on the total variation minimization and/or favouring sparsity in the wavelet domain. A comparative study of these different CS approaches has been carried out on several phantoms, and on an experimental dataset acquired in STEM-HAADF mode with a  $1^\circ$  increment. The superiority of biorthogonal wavelets was demonstrated on textured structures, and on datasets acquired with  $5^\circ$ - $10^\circ$  increment.

These methods were then used to improve the quality of the chemical reconstructions obtained in STEM-EDX and/or STEM-EELS modes with a  $10^\circ$  increment, for the study of: (1) the diffusion of Arsenic in a silicon nanowire, and (2) the chemical segregation in a Ge-rich GeSbTe alloy, as a function of the annealing temperature

**Keywords:** transmission electron microscope, analytical electron tomography, compressed sensing, analytical electron microscopy, wavelets transform, blind source separation.

# Remerciements

Je souhaite ici remercier les nombreuses personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux et tout au long de cette thèse.

En particulier mon encadrante, Zineb Saghi, pour son soutien, sa patience et ses encouragements au long de ce parcours, ainsi que pour la partie expérimentale de ces travaux. Ainsi que ma directrice de thèse Pascale Bayle-Guillemaud, pour son soutien et sa présence aux moments critiques, ainsi que pour ses encouragements qu'ils aient porté sur la thèse ou d'autres sujets.

Je tiens aussi à remercier Pierre Bleuët et Michael Walls pour avoir formé un comité de suivi attentif et bienveillant, ainsi que l'ensemble des membres du jury pour leur relecture.

Je remercie aussi toutes les personnes qui ont participé à ces travaux, évidemment Philippe Ciuciu, et Loubna El Gueddari pour leur accueil à Neurospin et leur aide pour le développement de l'outil PyEtomo, Jyh-Min Lin pour son aide dans l'utilisation de la transformée de Fourier Non-uniforme. Pour la partie expérimentale, je remercie particulièrement Gabriele Navarro pour nous avoir fourni les échantillons pour les couches minces de GST, et évidemment Audrey Jannaud pour la préparation des pointes, ainsi que Nicolas Bernier, Tony Printemps, Guido Mula pour la fourniture de données expérimentales pour expérimenter nos outils de reconstruction.

Enfin, je tiens particulièrement à remercier mes amis et voisins de bureau pour m'avoir supporté, dans les deux sens du terme, Loïc, Younes, Manon, Victor, Julien, Laszlo, Andrea. Ainsi que ceux du « bureau d'en face », Edouard, Tristan, Linda, Amandine, et les plus jeunes Lucas, Florian, Vitomir, j'en oublie mais ils et elles sont aussi remerciés.

Et pour finir, je remercie aussi ma famille pour son affection, ses encouragements et en particulier mon père et Florence d'être venus malgré les circonstances assister à la soutenance, ainsi que mes grand-parents pour le gîte lors de mes séjours à Neurospin. Pauline pour m'avoir subi comme colocataire et co-chef scout, et pour qui mon sujet de thèse est toujours aussi ésotérique.

# Liste des acronymes

ADF: Annular Dark Field

AET: Analytical Electron Tomography

APT: Atom Probe Tomography

ART: Algebraic Reconstruction Technique

BF: Bright-Field

CTEM: Conventional Transmission Electron Microscope

CS: Compressed Sensing

CLS: Constrained Least Square

DWT: Discrete Wavelet Transform

EDX: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

EFTEM: Energy Filtered Transmission Electron Microscope

EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy

ET: Electron Tomography

FBP: Filtered Back Projection

FCLS: Fully Constrained Least Square

FIB: Focused Ion Beam

GST: Germanium-Antimoine-Tellure

HAADF: High Angle Annular Dark Field

HOTV: High Order Total Variation

ICA: Independent Components Analysis

MEB: Microscope Électronique à Balayage

MET: Microscope Électronique en Transmission

MLLS: Multiple Linear Least Square fitting

NMF: Non-negative Matrix Factorization

nRMSE: normalized Root Mean Square Error

NUFFT: Non-Uniform Fast Fourier Transform

PCA: Principal Component Analysis

SART: Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique

SIRT: Simultaneous Iterative Reconstruction Technique

SSim: Structural Similarity

STEM: Scanning Transmission Electron Microscope

SUnSAL: Sparse Unmixing via Splitted Augmented Lagrangian

SVD: Singular Value Decomposition

SWT: Stationary Wavelet Transform

TV: Total Variation

VCA: Vertex Component Analysis

WT: Wavelet Transform

# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>Remerciements</b>	<b>5</b>
<b>Liste des acronymes</b>	<b>6</b>
<b>Table des matières</b>	<b>8</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre 1 : Caractérisation 3D chimique à l'échelle nanométrique</b>	<b>14</b>
1.1. Différents moyens de caractérisation à différentes échelles	14
1.1.1. Méthodes destructives	15
1.1.2. Méthodes basées sur les projections	18
1.2. Microscopie électronique en transmission	24
1.2.1. Imager avec des électrons.	24
1.2.2. Mode de fonctionnement	25
1.2.3. Acquisitions tomographiques	28
1.3. Tomographie électronique analytique	31
<b>Chapitre 2 : Microscopie électronique analytique et traitements spectraux automatiques.</b>	<b>34</b>
2.1. Spectroscopies dans un microscope électronique à transmission	34
2.1.1. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons	38
2.1.2. Spectroscopie dispersive en énergie des rayons X	44
2.2. Méthodes statistiques et séparation aveugle de sources pour le traitement des images hyperspectrales	47
2.2.1. Décomposition en valeurs singulières (SVD)	49
2.2.2. Analyse en composantes principales (PCA)	49
2.2.3. Analyse en composantes indépendantes (ICA)	54
2.2.4. Factorisation en matrices non-négatives (NMF)	57
2.2.5. Vertex Components Analysis (VCA)	59
2.3. Conclusion	63
	8

**Chapitre 3 : Reconstruction tomographique, cadre mathématique et problème inverse. 65**

3.1.	Transformée de Radon	65
3.2.	Théorème coupe-projection	67
3.3.	Méthodes de reconstruction analytique	69
3.3.1.	Rétroprojection filtrée	69
3.3.2.	Méthodes dans l'espace de Fourier	70
3.4.	Méthodes de reconstruction algébrique	72
3.5.	Problème inverse mal-posé, régularisation et approche parcimonieuse	76

**Chapitre 4 : Acquisition comprimée et régularisations parcimonieuses pour la reconstruction en tomographie. 79**

4.1.	Cadre général de l'acquisition comprimée	80
4.1.1.	Parcimonie et cohérence	80
4.1.2.	Reconstruction exacte et régularisation parcimonieuse	81
4.2.	Minimisation de la Variation Totale et techniques dérivées.	83
4.3.	Transformée en ondelettes.	85
4.3.1.	Transformée en ondelettes continues	85
4.3.2.	Analyse multi-résolution et transformée en ondelettes discrète.	86
4.3.3.	Transformée en ondelette stationnaire	92
4.4.	Toolbox PyETomo	93
4.4.1.	Attache aux données	95
4.4.2.	Parcimonie	95
4.4.3.	Optimisation numérique	95
4.4.4.	Utilisation sur des données simulées	96
4.4.5.	Utilisation sur des données de tomographie électronique en mode HAADF	

100

**Applications des méthodes proposées pour la tomographie électronique a différents échantillons du domaine de la microélectronique 107**

**Chapitre 5 : Combinaison et comparaison entre tomographies EELS-EDX-HAADF sur des nanostructures de Silicium dopées en arsenic. 108**

5.1.	Présentation des échantillons étudiés et des conditions d'acquisition	108
5.2.	Tomographie électronique en STEM-HAADF	110

5.3.	Tomographie analytique en STEM-EDX	112
5.3.1.	Traitements spectraux	112
5.3.2.	Reconstructions tomographiques et choix du terme de parcimonie.	116
5.4.	Tomographie analytique STEM-EELS	118
5.4.1.	Traitements spectraux	120
5.4.2.	Reconstructions tomographiques et choix du terme de parcimonie	121
5.5.	Discussion	124
<b>Chapitre 6 : Application à l'étude d'un matériau à changement de phase.</b>		<b>126</b>
6.1.	Préparation des échantillons étudiés.	127
6.2.	Études des pointes observées en tomographie STEM-EELS.	131
6.2.1.	Traitement par VCA des différentes pointes.	132
6.2.2.	Traitement pseudo-in-situ	138
6.3.	Études des pointes observées en tomographie STEM-EDX.	141
6.3.1.	Pointe issue du recuit à 400°C	141
6.3.2.	Pointe issue du recuit à 450°C	143
6.4.	Reconstructions tomographiques.	145
6.4.1.	Reconstructions STEM-HAADF	145
6.4.2.	Reconstructions des données analytiques	149
6.5.	Évolution avec la température de recuit	153
6.6.	Discussion	157
<b>Discussion générale</b>		<b>158</b>
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>162</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>165</b>
<b>Table des figures</b>		<b>174</b>
<b>Table des tableaux</b>		<b>183</b>
<b>Notes</b>		<b>184</b>

# Introduction

En 1895, le physicien allemand Wilhelm Röntgen découvre les rayons X, en plaçant une main entre une source et une plaque photographique, il prendra ce qui est aujourd'hui considéré comme la première radiographie de l'histoire. Cette invention est aujourd'hui considérée comme l'une des avancées majeures de la médecine au XX<sup>ème</sup> siècle. Dès la mise en œuvre à grande échelle de la radiographie lors du premier conflit mondial, l'idée d'utiliser plusieurs radiographies pour éviter les effets de projection inhérents à la radiographie par rayons X (et à toute imagerie en transmission) est proposée et utilisée par Marie Curie [1]. À la même époque, le mathématicien autrichien Johann Radon démontre la possibilité de reconstruire, sous certaines conditions, une fonction à partir de ses intégrales le long de droites, posant par-là les bases mathématiques de la tomographie [2].

Cependant, il faudra attendre les années 60 pour que cette théorie soit redécouverte par Allan Cormack [3] en Afrique du Sud et Godfrey Hounsfield [4] en Angleterre. Avec l'apport des premiers ordinateurs, leurs travaux donneront naissance au premier tomographe X à visée médicale, aussi connu dans le grand public comme le scanner médical (ou *CT-scanner* en anglais) et leur vaudront le prix Nobel de Physiologie ou Médecine en 1979.

Dès sa redécouverte dans les années 60, la tomographie sera très vite appliquée à d'autres sources de rayonnement, en particulier en microscopie électronique en transmission. La première utilisation de la tomographie électronique date de 1968 par DeRosier et Klug pour résoudre la structure d'un élément de virus bactériophage [5], puis en 1969 par Hoppe pour la reconstruction de structures biologiques asymétriques, comme des protéines, à partir d'une série de projections [6]. Ces articles pionniers donneront naissance à la tomographie électronique et à la reconstruction 3D de particules isolées (*single particle reconstruction*) [7]. Avec les années, tant les techniques d'imagerie que les méthodes de reconstructions vont se perfectionner. Le développement de nouveaux microscopes électroniques avec de meilleurs canons à électrons, des optiques plus performantes, ou encore le développement du microscope électronique en transmission à balayage (STEM) permettront de développer une grande variété d'applications de la tomographie utilisant un microscope électronique. Une des

particularités de cette technique est qu'en utilisant des électrons il est aussi possible d'obtenir une information chimique par spectroscopie comme par exemple par spectroscopie de perte d'énergie des électrons, qui apparait dès 1975 [8]. Les progrès instrumentaux vont ouvrir la voie à différentes méthodes d'acquisitions de signaux permettant ainsi plusieurs approches de reconstruction tomographique et notamment la tomographie électronique analytique [9]. L'intérêt pour cette technique est aujourd'hui croissant [10], en particulier pour accompagner le développement des nanotechnologies, et est l'objet principal de ce mémoire.

En 1965, Gordon E. Moore, ingénieur chez Intel, donne une première formulation de ce qui deviendra connu dans le grand public comme la « loi de Moore » et qui servira de référence dans le monde de la microélectronique. Celle-ci affirme que la densité des transistors dans un microprocesseur double tous les deux ans. Elle a connu un grand succès car elle s'est avérée assez juste et a servi d'objectif industriel pendant des années, ce qui a permis de faire passer la taille critique d'un transistor de 10  $\mu\text{m}$  en 1971 à 5 nm en 2020, permettant ainsi des avancées significatives dans plusieurs domaines du numérique tels que l'informatique grand public, la téléphonie, l'automobile ou l'électroménager intelligent et connecté. Cette diminution de taille des composants de l'électronique a aussi été accompagnée d'une complexité croissante de ces derniers, en termes de composition chimique et d'architecture. Pour accompagner cette miniaturisation et complexification des différents composants, il est aujourd'hui nécessaire de pouvoir fournir des informations de morphologie et de chimie en trois dimensions. Ces enjeux sont au cœur de ce travail de thèse et car les atouts de la tomographie électronique analytique en font une technique de caractérisation particulièrement adaptée pour répondre à ces besoins.

L'enjeu en tomographie électronique analytique est de produire des reconstructions en 3 dimensions les plus résolues possibles. Dans l'idéal, le cadre de la tomographie nécessite d'acquérir un grand nombre de projections pour fournir des reconstructions de bonne qualité. L'utilisation des techniques analytiques en microscopie électronique nécessite des temps d'acquisition longs, impliquant de fortes doses d'électrons ce qui peut alors endommager par irradiation les échantillons observés. Il est donc nécessaire de faire un compromis entre le nombre d'acquisitions nécessaires pour produire des reconstructions tomographiques et les temps d'acquisition, et ainsi proposer des méthodes d'analyses adaptées pour une reconstruction efficace. Pour aider à faire ce compromis, nous proposons dans ce mémoire l'utilisation de méthodes automatiques de traitement des images analytiques ainsi que des

méthodes de reconstruction issues du cadre de l'acquisition parcimonieuse pour les reconstructions tomographiques. Ces méthodes parcimonieuses permettent des reconstructions avec un nombre réduit de projections.

Dans le premier chapitre, nous présentons différentes méthodes de caractérisation morphologique et chimique à l'échelle nanométrique, la microscopie électronique en transmission et la tomographie électronique analytique.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes de microscopie électronique analytique, en particulier la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et la spectroscopie dispersive en énergie de rayons X (EDX). Ainsi que les différentes méthodes de traitement statistiques que nous avons utilisées.

Dans le troisième chapitre, les méthodes classiques de reconstruction tomographique sont présentées avec leurs bases mathématiques, ainsi que les limites de ces dernières quand le nombre de projections disponibles est faible.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons le cadre de l'acquisition parcimonieuse et l'outil PyETomo que nous avons développé pour permettre des reconstructions tomographiques avec un faible nombre de projection, nous présentons les tests de cet outil sur des images simulées et des images réelles.

Dans la dernière partie, formée par les chapitres 5 et 6, nous utilisons les méthodes présentées au chapitre 2 et celles développées au chapitre 4 pour étudier divers échantillons issus de l'industrie de la micro-électronique et analysés par tomographie électronique en modes EELS et ou EDX. En particulier nous nous sommes focalisés sur une structure de silicium dopée à l'arsenic décrite au chapitre 5, et une couche de matériau à changement de phase recuite à différentes températures étudiées au chapitre 6. Pour ces deux systèmes, nous montrerons comment ces méthodes parcimonieuses de tomographie permettent d'extraire des informations 3D à l'échelle nanométrique, apportant des informations qui ne pouvaient être atteintes jusqu'alors.

# Chapitre 1 : Caractérisation 3D chimique à l'échelle nanométrique

Pour accompagner la miniaturisation et la complexité croissante des nouveaux dispositifs en microélectronique, il existe de nombreuses techniques de caractérisation en deux dimensions, à différentes échelles. Cependant, si une image apporte de nombreuses informations sur l'objet, il est maintenant nécessaire d'accéder aussi à des informations morphologiques et chimiques en trois dimensions.

Il existe plusieurs méthodes possibles pour obtenir des informations tridimensionnelles sur un objet à l'échelle nanométrique. La tomographie électronique est aujourd'hui une méthode de caractérisation 3D nanométrique reconnue et largement utilisée pour l'étude structurelle et morphologique. Elle peut aussi apporter des informations chimiques grâce à l'utilisation des capacités analytiques du microscope électronique en transmission.

Dans ce premier chapitre, nous allons rapidement présenter les différentes méthodes de caractérisation 3D à l'échelle nanométrique, puis nous introduirons plus avant la tomographie électronique et enfin la tomographie électronique analytique qui est plus particulièrement l'objet de cette thèse.

## 1.1. Différents moyens de caractérisation à différentes échelles

La tomographie, du grec *tomos* signifiant coupe et *graphein* écrire ou tracer, désigne au sens propre des méthodes de caractérisation 3D qui tentent de reconstruire un volume par des coupes 2D successives. Cependant, le terme tomographie est aujourd'hui souvent utilisé dans un sens plus large pour désigner les différentes méthodes de caractérisation 3D. Aux échelles micrométriques et nanométriques, plusieurs sont utilisables de façon complémentaire.

La figure 1-1 présente quelques-unes de ces techniques et les positionne en fonction de leur résolution et du volume qui peut être analysé. Ainsi, en fonction de la taille de l'objet et des informations recherchées, il est possible d'adapter la méthode d'analyse.

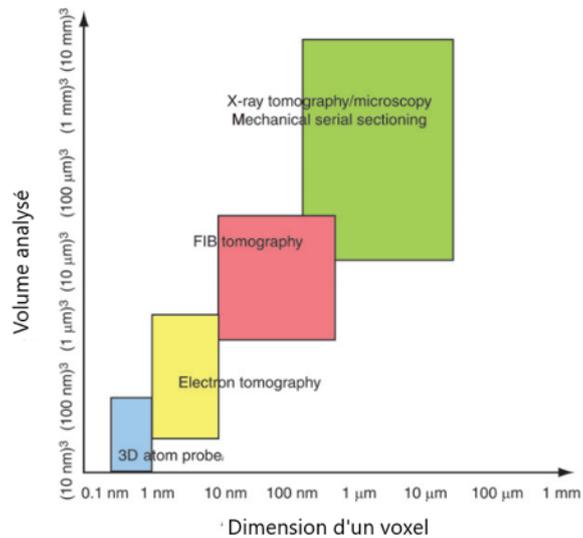


Figure 1-1 : Comparaison en termes de résolution et de volume analysé des différentes techniques de caractérisation 3D aux échelles micro et nanométriques. Adapté de [11]

La tomographie électronique est ainsi la technique qui permet de couvrir les échelles de résolution entre 1 et 10 nm (voire une résolution atomique dans certains cas particuliers).

Nous allons ici rapidement présenter ces différentes techniques, qui peuvent être classées en 2 types : les méthodes destructives et les méthodes basées sur les projections.

### 1.1.1. Méthodes destructives

Le terme tomographie est ici pris à la lettre : l'objet est découpé en tranches et ces dernières sont observées successivement pour reconstruire ensuite le volume en 3D. L'échantillon est détruit au cours de l'analyse. Comme illustré sur la figure 1-1, deux méthodes destructives encadrent la tomographie électronique : la tomographie FIB-SEM et la sonde atomique tomographique.

#### 1.1.1.1. Tomographie FIB-SEM

Un microscope électronique à balayage équipé d'une sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope* (FIB-SEM), en anglais) est un appareil très versatile qui possède une grande variété d'applications possibles. Comme son nom l'indique, le FIB-SEM possède une colonne électronique verticale et une colonne ionique positionnée à un angle de

~ 54° (cet angle varie selon la marque du FIB-SEM). Ces systèmes à double colonne n'existent que depuis une quinzaine d'années, et voient leur popularité augmenter à la fois dans la science des matériaux et la biologie [11].

Le principe pour la tomographie FIB-SEM est d'imager la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons focalisés du microscope électronique à balayage puis d'abraser une certaine épaisseur de l'échantillon avec le faisceau d'ions focalisés. La répétition de cette séquence permet d'obtenir une série d'images de coupes de l'échantillon (technique aussi appelée '*slice-and-view*'). En réalignant la série d'images, il est alors possible de produire une reconstruction 3D de l'échantillon observé [12]. Une représentation schématique d'une acquisition tomographique FIB-SEM est proposée en figure 1-2.

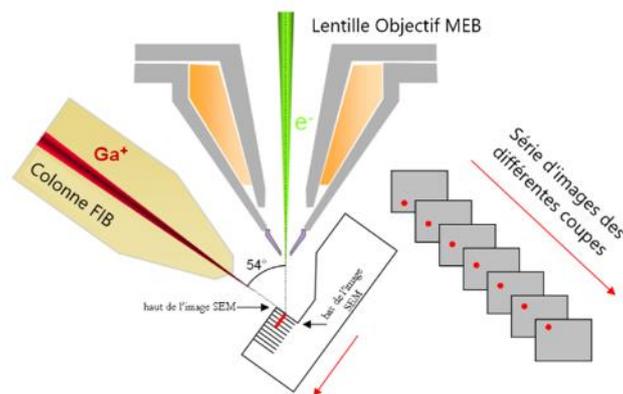


Figure 1-2 : Schéma simplifié du fonctionnement de la tomographie FIB-SEM.

Cette technique, relativement simple d'emploi, permet d'analyser des volumes micrométriques avec des résolutions de l'ordre de 5-10 nm, la rendant particulièrement intéressante par exemple pour l'analyse d'échantillons biologiques, de batteries Li-ion et de composants microélectroniques. Une limitation de cette technique est la contamination/implantation de matière à la surface de l'échantillon due à l'utilisation d'ions pour l'abrasion. Des protocoles adaptés, notamment en réduisant l'angle d'abrasion et l'énergie des ions, permettent de minimiser ces artefacts. La technique souffre aussi d'artefacts, dits '*shine through*' en anglais, lorsqu'elle est appliquée à des échantillons poreux : du fait d'une profondeur de champ très importante, l'image tiendra compte des fonds des pores, ce qui rend la reconstruction par tranche et la segmentation difficiles.

### 1.1.1.2. Sonde atomique tomographique

La technique de la sonde atomique permet de reconstruire un échantillon en 3D à l'échelle atomique. Pour ce faire, une pointe très fine, d'un diamètre inférieur à la centaine de nanomètres, est préparée par FIB. Elle est ensuite placée dans la chambre à ultra vide de la machine. L'échantillon est maintenu à une température cryogénique et une haute tension lui est appliquée. Des impulsions laser ou de tension permettent d'ioniser et d'évaporer par effet de champ les atomes se situant à l'extrémité de la pointe (là où le champ électrique est le plus intense). Ces atomes, ionisés, sont détectés à l'aide d'un spectromètre à temps de vol, ce qui permet alors de déterminer leur nature chimique et leur emplacement au moment de l'impulsion. On peut ensuite, en connaissant la taille et le diamètre initial de la pointe, reconstruire la géométrie et composition chimique en 3D, atome par atome, à partir des positions et des masses des ions détectés par le spectromètre au long de la durée d'acquisition [13]. Le fonctionnement simplifié d'un tel appareil est présenté en figure 1-3.

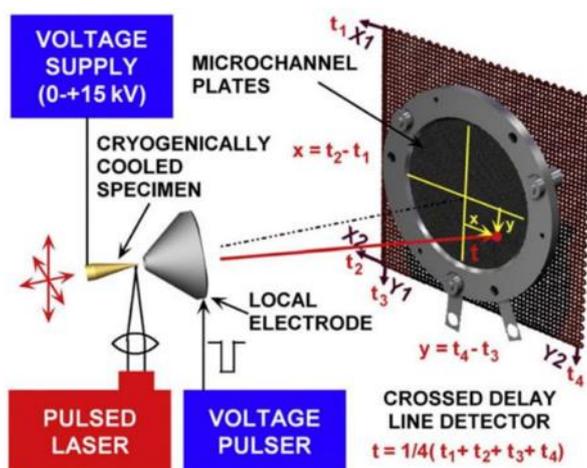


Figure 1-3 : Schéma du fonctionnement d'une sonde atomique tomographique. Reproduit de [13].

La sonde atomique permet d'extraire une information quantitative sur la composition chimique de l'échantillon avec une sensibilité élevée, ce qui la rend particulièrement adaptée à l'étude du dopage. C'est aussi la technique 3D qui offre la meilleure résolution spatiale car elle permet des reconstructions à l'échelle atomique. Cependant, cette technique présente certaines limitations. En termes de types d'échantillons tout d'abord, tous les matériaux ne peuvent pas être préparés sous forme de pointe, ni être soumis à des tensions comme celles qui sont utilisées ici sans dommage ou rupture. Quand plusieurs matériaux sont présents dans l'échantillon, la différence de champ d'évaporation entre eux peut aussi entraîner des

distorsions dans le volume reconstruit, voire, dans les cas extrêmes, la fracture de la pointe pendant l'analyse.

### 1.1.2. Méthodes basées sur les projections

Une image obtenue en mode transmission à travers un objet peut être considérée comme la projection d'une certaine propriété physique de ce dernier. Ceci peut être suffisant pour certaines analyses, cependant une telle image en transmission reflète généralement des effets de superposition. Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'objet a une structure et composition complexes en 3D. Il est alors nécessaire d'acquérir des projections selon d'autres angles pour obtenir des informations complémentaires qui permettent *in fine* de déterminer la structure/chimie volumique de l'échantillon observé. Cette idée est à la base de la technique de tomographie utilisant un ensemble de projections de l'objet pour le reconstruire (figure 1-4).

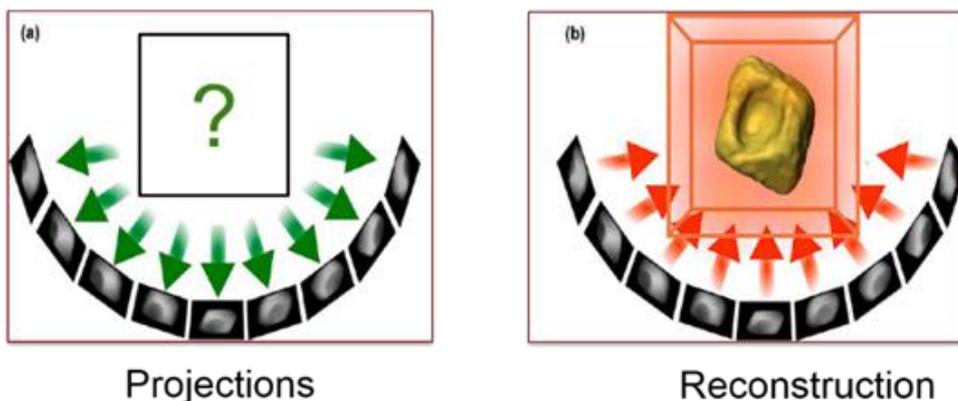
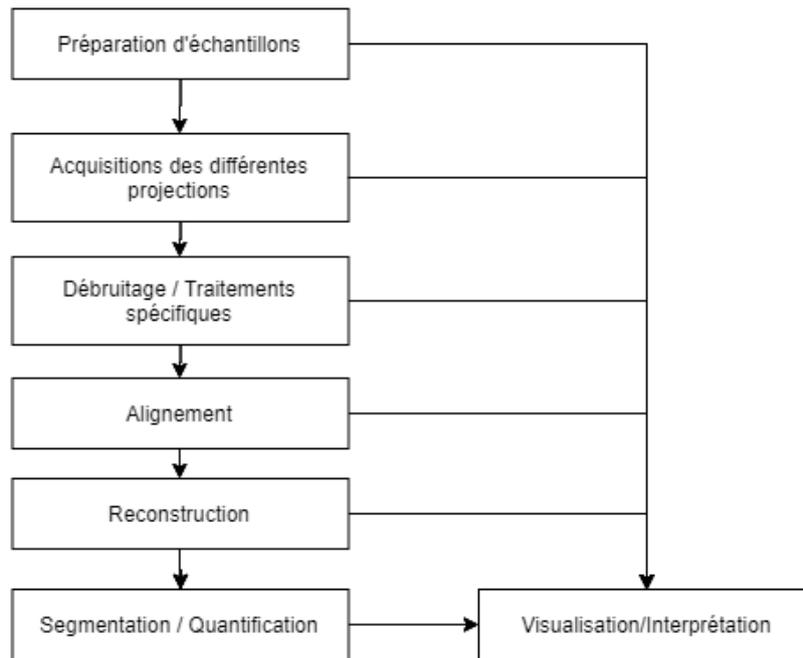


Figure 1-4 : Principe de fonctionnement de la tomographie basée sur les projections avec à gauche (a) une série d'images acquises correspondant à des projections d'un objet donné, et à droite (b) la reconstruction de l'objet observé à partir de ses projections. Adapté de [23]

L'utilisation de la tomographie basée sur les projections est assez générale, puisque l'hypothèse principale pour son utilisation est que l'image ou le signal obtenu est une projection à travers l'échantillon observé d'une propriété physique donnée (densité massique, coefficient d'absorption des rayons X, etc.).

Le diagramme présenté en figure 1-5 présente les principales étapes d'une étude tomographique. Ces étapes sont communes à toutes les méthodes de tomographie basées sur les projections (tomographie par rayons X, tomographie électronique, acoustique, etc.).



*Figure 1-5 : Diagramme de flux présentant les différentes étapes d'une étude par tomographie basée sur les projections.*

Les méthodes de reconstruction en tomographie basée sur les projections sont issues du même cadre mathématique, qui remonte aux travaux du mathématicien autrichien Johann Radon datant de 1917 [2]. Ce cadre et les différentes méthodes de reconstruction seront présentés aux chapitre 3.

Cependant, un résultat à mentionner pour bien comprendre ces méthodes est le théorème Coupe-Projection. Ce dernier exprime un lien entre la transformée de Fourier d'une projection et une tranche dans la transformée de Fourier de l'objet observé. L'acquisition d'une projection correspond alors à l'échantillonnage d'une coupe dans l'espace de Fourier de l'objet associé. Une illustration de ce théorème Coupe-Projection est proposée en figure 1-6.

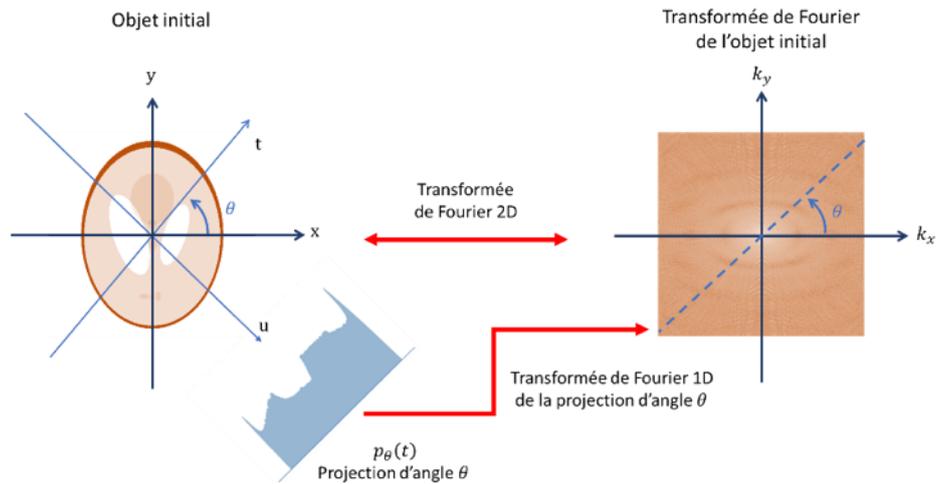
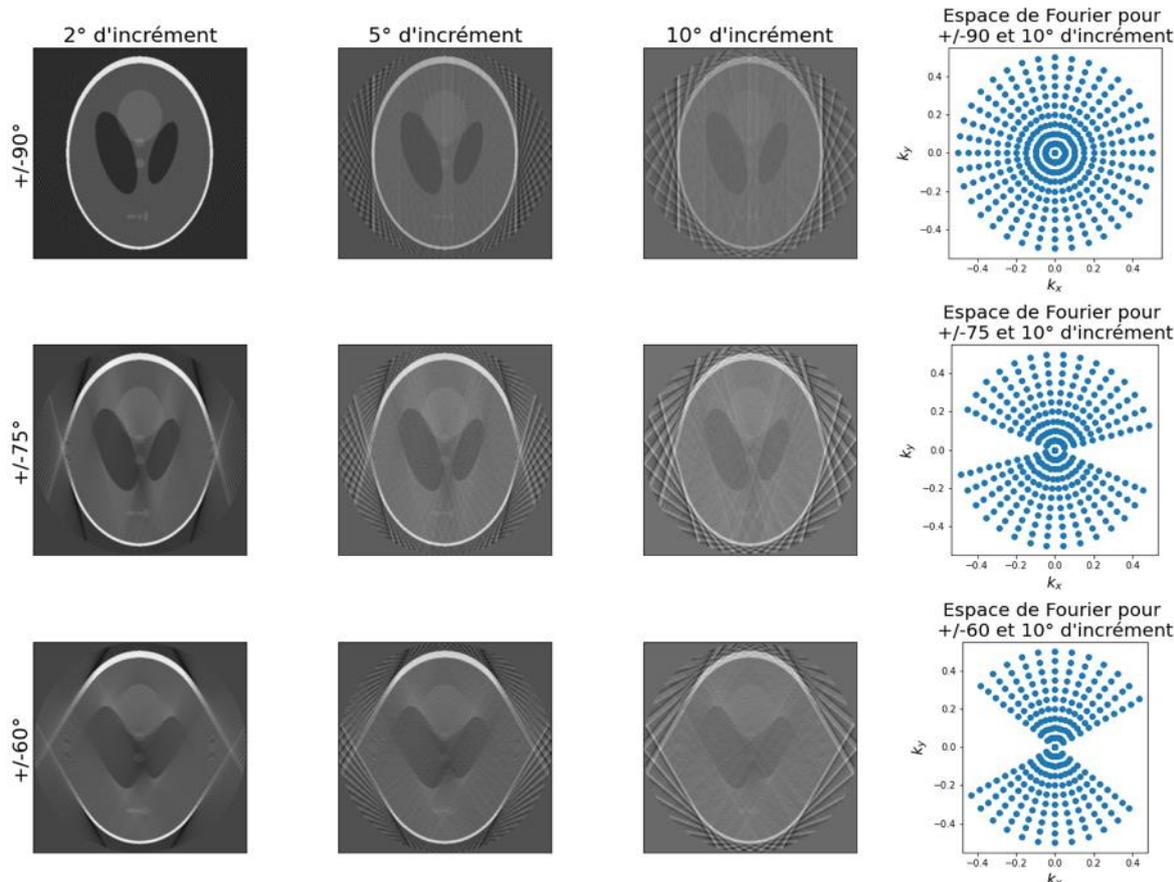


Figure 1-6 : Illustration du théorème Coupe-Projection.

On comprend donc que pour obtenir une reconstruction de bonne qualité, il est nécessaire d'acquérir un grand nombre de projections couvrant une plage angulaire la plus grande possible pour couvrir l'ensemble de l'espace de Fourier. Ceci n'est cependant pas toujours possible, dû à la géométrie de l'échantillon observé et/ou la technique d'acquisition utilisée. Le problème de reconstruction avec une plage angulaire limitée est appelé en anglais '*missing wedge*' en référence au coin manquant dans l'espace de Fourier.

Pour illustrer cet effet, nous montrons des exemples de reconstructions utilisant un nombre de projections dégressif et un intervalle angulaire de plus en plus réduit (figure 1-7).

Les schémas d'acquisition dans l'espace de Fourier sont montrés dans la colonne de droite pour illustrer les manques de projections et le coin manquant. Nous remarquons que le *missing wedge* est responsable de l'élongation des détails dans la direction des angles manquants, et que le nombre limité de projections induit une dégradation de la résolution avec des artefacts en étoile ('*star artefacts*' en anglais).



*Figure 1-7 : Reconstruction d'une image test avec un nombre décroissant de projections et un coin manquant de plus en plus important. Le schéma d'acquisition dans l'espace de Fourier est fourni pour les reconstructions avec le moins de projections pour chaque cas de coin manquant (dernière colonne).*

Après l'acquisition des images et avant de procéder à la reconstruction, il est très souvent nécessaire de retraiter ces projections principalement pour les réaligner autour du même axe de rotation. Sans cela, des artefacts caractéristiques d'un défaut d'alignement sont présents dans les reconstructions. La figure 1-8 donne un exemple de ces artefacts sur le fantôme de Shepp-Logan.

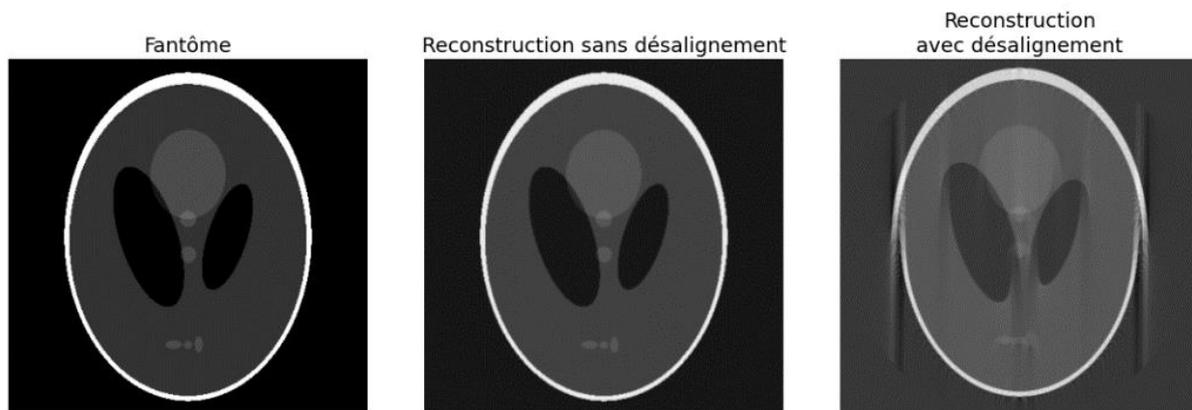


Figure 1-8 : Fantôme de Shepp-Logan reconstruit sans désalignement et avec désalignement de l'axe de rotation et du centre des sinogrammes avec les artefacts caractéristiques « en banane ».

Il existe plusieurs façons de réaligner les projections entre elles. Les deux méthodes les plus utilisées sont la corrélation croisée entre deux projections successives, et la méthode d'alignement par marqueurs [14]. Une autre méthode consiste à utiliser des propriétés liées à la qualité de projections des images utilisées [15], [16]. Ceci se fait en utilisant une idée de « conservation de la masse ». En effet, si les images sont des projections d'un objet, les projeter dans la direction perpendiculaire à l'axe de rotation donne alors la même répartition de la masse le long de l'axe de rotation dans toutes les projections. Cette idée est aussi appelée ligne commune (ou 'Common Line' en anglais) et permet alors d'aligner les différentes projections le long de l'axe de rotation de l'échantillon. Cette technique donne de très bons résultats lorsque l'échantillon est en forme de pointe. Enfin, des méthodes itératives utilisant des reconstructions intermédiaires ont aussi été proposées [17].

### 1.1.2.1. Tomographie par rayons X

Historiquement, les premières images en transmission qui ont été utilisées en tomographie sont des radiographies par rayons X. Aux échelles qui nous intéressent ici, trois types de tomographes X sont majoritairement utilisés et peuvent être classés selon la source du rayonnement utilisé :

- Synchrotron : dans ces grands instruments, la source de rayons X est l'accélération d'électrons dans une structure cylindrique. Le flux de rayons X est alors très important et peut être très finement contrôlé pour obtenir des faisceaux monochromatiques sur une large gamme d'énergie (de 1 à 500 keV) [18]. Cela permet aussi d'obtenir des

résolutions jusqu'à 50 nm [19]. Cependant, l'accès à un tel instrument est relativement limité, au regard du coût financier du temps de faisceau.

- Micro-tomographe X : pour ce type de scanner, la source de rayonnement est un tube à rayons X. Ces faisceaux sont moins intenses et moins monochromatiques, cependant ils permettent en routine d'atteindre des résolutions de l'ordre du micromètre. Ceci en fait un outil courant pour le contrôle non destructif [20] et son utilisation « en laboratoire » est très appréciable et à comparer aux Synchrotrons. Les dernières générations de ces appareils permettent d'atteindre jusqu'à 50 nm de résolution [21].
- Tomographie X dans un MEB : une autre idée consiste à produire localement des rayons X à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage. En excitant les atomes d'une lame métallique de composition connue à l'aide du faisceau d'électrons, on peut générer des rayons X d'une énergie donnée dépendant de la nature des atomes de la lame utilisée. On peut alors atteindre des résolutions de l'ordre de 50 nm avec ce type d'instrument [22]. Le fonctionnement d'un tel appareil est présenté en figure 1-9.

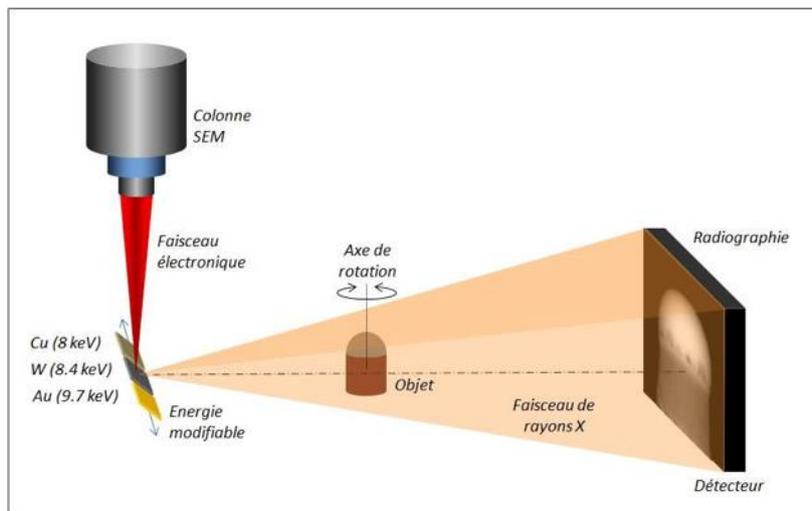


Figure 1-9 : Schéma de fonctionnement de la tomographie X dans un MEB. Reproduit de [21].

Cependant pour obtenir des résolutions de l'ordre du nm<sup>3</sup> voire inférieure, il est nécessaire de recourir à la tomographie dans un microscope électronique en transmission.

### 1.1.2.2. Tomographie électronique.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la tomographie électronique a été utilisée pour la première fois en 1968 [5], pour reconstruire une partie d'un virus bactériophage. Depuis, elle a été utilisée dans de nombreux domaines, tant en science de la vie [14] qu'en science des

matériaux [23]. Il est ainsi possible en tomographie électronique de reconstruire la structure morphologique de nanoparticules à l'échelle atomique [24], la composition chimique 3D de nano-dispositifs [25], et même le champ magnétique autour d'une nanoparticule [26].

Le fonctionnement de la microscopie électronique en transmission, les acquisitions d'images en tomographie électroniques, et la tomographie électronique analytique sont l'objet des sections suivantes.

## **1.2. Microscopie électronique en transmission**

Dans cette partie, nous présenterons rapidement le principe du fonctionnement d'un microscope électronique en transmission (MET), puis le mode d'imagerie le plus couramment utilisé en tomographie électronique appliquée à la science des matériaux. Une présentation plus exhaustive et détaillée de ces questions peut être trouvée en [14], [23], [27].

### **1.2.1. Imager avec des électrons.**

En général, la résolution maximale atteignable par un système optique est limitée par la longueur d'onde du faisceau utilisé. Cette limite de résolution est donnée par le critère de Rayleigh. En microscopie optique classique, la limite est donc celle de la lumière visible, c'est à dire entre 400 et 800 nanomètres. Avec les travaux de Louis De Broglie en 1924 sur la dualité onde-corpuscule, l'idée d'utiliser des électrons, dont la longueur d'onde peut être de très loin plus petite que celle de la lumière visible, donnera naissance au microscope électronique en 1932 avec les travaux de Knoll et Ruska. En effet, la longueur d'onde d'un électron est fonction de son énergie cinétique. Ainsi, en utilisant des tensions d'accélération suffisantes, on peut atteindre des résolutions théoriques de l'ordre du picomètre, soit bien inférieures à la distance entre deux atomes. Les limitations de résolution du système viennent alors des limitations du système optique utilisé, des aberrations des lentilles électromagnétiques par exemple, plutôt que de la nature de l'onde utilisée.

L'utilisation d'électrons fortement accélérés pour former des images présente un autre intérêt : l'interaction électron-matière est à l'origine de plusieurs phénomènes différents qui peuvent aussi être utilisés pour caractériser l'échantillon observé. La capacité ionisante des électrons permet en particulier d'obtenir des informations sur sa chimie. Dans ces interactions

électron-matière, on peut distinguer les interactions élastiques (sans pertes d'énergie) des interactions inélastiques (avec pertes d'énergie).

Un schéma simplifié présentant certaines de ces différentes interactions électron-matière est présenté en figure 1-10.

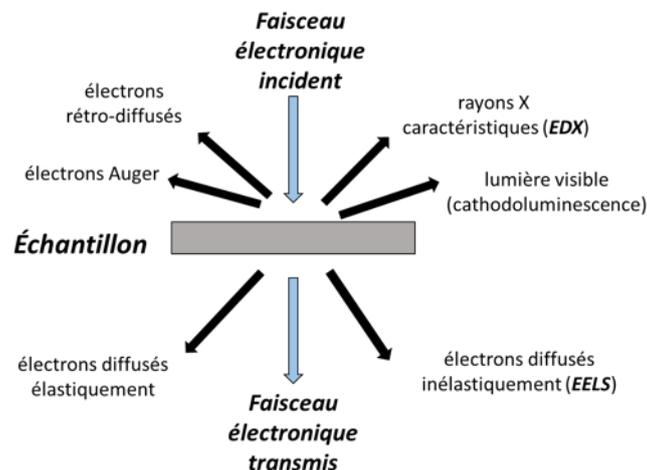


Figure 1-10 : Représentation simplifiée des différentes interactions possibles entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon observé.

Pour pouvoir utiliser des images pour la tomographie, il est nécessaire que l'intensité dans ces images soit la projection d'une propriété physique de l'échantillon. Or la traversée de l'échantillon par les électrons lors d'une observation MET n'est pas qu'une atténuation de l'intensité du faisceau selon la transparence du matériau étudié aux électrons. En effet, le MET permet de fournir un grand nombre de signaux dépendant du type de détection utilisé. Dans la section suivante, nous présentons rapidement le fonctionnement d'un MET, et en particulier les principales techniques qui sont utilisées en tomographie électronique pour la science des matériaux.

## 1.2.2. Mode de fonctionnement

Il existe deux modes possibles pour le fonctionnement MET pour former des images : un mode dit conventionnel en illumination par un faisceau parallèle et un mode dit en balayage en utilisant un faisceau focalisé.

### 1.2.2.1. Mode TEM

Le mode TEM aussi parfois appelée CTEM (pour *Conventional Transmission Electron Microscope* en anglais) est le mode qui se rapproche le plus du fonctionnement d'un

microscope optique, où l'image est formée en éclairant l'échantillon avec un faisceau large parallèle d'électrons et en acquérant une image en transmission de l'objet observé à l'aide d'un écran fluorescent, d'une pellicule photo ou d'une caméra. Le mode CTEM fut le premier utilisé en tomographie électronique [5] et est toujours très utilisé pour l'observation d'échantillons biologiques en particulier. Cependant il présente quelques limitations. En effet, l'intensité dans une telle image n'est pas toujours une fonction monotone en projection de l'épaisseur de l'échantillon. Ce n'est par exemple pas le cas pour des échantillons cristallins qui se caractérisent par un fort contraste de diffraction (l'intensité transmise pour certaines orientations de l'échantillon par rapport au faisceau est alors beaucoup plus importante). De plus, les images CTEM classiques n'offrent qu'une faible sensibilité à la nature chimique de l'échantillon.

Pour obtenir des images avec une information chimique, il est aussi possible de filtrer en énergie le faisceau transmis pour produire une image uniquement avec les électrons inélastiques ayant perdu une quantité donnée d'énergie, ce qui revient alors à produire une image uniquement avec les électrons ayant interagi avec une espèce chimique donnée. Ceci permet alors d'obtenir une image associée à la présence dans l'échantillon d'un élément chimique caractéristique. Cette technique d'imagerie analytique est appelée EFTEM (*Energy-Filtered Transmission Electron Microscope* en anglais).

### **1.2.2.2. Mode STEM**

L'autre mode de fonctionnement d'un TEM est le mode dit à balayage ou STEM (pour *Scanning Transmission Electron Microscope*). Les images sont acquises pixel par pixel en balayant l'échantillon avec une sonde électronique et en utilisant différents détecteurs placés dans la colonne électronique. On pourra se reporter à la figure 1-11 pour avoir une idée générale de l'emplacement de ces détecteurs et du fonctionnement schématique du mode STEM [28].

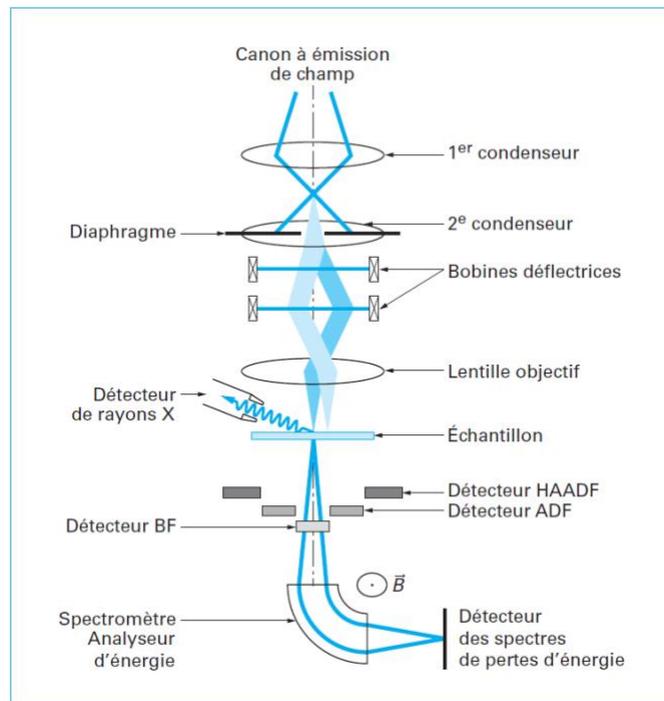


Figure 1-11 : Schéma en coupe d'un microscope électronique en transmission à balayage (STEM). Reproduit de [28].

Les détecteurs les plus habituellement utilisés sont le détecteur en disque appelé champ clair (ou *Bright Field* (BF) en anglais) pour acquérir le faisceau transmis, un détecteur annulaire champ sombre (*Annular Dark Field* (ADF) en anglais) et un autre détecteur annulaire champ sombre à grand angle (ou *High Angle Annular Dark Field* (HAADF) en anglais). La distinction entre ces trois détecteurs BF, ADF et HAADF correspond à une différence d'angle de collection, le détecteur BF correspondant à des angles inférieurs à 10 mrad, le détecteur ADF à des angles entre 10 et 50 mrad et l'HAADF à des angles supérieurs à 50 mrad.

L'utilisation des détecteurs ADF et HAADF permet de fortement atténuer l'impact de la diffraction sur l'intensité des images obtenues lorsque l'on observe des échantillons cristallins. Dans les images HAADF en particulier, le contraste vient majoritairement de la diffusion de Rutherford. L'intensité dans les images HAADF est alors proche du carré du numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon, les éléments lourds diffusant plus que les éléments légers. On parle ainsi de Z-contraste pour ce type d'images. Ces images STEM-HAADF sont aujourd'hui couramment utilisées en tomographie électronique pour la science des matériaux [29]. Il existe plusieurs logiciels d'acquisition automatique de données tomographiques en mode STEM, certains permettent des acquisitions multi-détecteurs (ex : BF-STEM et HAADF-STEM) [30].

### **1.2.2.3. Mode STEM analytique.**

Un des avantages de l'utilisation du MET est la possibilité de produire des images sensibles à la composition chimique de l'échantillon. Cette possibilité est la conséquence de l'interaction électron-matière déjà rapidement présentée en figure 1-8. Parmi ces différentes possibilités, les plus utilisées sont celles utilisant les électrons diffusés avec une perte d'énergie, et les rayons X caractéristiques émis par l'échantillon.

Nous avons déjà rapidement évoqué l'EFTEM, qui peut aussi être utilisé pour la tomographie [31], [32]. Cependant, le spectromètre de perte d'énergie des électrons peut aussi être utilisé en mode STEM pour acquérir en chaque point de l'image un spectre de perte d'énergie des électrons. Cette méthode est appelée STEM-EELS (pour *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS) en anglais). En complément, en utilisant un autre détecteur et analyseur des rayons X émis lors du balayage de l'échantillon, il est possible en chaque point d'acquérir un spectre EDX (pour *Energy Dispersive X-ray spectroscopy* en anglais). Il est ainsi possible d'acquérir des images spectrales, parfois aussi appelées hyperspectrales, c'est-à-dire des images dont chaque pixel contient un spectre EELS ou EDX, ou éventuellement les deux. Ces deux techniques seront abordées plus avant au chapitre 2.

En acquérant plusieurs images successives avec ces modes analytiques, il est alors possible de faire de la tomographie électronique spectroscopique [8], ou analytique [33]. C'est cette technique de nano-caractérisation que nous avons utilisé au cours de ces travaux, et pour laquelle nous avons proposé de nouvelles approches de reconstruction. Elle sera l'objet d'une section dédiée à la fin de ce chapitre.

## **1.2.3. Acquisitions tomographiques**

Plusieurs paramètres d'ordre optique et/ou géométrique peuvent affecter la fiabilité des reconstructions tomographiques : la qualité des projections en termes de résolution, profondeur de champ et linéarité du signal par exemple, mais aussi l'incrément et la plage angulaire choisis pour l'acquisition tomographique.

### **1.2.3.1. Limites optiques en STEM**

La première limite optique est tout d'abord la résolution des images utilisées. Celle-ci peut être donnée en première approximation par la taille de la sonde électronique utilisée. En

utilisant le critère de Rayleigh (c'est-à-dire en ne tenant pas compte des limitations et des différentes aberrations des lentilles électromagnétiques ou du diamètre gaussien du faisceau à la sortie du canon à électrons), on a la formule suivante :

$$d = 1,22 \frac{\lambda_e}{\alpha}$$

où  $\lambda_e$  est la longueur d'onde de l'onde électronique utilisée et  $\alpha$  l'angle de convergence du faisceau incident.

La seconde limite optique est la profondeur de champ. Cette dernière est donnée en STEM-HAADF par la relation suivante [34]] :

$$d_z = \frac{2d^2}{\lambda_e}$$

L'ensemble de l'échantillon doit se situer dans la zone de bonne focalisation

En combinant ces deux limites, on voit que le choix de l'angle de convergence  $\alpha$  est un paramètre important en tomographie électronique. C'est ce dernier qui permet de contrôler la résolution et par suite la profondeur de champ. Il y a alors un compromis à réaliser entre la résolution latérale et la profondeur de champ. En effet, il est important d'utiliser des angles de convergence assez petits, au plus proche d'un faisceau parallèle, pour avoir une profondeur de champ contenant tout l'échantillon. Sur des échantillons plats, la différence de focus entre la zone centrale de l'image et les bords, en particulier à grands angles d'inclinaison, peut être corrigée par l'application d'un focus dynamique via les logiciels d'acquisition automatique.

### **1.2.3.2. Limites géométriques**

Une autre limite est celle que pose la géométrie de la colonne d'un TEM. La figure 1-12 montre un schéma d'un porte-échantillon standard dans une colonne TEM. Les effets d'ombrage du porte-échantillon, ou la proximité d'autres composants ne devant pas entrer en contact avec le porte-échantillon (par exemple les pièces polaires de la lentille objectif) limitent l'étendue angulaire accessible pour des échantillons classiques en tomographie électronique, comme des grilles ou des lames. Pour couvrir une plus grande plage angulaire, il existe des porte-échantillons dédiés qui permettent d'acquérir des angles jusqu'à  $\pm 80^\circ$  [35].

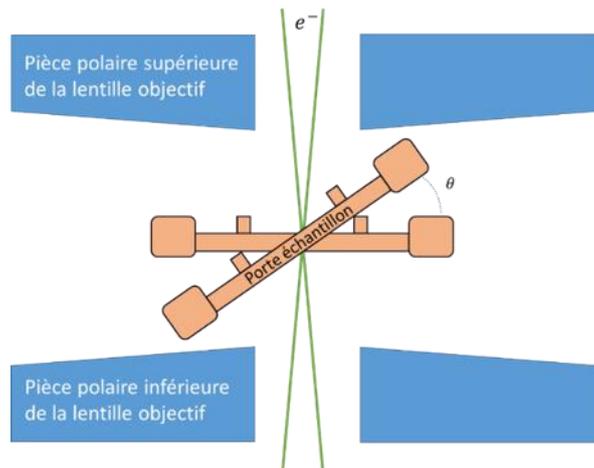


Figure 1-12 : Schéma de l'emplacement d'un porte échantillon dans une colonne TEM, montrant la limitation des angles de rotations possibles avec des portes échantillons standard et des préparations de type lame ou grille.

Pour combler le coin manquant dans l'espace de Fourier, une autre possibilité est d'acquérir une deuxième série de projections après avoir tourné l'échantillon de 90° par rapport à la première acquisition. Ce type d'acquisition est aussi appelé *dual-axis* [36], et est possible avec certains porte-échantillons dédiés. Ceci permet de ramener le coin manquant à un cône manquant, ce qui est illustré par la figure 1-13. Bien que cette approche *dual-axis* permette de réduire les artefacts liés au *missing wedge*, avec une certaine complexité quant à l'alignement des deux acquisitions et la combinaison des deux reconstructions, on constate qu'il manque toujours une partie de l'espace de Fourier [37].

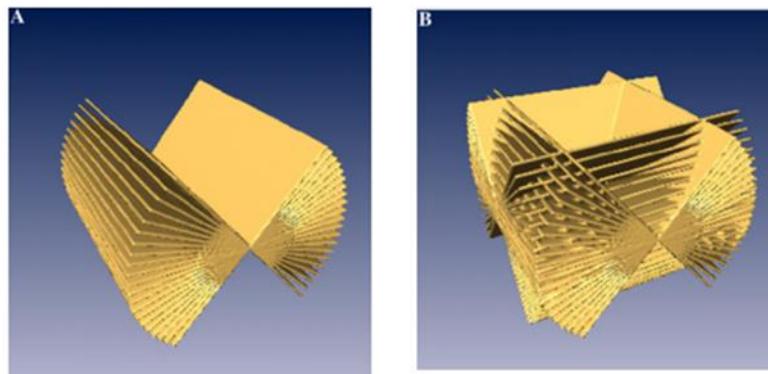


Figure 1-13 : Schéma des acquisitions possibles dans l'espace de Fourier à l'aide d'un porte échantillon « simple axis » (a), « double tilt » (b). Modifié de [37]

Pour couvrir tout l'espace et se ramener au même cas qu'en tomographie X, il est nécessaire de préparer l'échantillon sous forme de pointe [38]. En utilisant des porte-échantillons dédiés appelés *on-axis*, il est alors possible de couvrir l'ensemble de l'intervalle

de  $-90^\circ$  à  $+90^\circ$ . Ces pointes sont préparées par micro-usinage à l'aide d'un FIB-SEM [38] [39]. Dans cette thèse, tous les échantillons ont été préparés sous forme de pointe.

La figure 1-14 présente les grandes étapes de préparation d'un tel échantillon.

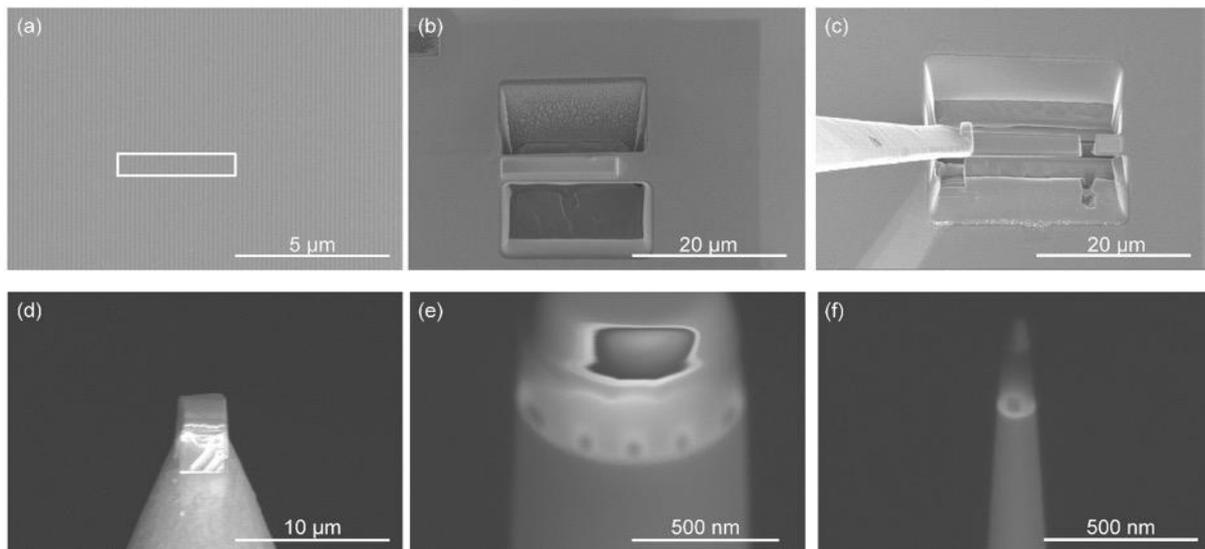


Figure 1-14 : (a) Image MEB de l'échantillon avant préparation et sélection d'une région d'intérêt (rectangle blanc), (b) dépôt protecteur de platine et creusement de tranchées des deux côtés de la région d'intérêt, (c) extraction de l'échantillon en utilisant un micromanipulateur, (d) transfert de l'échantillon sur une micro-pointe, (e-f) usinage intermédiaire et finale de la pointe. Plus d'information sur la procédure d'extraction peut être trouvée dans [40]

### 1.3. Tomographie électronique analytique

Ces travaux s'intéressent en particulier à la tomographie électronique analytique. Comme nous l'avons vu plus haut, il s'agit de combiner la tomographie électronique et l'utilisation des capacités d'imagerie analytique d'un MET. Les différentes techniques peuvent être utilisées en tomographie électronique, que ce soit l'EDX [8], l'EELS [41], ou encore les deux simultanément [42]. Cependant, l'imagerie analytique nécessite d'augmenter la durée des acquisitions et donc la dose électronique de chacune des images, ce qui peut conduire à un endommagement de l'échantillon au court des acquisitions par effet d'irradiation. Ceci limite alors le nombre de projections qui peuvent être acquises pour limiter la dose, et a donc un effet sur la qualité et la résolution des reconstructions finales.

De plus l'utilisation de ces techniques fait acquérir des images dites hyperspectrales, c'est-à-dire des images dont chaque pixel contient un spectre EELS ou EDX. Un schéma présentant ces acquisitions d'images hyperspectrales est proposé en figure 1-15.

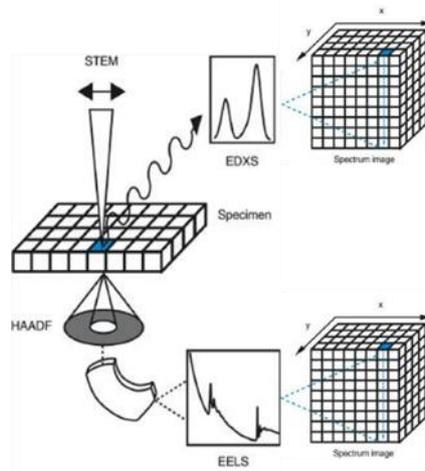


Figure 1-15 : Schéma d'acquisition d'une image spectrale en STEM-EELS ou STEM-EDX. Modifié de [51]

Il existe plusieurs approches pour les reconstructions et le traitement des images hyperspectrales en tomographie électronique analytique :

- traiter les spectres et en extraire une série de projections élémentaires, que ce soit en STEM-EDX [25] ou en STEM-EELS [41].
- reconstruire chaque canal des différents spectres acquis pour obtenir un volume spectroscopique et de traiter directement ce volume spectroscopique [42].
- extraire des composantes à l'aide de méthodes statistiques multivariées correspondant à certaines caractéristiques et de ne reconstruire que cette série d'images [43] [44], [45].

Nous avons dans ces travaux utilisé l'approche utilisant des traitements statistiques pour traiter les images spectrales STEM-EELS et STEM-EDX. Les différentes méthodes possibles et celles que nous avons plus particulièrement utilisées seront abordées plus avant au chapitre 2. Cependant, quel que soit l'approche choisie, il sera nécessaire de procéder à plusieurs reconstructions tomographiques avec un nombre plus faible de projection qu'en tomographie électronique classique (18 à 36 projections en tomographie analytique contre 180 ou 90 projections en tomographie STEM-HAADF). Ce qui rend les méthodes de reconstruction de type *Compressed Sensing* [44], [46] particulièrement intéressantes. Ces méthodes seront détaillées au chapitre 4.

Récemment, de nouvelles méthode reconstructions dédiées pour la tomographie électronique analytique ont été proposées. Ces dernières tirent parti du fait que l'on reconstruit différentes images d'un même objet et reconstruisent alors les différents volumes

correspondant aux différentes espèces chimiques préalablement séparées, en imposant qu'elles aient des bords qui soient les mêmes dans les différentes reconstructions [47] ou bien que les variations dans les différents volumes soient cohérentes entre les différents éléments [48]. Nous avons proposé d'autres méthodes de reconstructions qui seront présentées au chapitre 4.

Dans le chapitre suivant, nous présentons plus en détails la microscopie électronique analytique et les différentes méthodes de traitement d'images hyperspectrales que nous avons utilisés.

# **Chapitre 2 : Microscopie électronique analytique et traitements spectraux automatiques.**

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le premier chapitre, il y a plusieurs possibilités pour obtenir des images contenant des informations sur la composition chimique de l'échantillon observé. Ce chapitre présente les deux méthodes spectroscopiques en mode STEM utilisées en tomographie électronique analytique, à savoir STEM-EDX et STEM-EELS. Nous présenterons dans une seconde partie les différents traitements statistiques que nous avons explorés pour l'analyse des images spectroscopiques issues de ces deux techniques, en amont des reconstructions tomographiques.

## **2.1. Spectroscopies dans un microscope électronique à transmission**

Les capacités spectroscopiques d'un MET sont directement liées à l'interaction électron-matière que nous avons rapidement évoquée en figure 1-9. La description de la diffusion électronique pour la microscopie électronique est abordée de façon détaillée dans les ouvrages suivant [27], [49].

On peut distinguer la diffusion des électrons du faisceau en deux grandes catégories : la diffusion dite élastique et la diffusion inélastique.

La diffusion élastique, aussi appelée diffusion de Rutherford, résulte de l'interaction des électrons incidents avec le noyau des atomes de l'échantillon cible. La trajectoire des électrons chargés négativement est déviée lors du passage à proximité de la charge électrique portée par le noyau (figure 2-1 (a)). Ce changement de trajectoire des électrons est aussi la source de l'émission de photons appelées rayonnement continu de freinage, aussi appelé

*Brehmstrahlung*. Ce sont ces électrons déviés avec un angle donné qui sont majoritairement détectés en STEM-HAADF.

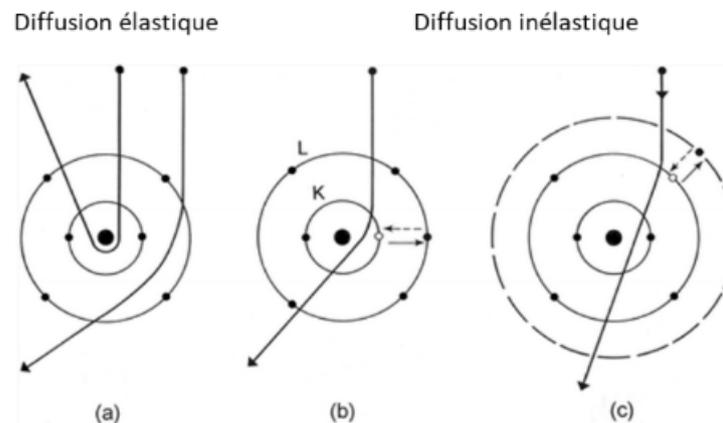


Figure 2-1 : Représentation de la diffusion d'un électron par un atome de carbone. (a) Diffusion élastique de l'électron par interaction avec le noyau atomique. (b) Diffusion inélastique de l'électron par interaction avec un électron de cœur. (c) Diffusion inélastique par interaction avec un électron de valence. Les flèches en pointillé représentent la désexcitation des électrons impliqués dans la diffusion. Modifié de [46].

La diffusion inélastique est due à l'interaction des électrons du faisceau avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon. Au cours d'une telle interaction, une partie de l'énergie des électrons du faisceau est transmise à un électron de l'échantillon. Ce transfert d'énergie implique à ce dernier de passer d'un niveau d'énergie donné à un autre état d'énergie excité. Ces événements de diffusion sont schématiquement représentés en (b) et (c) de la figure 2-1. Pour occuper le niveau d'énergie laissé vacant, la désexcitation implique qu'un électron d'un niveau énergétique plus élevé complète ce niveau vacant, occasionnant alors l'émission d'un photon d'une énergie fixée par la différence d'énergie entre le niveau initial et le niveau final de transition. Ces deux événements d'excitation/désexcitation génèrent deux signaux liés :

- Les photons (ou rayons X) caractéristiques émis peuvent être collectés et dispersés en énergie pour en déduire la composition chimique de l'échantillon, c'est le principe de l'EDX.
- Les électrons ayant subi une perte d'énergie peuvent aussi être collectés et dispersés en énergie. Cette dispersion en énergie des électrons du faisceau transmis met en évidence les pertes d'énergie liées à cette diffusion inélastique. Cela permet de déduire, entre autres choses, la composition chimique de l'échantillon observé. On parle ici d'EELS.

Une représentation schématique de cette diffusion inélastique et de l'émission de rayons X caractéristiques est faite en figure 2-2.

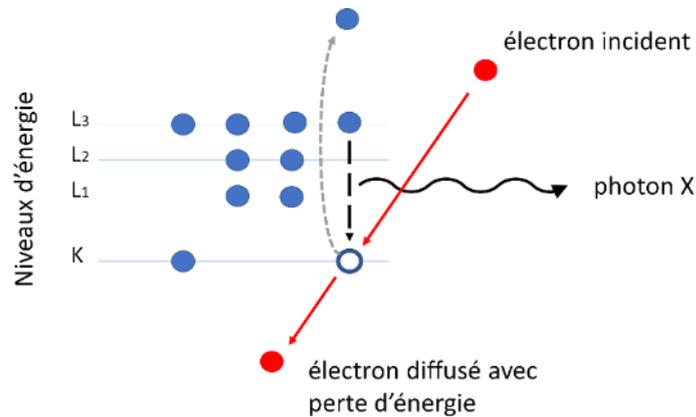


Figure 2-2 : Représentation schématique de l'émission d'un rayon X par désexcitation d'un atome ionisé.

En utilisant ces deux techniques en mode STEM, il est ainsi possible d'acquérir en chaque point d'une image un spectre EDX ou un spectre EELS. La configuration de beaucoup de microscopes aujourd'hui permet d'acquérir les deux spectres simultanément. Ce sont ces cubes de données qui sont appelés images spectroscopiques ou hyperspectrales en référence au grand nombre de canaux verticaux des spectres qui sont acquis, que nous avons déjà évoquée. On peut aussi voir en lecture horizontale, ces acquisitions comme une représentation simultanée de plusieurs images aux différentes énergies.

Pour obtenir une image hyperspectrale, on doit acquérir en chaque point de l'image au moins un spectre. Ceci implique que le temps d'acquisition d'une telle image est bien supérieur à celui d'une image plus classique (typiquement 15 secondes pour une image STEM-HAADF de taille 2048 par 2048 pixels contre 15 minutes pour une image STEM-EELS 100 par 100 pixels). Les acquisitions étant plus longues, il peut être nécessaire de corriger certains mouvements ou dérives de l'échantillon au cours de l'acquisition, augmentant encore la dose électronique utilisée. Cette dernière peut alors causer des dommages à l'échantillon ce qui est alors incompatible avec des reconstructions tomographiques. Une façon de limiter la dose totale est d'acquérir un nombre limité d'images hyperspectrales.

Dans la suite de cette partie, nous allons présenter les techniques d'acquisition des spectres EELS et EDX. Nous présenterons ensuite différentes méthodes de traitement de ces données. Les spectres et les images hyperspectrales utilisés comme exemples sont issus d'une observation d'un échantillon de Germanium-Antimoine-Tellure (GST) enrichi en Germanium

et dopé en azote. L'échantillon est protégé par une couche de SiN et recuit à 450°C. Les résultats de tomographie électronique analytique seront présentés au chapitre 5.

Lors de la préparation de la pointe, un dépôt protecteur de TEOS puis de platine ont été ajoutés. La pointe a été placée dans un porte-échantillon on-axis puis analysée dans un microscope FEI Titan Thémis à 200 keV. Les conditions d'acquisition en mode STEM-HAADF et simultanément EELS/EDX sont :

- un temps d'acquisition de 0,1 seconde / pixel et une taille de pixel de 2,1 nm pour les images spectroscopiques.
- un temps d'acquisition de 16 secondes / image et une taille de pixel de 0,53 nm pour l'image STEM-HAADF.

La figure 2-4 présente une image STEM-HAADF de la pointe. La zone observée en EELS et en EDX est encadrée en vert, et le pixel dont sont tirés les spectres EELS et EDX qui serviront d'exemple dans ce chapitre est figuré par un point rouge. Une représentation schématique de la composition de la pointe lors de sa préparation est montrée à droite.

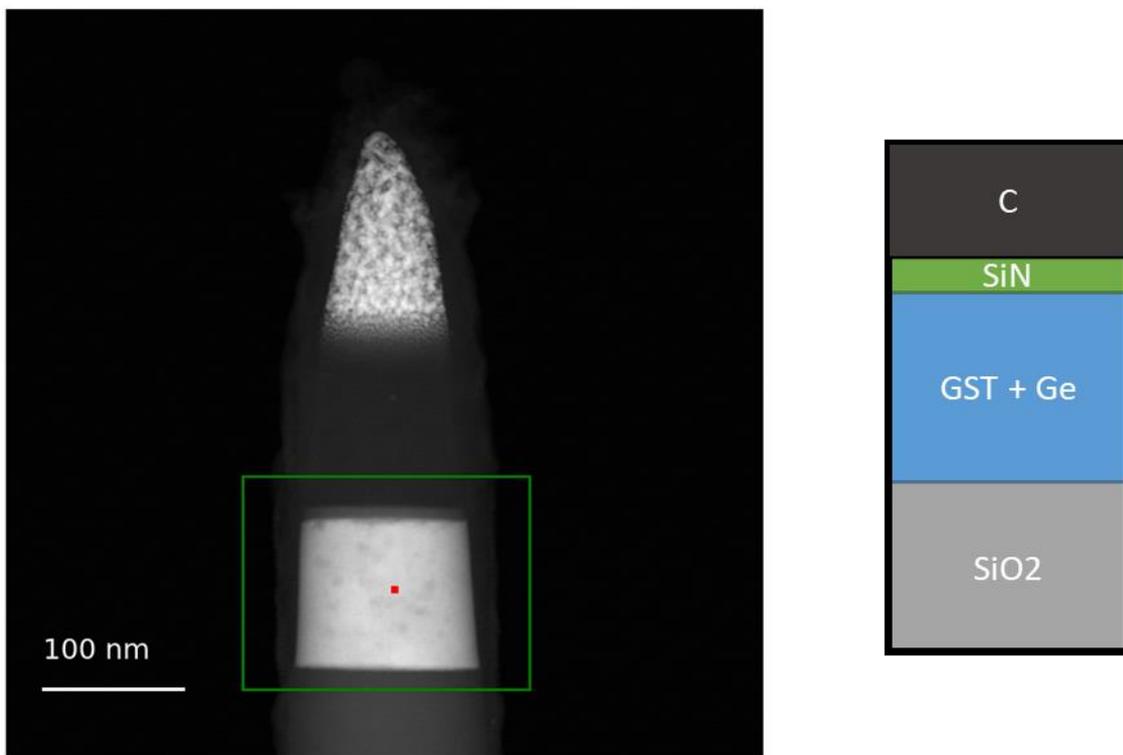


Figure 2-3 : Image STEM-HAADF de la pointe GST recuite à 450°. La zone verte correspond à la zone d'acquisition spectroscopiques EELS et EDX et le point rouge l'emplacement du pixel dont les spectres serviront d'exemples pour la suite de ce chapitre. A droite : composition des différentes couches constituant l'échantillon.

## 2.1.1. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

### 2.1.1.1. Instrumentation et acquisitions

Comme nous l'avons déjà évoqué, lors d'une diffusion inélastique, une partie de l'énergie d'un électron du faisceau est transmise à un électron d'un atome de l'échantillon. Pour pouvoir mesurer ces pertes d'énergie, les électrons du faisceau transmis sont dispersés en énergie à l'aide d'un spectromètre. Il existe plusieurs types de spectromètres [50], le plus utilisé aujourd'hui est le Gatan Imaging Filter (ou GIF) [51]. Un tel spectromètre est positionné en sortie du MET (spectromètre post colonne) et est composé d'un prisme électromagnétique permettant la dispersion en énergie du faisceau à l'aide d'un champ magnétique perpendiculaire, d'une série de lentilles optiques et d'un scintillateur couplé à une caméra digitale (type CCD ou CMOS).

Un schéma représentant un spectromètre de type GIF est fourni en figure 2-5.

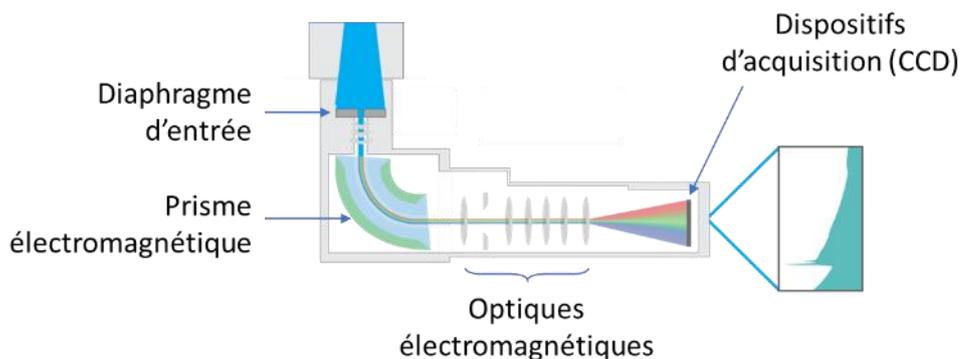


Figure 2-4 : Représentation schématique d'un spectromètre EELS de type Gatan Imaging Filter. Modifié de [51].

Depuis quelques années et sur les spectromètres récents, le système de pilotage du spectromètre permet d'acquérir plusieurs parties d'un spectre successivement. Cette méthode est parfois appelée Dual-EELS [52], [53].

En plus de l'alignement et du réglage des différents éléments d'optique, plusieurs paramètres géométriques doivent être pris en compte lors de l'acquisition car ils ont un impact sur la détection et donc la forme et intensité du spectre mesuré : le rapport entre l'angle de convergence ( $\alpha$ ) de la sonde électronique et l'angle de collection ( $\beta$ ) qui dépend de

la taille du diaphragme d'entrée du spectromètre et de la longueur de caméra utilisée. Ces différents paramètres sont habituellement réglés sur le diagramme de diffraction, aussi appelé ronchigramme, d'une zone amorphe. De cette image on peut alors remonter au rapport entre l'angle de convergence et l'angle de collection.

Un schéma présentant la géométrie des angles de convergence et de collection et un exemple de ronchigramme sont donnés en figure 2-5.

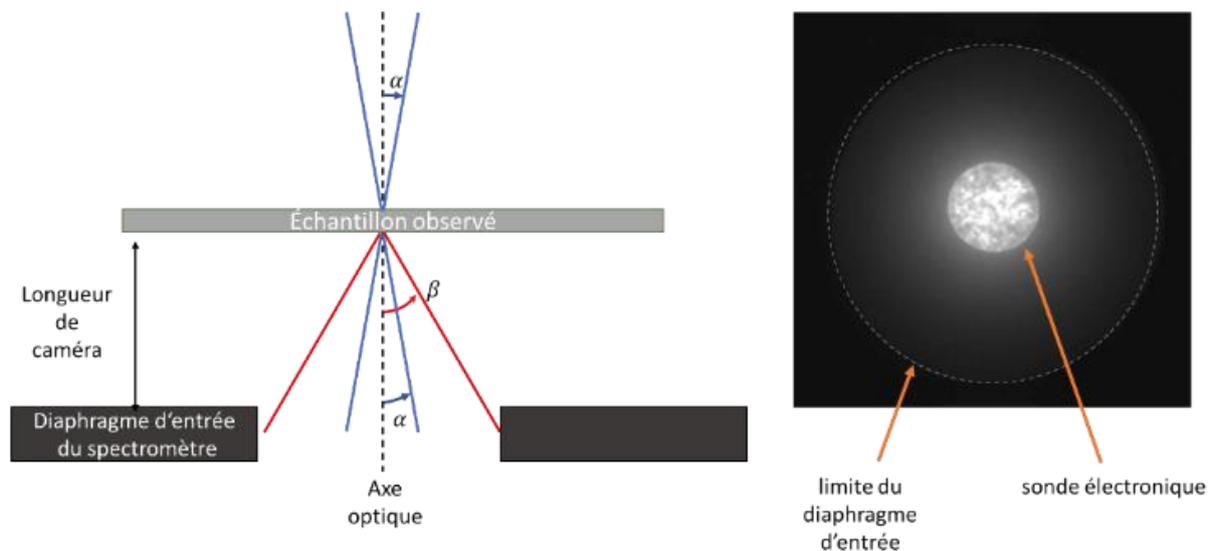


Figure 2-5 : Schéma présentant les angles de convergence et d'acquisition lors d'une acquisition en STEM, et exemple d'un ronchigramme permettant de calculer le rapport entre l'angle de convergence et l'angle de collection.

Ces considérations géométriques déterminent la perte d'énergie maximale mesurable par le spectromètre. En effet, la perte d'énergie  $E$  et l'angle de diffusion  $\theta_E$  (angle effectif) d'un électron lors de sa diffusion inélastique sont liés par la relation :

$$\theta_E \approx \frac{E}{2E_0} \quad (1)$$

où  $E_0$  est l'énergie du faisceau incident.

On peut alors calculer pour les différentes transitions électroniques, les angles de diffusion associés, et ainsi optimiser les paramètres d'observation en fonction des espèces chimiques présentes dans l'échantillon. Pour un élément donné, un réglage conseillé est de prendre  $\beta \approx 3 \theta_E$  pour que le seuil de l'élément associé à cette perte d'énergie bénéficie d'un bon rapport signal sur fond [54].

Pour pouvoir interpréter correctement les spectres EELS, il faut éviter les phénomènes de diffusion multiple des électrons lors de la traversée de l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire de disposer d'échantillons suffisamment fins, c'est-à-dire dont l'épaisseur soit inférieure au

libre parcours moyen inélastique des électrons dans l'échantillon. Ce libre parcours moyen inélastique peut être calculé ou mesuré de différentes façons. Un tableau de valeurs pour différents éléments peut en particulier être trouvé ici [55]. Il dépend bien sûr de l'énergie des électrons incidents.

### 2.1.1.2. Contenu d'un spectre et traitement élémentaire

Un spectre EELS permet d'accéder à de nombreuses propriétés de l'échantillon observé (épaisseur, propriété optique, composition chimique, environnement chimique, etc.). Ce dernier est souvent divisé en deux parties : celle des faibles pertes d'énergie, jusqu'à 50 eV (appelée *Low-Loss* en anglais), et celle des fortes pertes d'énergie correspondant aux transitions de cœur (appelée *Core-Loss* en anglais). Un exemple de spectre EELS est donné en figure 2-6, avec le spectre *Low-Loss* en bleu et le spectre *Core-Loss* en rouge. En première approximation, cette division peut être vue comme la séparation des pertes d'énergie liées aux électrons de valence de l'échantillon, et celles liées aux électrons de cœur de l'échantillon, c'est-à-dire les interactions présentées en (c) et en (b) sur la figure 2-1.

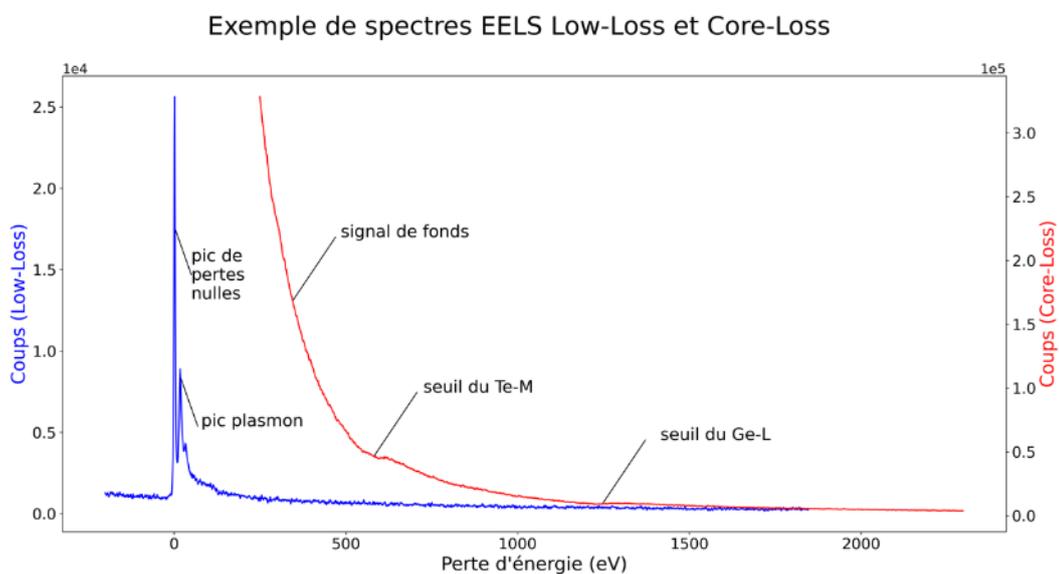


Figure 2-6 : Exemple de spectres Low-Loss (bleu) et Core-Loss (rouge).

La partie *Low-Loss* contient un pic correspondant aux électrons n'ayant pas perdu d'énergie (appelée *Zero-Loss Peak* ou ZLP en anglais), on peut tirer de la largeur de ce pic à zéro la résolution en énergie du système d'imagerie. Il est suivi par une série d'autres pics appelés pics de plasmon qui correspondent à l'oscillation collective des électrons de la couche de valence.

Le spectre *Core-Loss* contient lui un signal de fond au-dessus duquel se superposent des seuils dont l'emplacement en énergie et l'intensité permettent d'extraire des cartographies élémentaires correspondant aux éléments identifiés. De plus, l'analyse quantitative des structures fines, appelée ELNES (pour *Energy Loss Near Edge Structure* en anglais) permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique (la liaison chimique) de l'atome étudié. Cette analyse EELS-ELNES (peut être faite par comparaison avec des spectres de références connus ou obtenus théoriquement par simulation atomistique. Dans le cadre de cette thèse, nous avons principalement utilisé des spectres *Core-Loss* pour l'analyse de la composition chimique.

Pour extraire une information des spectres, il est nécessaire de procéder à plusieurs traitements post-acquisition. Ces traitements peuvent être effectués avec divers outils de traitement. Le plus utilisé est le logiciel d'acquisition et traitement Gatan Microscopy Suite (ou GMS) [56]. Ce dernier permet de réaligner les spectres en utilisant le pic de pertes nulles, de retraiter certains canaux des spectres pour lesquels un rayon X a été détecté par la caméra et donne ainsi un pic d'un canal dans le spectre, et enfin de faire les divers traitements élémentaires. GMS permet aussi de séparer les pics superposés grâce à une méthode de régression linéaire multiple (*Multiple Linear Least-Squares fitting* (MLLS) en anglais). Pour cela, des spectres références sont extraits d'une acquisition sur des témoins ou de régions manuellement sélectionnées dans l'image hyperspectrale. Une autre possibilité pour ces traitements est d'utiliser la librairie Python Hyperspy [57]. Il s'agit d'une boîte à outil développée en Python pour le traitement des données spectroscopiques. L'intérêt de cette librairie est de pouvoir traiter *l'ensemble* des données tomographiques spectroscopiques et d'intégrer divers outils de traitement avancé comme les méthodes d'analyse statistique multivariée, présentées dans la section 2 de ce chapitre.

Nous allons présenter rapidement les différents traitements nécessaires pour une analyse élémentaire. Comme on peut le voir sur la figure 2-6, les spectres *Core-Loss* présentent un signal de fond très important, modélisé à l'aide d'une fonction de puissance décroissante, sur lequel s'ajoute des seuils correspondants aux différents éléments présents.

Un spectre *Core-Loss* peut donc être modélisé sous la forme suivante :

$$J(E) = AE^{-r} + C_1I_1(E) + C_2I_2(E) + C_3I_3(E) + \dots \quad (2)$$

avec  $E$  la perte en énergie, les  $C_i$  des constantes proportionnelles à la concentration d'un élément  $i$  et les fonctions  $I_i$  leurs distributions de diffusion unique. L'objectif d'une analyse élémentaire est de déterminer ces constantes et l'intensité des différents seuils.

L'intensité d'un seuil  $k$  fixé et intégré sur une fenêtre en énergie de largeur  $\Delta$  pour un angle de collection  $\beta$  est proportionnelle à sa quantité dans l'échantillon, suivant la formule suivante :

$$I_k(\beta, \Delta) = N I_0(\beta) \sigma_k(\beta, \Delta) \quad (3)$$

avec  $N$  la densité surfacique d'atomes présents dans le pixel étudié,  $\sigma(\beta, \Delta)$  la section efficace de diffusion (calculée séparément à l'aide de logiciels dédiés) et  $I_0(\beta)$  l'intensité du pic de pertes nulles. Il est aussi nécessaire de s'assurer que l'intensité extraite est bien uniquement liée à la diffusion par l'élément observé, soit en utilisant des échantillons suffisamment fins pour pouvoir négliger les diffusions multiples, soit en retraitant les effets de diffusion multiples en déconvoluant le spectre *Core-Loss* par le spectre *Low-Loss*.

Pour estimer l'intensité d'un seuil, il faut d'abord estimer puis soustraire le signal de fond pour chaque seuil. Ceci se fait en déterminant une fenêtre avant le seuil d'intérêt pour estimer le signal de fond avec une fonction de puissance, puis en sommant l'intensité du seuil sur une fenêtre énergétique donnée.

Le résultat de ce traitement est fourni en figure 2-7 pour un spectre *Core-Loss* contenant du Germanium (Ge-L à 1217 eV) de l'antimoine (Sb-M à 526 eV) et du Tellure (Te-M à 571 eV).

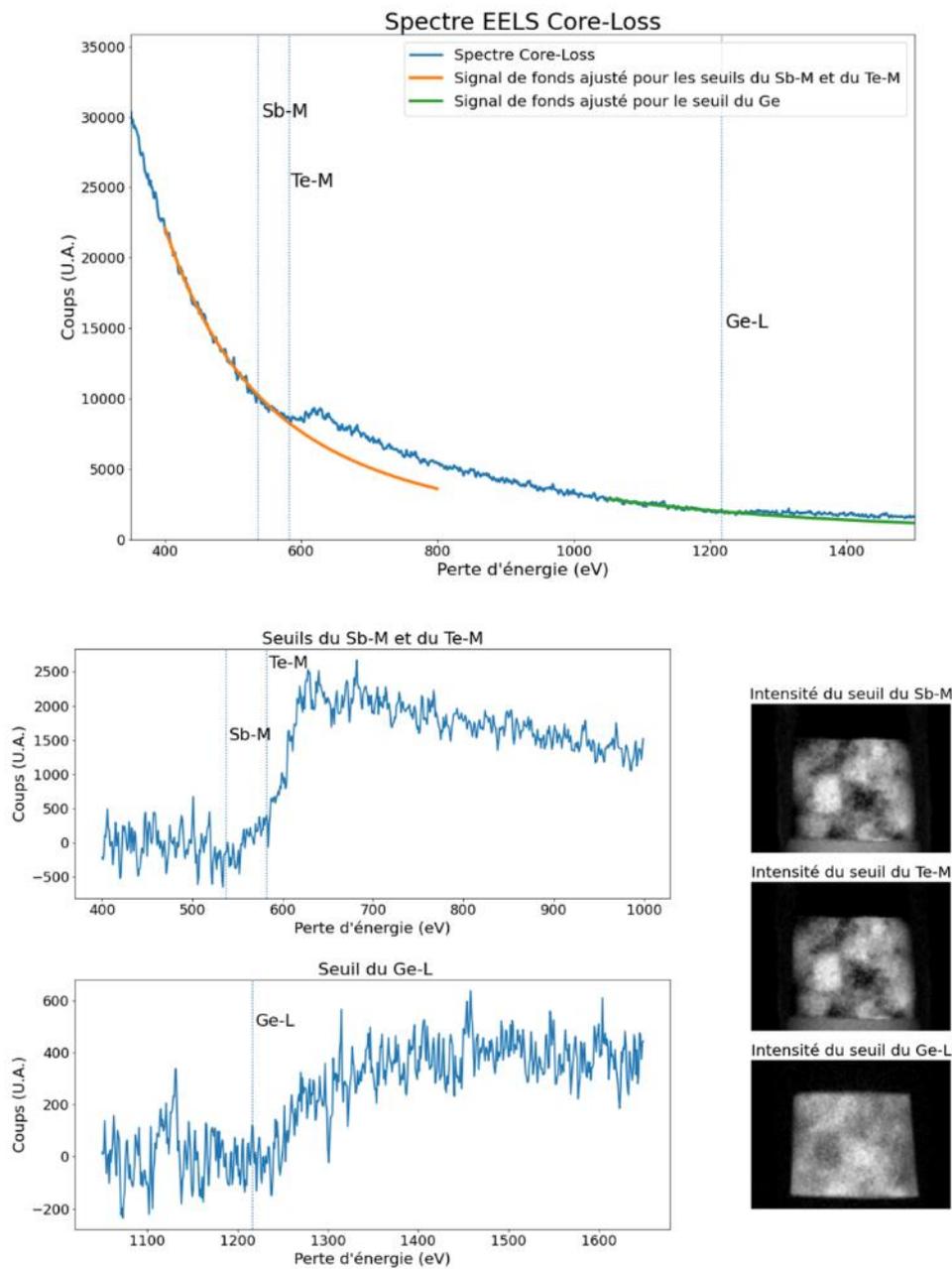


Figure 2-7 : Présentation d'un spectre Core-Loss et d'un traitement pour une analyse élémentaire sur les seuils du Sb, du Te et du Ge, avec soustraction du signal de fond et intégration du signal lié au seuil étudié.

Cet exemple montre bien une des difficultés majeures pour ce type de traitement, à savoir le recouvrement des différents seuils des différents éléments présents dans l'échantillon. La proximité entre les seuils du Sb, du Te et de l'oxygène (O-K à 532 eV) rend ainsi la séparation des différents éléments difficile et fait que les images du seuil du Te-M et du Sb-M sont quasiment les mêmes, et peuvent laisser croire à la présence de Sb ou de Te dans le substrat alors qu'il s'agit d'oxygène.

## **2.1.2. Spectroscopie dispersive en énergie des rayons X**

### **2.1.2.1. Instrumentation et acquisition**

Comme nous l'avons vu en introduction de cette section, lors de la diffusion inélastique, une partie de l'énergie d'un électron du faisceau est transmise à un électron d'un atome de l'échantillon qui peut alors se désexciter en émettant un rayon X.

Ces rayons X étant caractéristiques des atomes composant l'échantillon, leur analyse permet alors elle aussi d'accéder à la composition chimique. L'acquisition et l'analyse de ces rayons X est faisable en ajoutant dans la colonne électronique un ou plusieurs détecteurs de rayons X. Depuis une dizaine d'années, un nouveau système composé de plusieurs détecteurs a permis d'améliorer grandement le nombre de rayons X qui peuvent être collectés [58].

Ce système est appelé Super X sur les microscopes analytiques vendus par Thermo Fisher Scientific [59]. Il est composé de 4 détecteurs à dérive au silicium (pour *Silicon Drift Detectors* (SDD) en anglais), ce qui permet à la fois d'avoir un angle de collection et un taux de comptage plus importants, et de minimiser les effets d'ombrage du détecteur par l'échantillon ou le porte-échantillon. Cette configuration a grandement aidé au développement de la tomographie électronique EDX [60].

Une représentation schématique de ce système et de l'emplacement des détecteurs EDX dans la colonne TEM est fournie en figure 2-8.

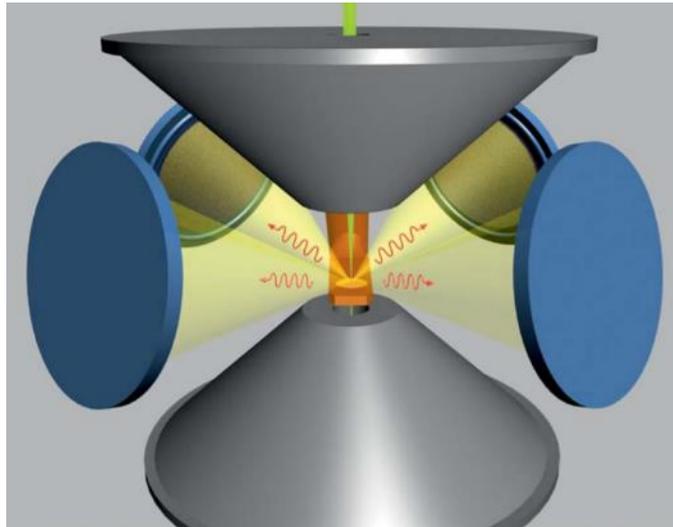


Figure 2-8 : Représentation schématique des 4 détecteurs EDX (en bleu), des pièces polaires du microscope (en gris), du porte échantillon (en orange), du faisceau électronique (en vert) et des rayons X émis (en rouge). Reproduit de [58].

Comme en EELS, l'intensité des pics associés à un élément chimique donné est (en principe) proportionnelle au nombre d'atomes présents le long du faisceau électronique lors de sa traversée de l'échantillon. Il est alors aussi possible en théorie de mener des analyses élémentaires et de quantifier les différentes espèces présentes. La collection des rayons X caractéristiques émis est un des facteurs limitants pour cette technique. En effet, l'efficacité de cette collection est directement liée à l'emplacement, la géométrie et la technologie des détecteurs. Cependant, même avec des systèmes multi-détecteurs, on ne peut collecter qu'une petite fraction du rayonnement émis, qui lui-même est issu d'un processus aléatoire d'ionisation des atomes de l'échantillon. Les spectres EDX sont ainsi affecté par un fort bruit de Poisson, dû à la nature du processus observé et à la méthode d'acquisition. Ce bruit peut être atténué par un temps d'acquisition ou une dose électronique importante, mais ceci peut alors causer des dommages à l'échantillon, ce qui limite alors le type d'échantillons qui peuvent être observés sans être trop détériorés et aussi le nombre d'acquisitions possibles dans une étude tomographique en mode EDX.

### 2.1.2.2. Contenu d'un spectre et traitement élémentaire

Un spectre EDX typique est donc composé d'un fond diffus et décroissant correspondant à l'émission par les électrons d'un rayonnement de freinage (aussi appelé *Bremsstrahlung*), sur lequel viennent se superposer des pics correspondant aux émissions de rayons X

d'énergies fixées par les transitions électroniques dans les atomes composants l'échantillon. Le mécanisme d'émission a été présenté en figure 2-2.

La figure 2-9 présente le spectre EDX obtenu en un pixel de l'image présentée au début de ce chapitre, ainsi que celui obtenu en sommant tous les pixels de l'image. Les images élémentaires du Germanium, de l'Antimoine et du Tellure obtenues en sommant l'intensité de du pics du Ge-L, du pic du Te-L et du pic du Sb-L dans chaque pixel sont aussi présentées.

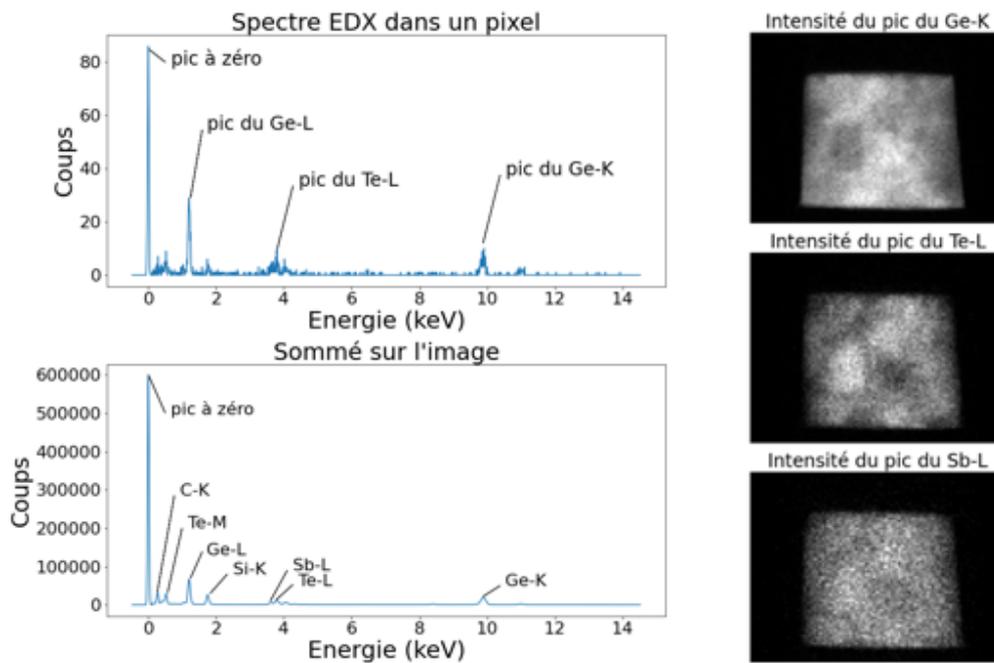


Figure 2-9 : Spectre EDX dans le pixel de l'image proposée en figure 2-4 (en haut à gauche), et sommé sur toute l'image (en bas à gauche). Cartographies correspondant aux seuils du Ge-K et du Ge-L (en haut à droite), du Te-L (au centre à droite) et du Sb-L (en bas à droite).

Le type de traitement élémentaire présenté ici a été réalisé avec la librairie Hyperspy déjà évoquée pour le traitement des spectres EELS. Cependant, il existe d'autres logiciels dédiés à ce type d'analyse, comme le logiciel Esprit de Bruker [61] qui est spécialisé dans le traitement de ces données EDX mais qui ne peut pas traiter l'ensemble des données tomographiques. Comme pour les spectres EELS, les spectres EDX peuvent être traités à l'aide de méthodes statistiques spécifiques pour le traitement d'images hyperspectrales. Ces méthodes sont l'objet de la section suivante.

## 2.2. Méthodes statistiques et séparation aveugle de sources pour le traitement des images hyperspectrales

Le traitement d'images hyperspectrales est une thématique très large, car ce type d'images est présent dans de nombreux domaines d'application très différents : en microscopie comme nous l'avons vu, mais aussi en imagerie médicale, en imagerie satellite ou aéroportée pour la géologie, entre autres.

Les outils principaux que nous présentons ici pour le traitement des images hyperspectrales sont issus de l'analyse statistique multivariée. On peut distinguer plusieurs catégories de traitement : le débruitage (spatial et spectral), la réduction de dimensionnalité, la détection de signaux particuliers, la séparation de sources. Dans notre cas, nous avons surtout utilisé des méthodes de décomposition et des méthodes de séparation de sources (ou aussi parfois appelée méthode de démélange spectral).

Nous présentons dans la suite de ce chapitre des résultats obtenus sur le traitement d'une image seule, cependant ils peuvent tous être étendus au traitement simultané de tout un jeu de données tomographiques. En effet, ces méthodes décomposent l'image en matrice pixels-spectres, ce qui peut être étendu pour tout un ensemble d'images hyperspectrales. Ceci est particulièrement intéressant en tomographie car cela assure que les composantes extraites par ces différentes techniques sont les mêmes pour toutes les images, permet d'avoir plus de statistiques sur les différents spectres, et permet en multipliant les points de vue sur l'objet de faire ressortir des composantes qui peuvent être difficiles à identifier sur certaines projections.

L'acquisition dans le vide autour de la pointe est une cause de surestimation du bruit dans nos données spectroscopiques. Afin de minimiser les effets du bruit dans les différents traitements, il est nécessaire d'appliquer un masque autour de la pointe, en utilisant par exemple une méthode de seuillage automatique, comme la méthode d'Otsu [62], pour séparer les pixels acquis dans le vide des pixels de la pointe, avant les différents traitements.

Un schéma du fonctionnement général des techniques de décomposition est proposé en figure 2-10. Les images sont exprimées sous forme d'une matrice pixels-spectres qui est

traîtée pour extraire des composantes spectrales. L'image est ensuite reconstruite pour donner une série d'images associées aux poids de ces composantes spectrales.

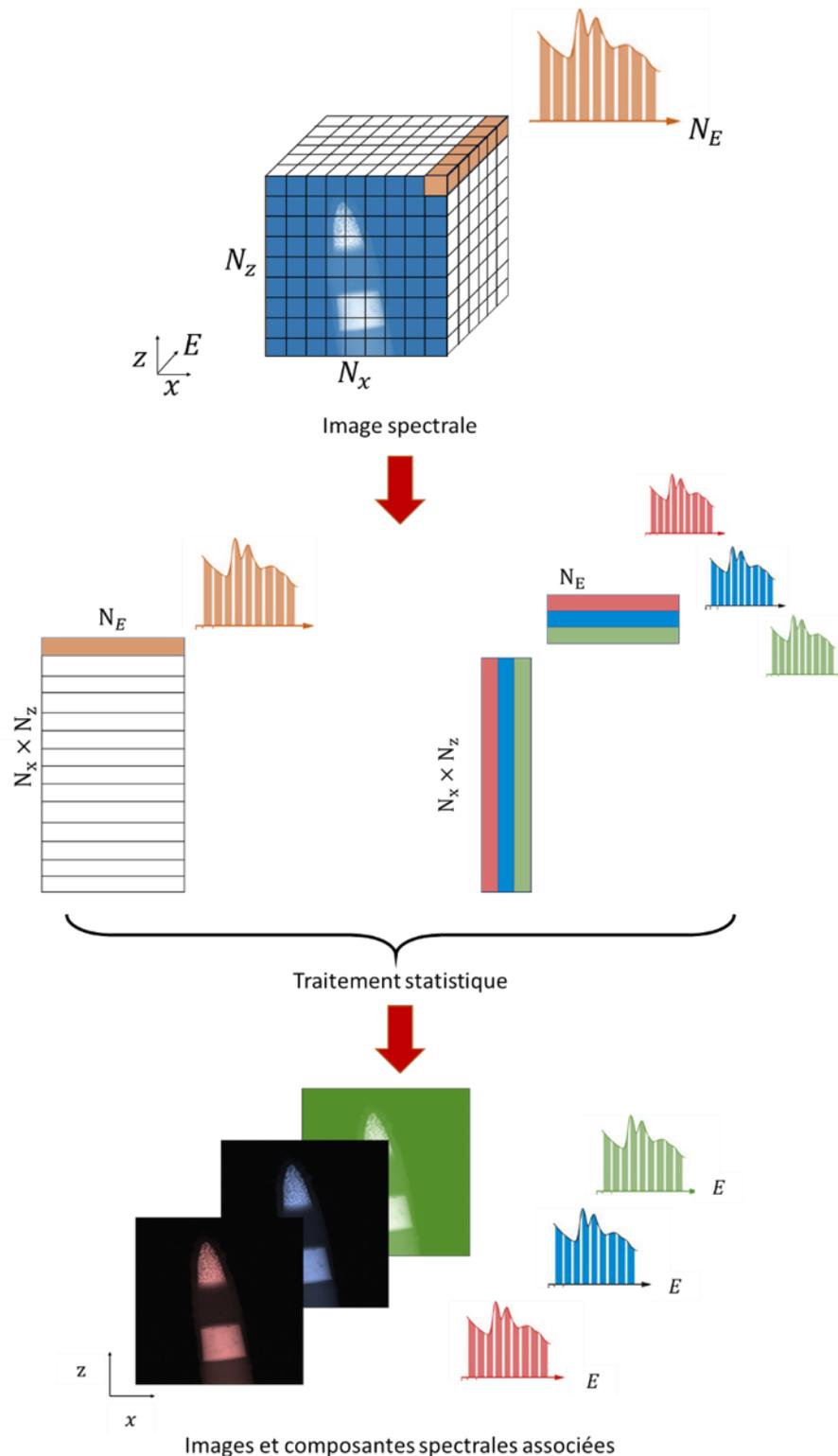


Figure 2-10 : Schéma du fonctionnement des méthodes de traitement statistique des images hyperspectrales, les images sont tout d'abord ramenées à une matrice pixels-spectres qui est décomposée en plusieurs composantes qui sont ensuite reconstruites pour donner une série d'images associées aux poids de ces composantes spectrales.

### 2.2.1. Décomposition en valeurs singulières (SVD)

Comme il a été présenté dans la figure 2-11, une part importante des traitements statistiques des spectres n'utilise pas les dimensions spatiales de l'image spectrale, puisque l'on représente les données sous la forme d'une matrice pixels-spectres. La première méthode de traitement est la décomposition en valeurs singulières (ou *Singular Value Decomposition* (SVD) en anglais). Il s'agit d'un résultat d'algèbre linéaire permettant de généraliser la notion de diagonalisation à des matrices non-carrées.

Ce résultat peut être exprimé de la façon suivante : Toute matrice  $X$  réelle de taille  $(n, p)$  peut être décomposée sous la forme :

$$X = U\Sigma V^T \quad (5)$$

où  $U$  de taille  $(n, n)$  et  $V$  de taille  $(p, p)$  sont deux matrices unitaires et  $\Sigma$  une matrice diagonale de taille  $(n, p)$  dont les coefficients diagonaux  $\sigma_i$  (appelés valeurs singulières) peuvent être rangés dans un ordre décroissant tels que  $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_p$ .

On peut ensuite montrer que la troncature de rang  $k$  de la SVD est la meilleure approximation de rang  $k$  de la matrice  $X$  au sens des moindres carrés. C'est-à-dire que la matrice  $X_k = U\Sigma_k V^T$  obtenue en coupant la matrice  $\Sigma$  pour ne garder que les  $k$  valeurs singulières les plus élevées est la matrice de rang  $k$  qui minimise l'erreur quadratique moyenne entre  $X$  et  $X_k$ , soit la valeur  $\|X - X_k\|_2^2$ .

La décomposition en valeurs singulières peut alors servir à réduire la dimensionnalité des données, c'est-à-dire réécrire les images comme une somme pondérée d'un nombre limité de composantes spectrales caractéristiques. Elle peut aussi servir de technique de débruitage, en reconstruisant les données avec un nombre fixé de composantes, en considérant que l'apport des composantes supportées par les valeurs singulières les plus petites est en fait du bruit. Cependant il faut avoir recours à d'autres méthodes de décomposition pour donner un sens statistique aux composantes extraites.

### 2.2.2. Analyse en composantes principales (PCA)

Une autre méthode de traitement ou décomposition bien connue est l'analyse en composantes principales (*Principal Components Analysis* (PCA) en anglais). Nous allons

rapidement la présenter ici. Pour une présentation plus détaillée et précise, il est possible de se référer à l'ouvrage suivant [63].

La PCA ré-exprime les données initiales  $X$  comme une combinaison linéaire de variables dé-corrélées appelées composantes principales (les spectres correspondants à ces composantes sont appelés *loadings* en anglais). On veut alors écrire  $X$  comme :

$$X = WP \quad (6)$$

où  $P$  est la matrice dont les lignes sont les composantes principales et  $W$  une matrice diagonale, appelée matrice de passage ou de pondération (*weighting* ou *factors matrix* en anglais).

Nous allons rapidement présenter le lien entre SVD et PCA.

Une première étape de traitement par PCA est tout d'abord de se ramener au cas de données centrées (c'est à dire des données de moyennes nulles ou auxquelles on a soustrait leur moyenne) et réduites (c'est-à-dire de divisées par leur écart-type).

Ensuite, pour dé-corréler les spectres, il faut les exprimer dans une base dans laquelle leur matrice de covariance est diagonale. Cette matrice s'écrit, si nos données sont centrées et réduites, comme :

$$C = \frac{1}{n-1} X^T X \quad (7)$$

Si l'on dispose de la décomposition en valeurs singulières de  $X = U\Sigma V^T$ , on peut alors écrire :

$$X^T X = (U\Sigma V^T)^T (U\Sigma V^T) = V \Sigma^2 V^T \quad (8)$$

Ainsi, dans le cas de données centrées, on obtient par SVD la matrice de passage et la matrice des composantes à un facteur de normalisation près.

Les valeurs singulières de  $X$  sont alors liées aux valeurs propres  $\lambda_i$  de la matrice de covariance des données  $C$  par :

$$\lambda_i = \frac{\sigma_i^2}{n-1} \quad (10)$$

En normalisant les valeurs propres de la matrice de covariance, on obtient un graphe exprimant le pourcentage de variance porté par chacune des composantes principales. Un tel graphe est parfois appelé *Scree-Plot* (ou diagramme d'éboullis si l'on choisit une traduction française). Souvent, un nombre réduit de composantes permet d'exprimer une grande partie de la variance des données, ce qui donne au *Scree-plot* un aspect en L. La position du point

d'inflexion permet alors d'avoir une idée du nombre de composantes permettant d'exprimer la plus grande partie de la variance de nos données.

Le diagramme d'éboulis pour l'image spectrale EELS choisie comme exemple pour ce chapitre est fourni en figure 2-11. Ce dernier présente un point d'inflexion à partir de 8 composantes.

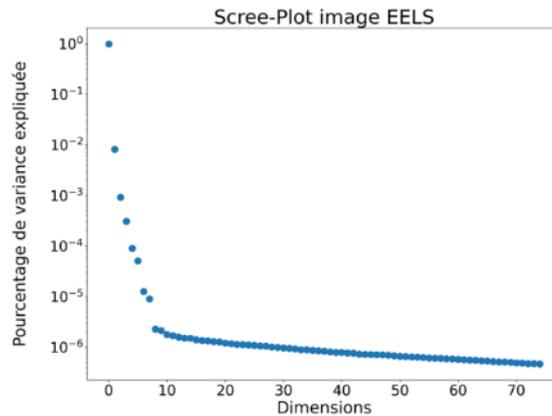
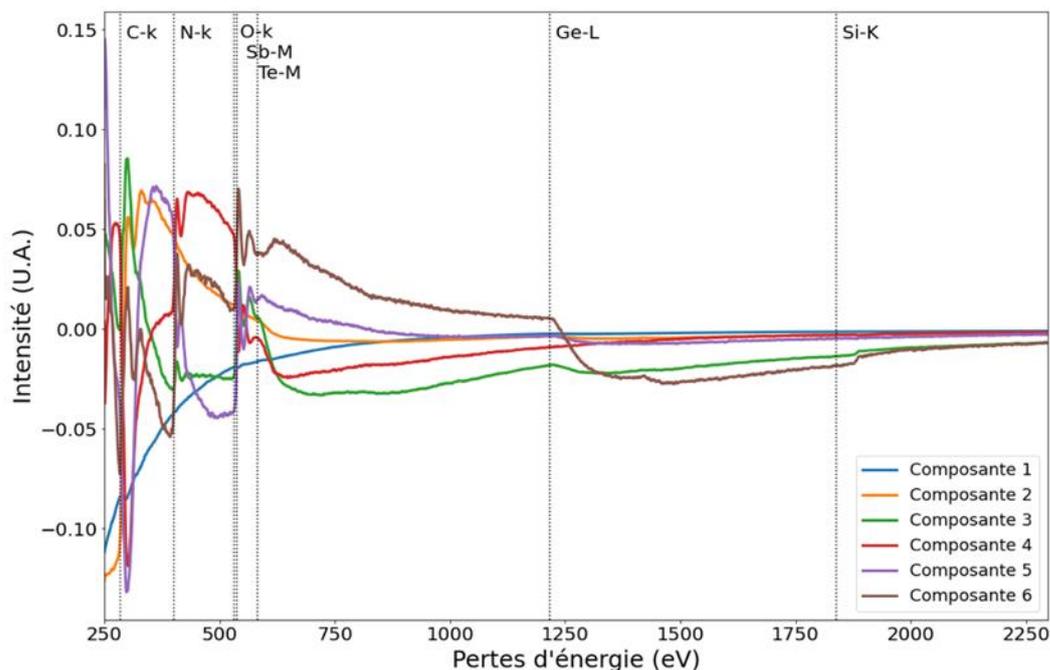


Figure 2-11 : Scree-Plot obtenu par PCA sur l'image STEM-EELS proposée en exemple pour ce chapitre.

Les premières composantes principales sont montrées en figure 2-12. On voit dans la présentation des spectres extraits comme composantes principales que ces dernières n'ont qu'un sens statistique, même si l'on reconnaît dans certaines composantes des formes de seuils correspondant à des éléments présents dans l'échantillon. De même sur les abondances des différentes composantes nous remarquons que ces dernières n'ont, elles aussi, pas de sens en dehors d'une interprétation statistique.

### Composantes principales extraites sur l'image EELS



### Poids des différentes composantes extraites par PCA sur l'image EELS



Figure 2-12 : Résultat de la décomposition par PCA de l'image STEM-EELS. Les 6 premières composantes sont présentées ainsi que leurs poids dans l'image hyperspectrale. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les images.

En présence du bruit de Poisson, l'application de la PCA nécessite une étape préliminaire de pondération des différentes dimensions par une image ou un spectre moyen pour se rapprocher d'un bruit gaussien. On parle ainsi parfois de *weighted-PCA* [64]. Ceci est particulièrement utile pour les images STEM-EDX, qui sont bien plus marquées par un bruit de Poisson (dû au processus de comptage) que les images STEM-EELS. Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, il est aussi nécessaire de masquer le vide qui ne contient que du bruit autour des données. La figure 2-13 présente les diagrammes d'éboulis avec et sans ces traitements sur les images EDX. On voit clairement que la prise en compte du bruit de Poisson et le fait de masquer le vide autour de la pointe observée permettent d'obtenir un diagramme plus facilement interprétable.

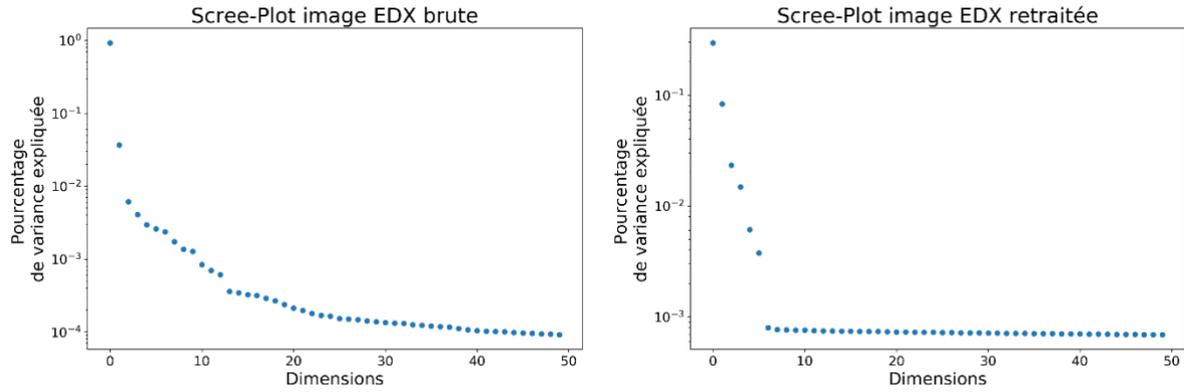
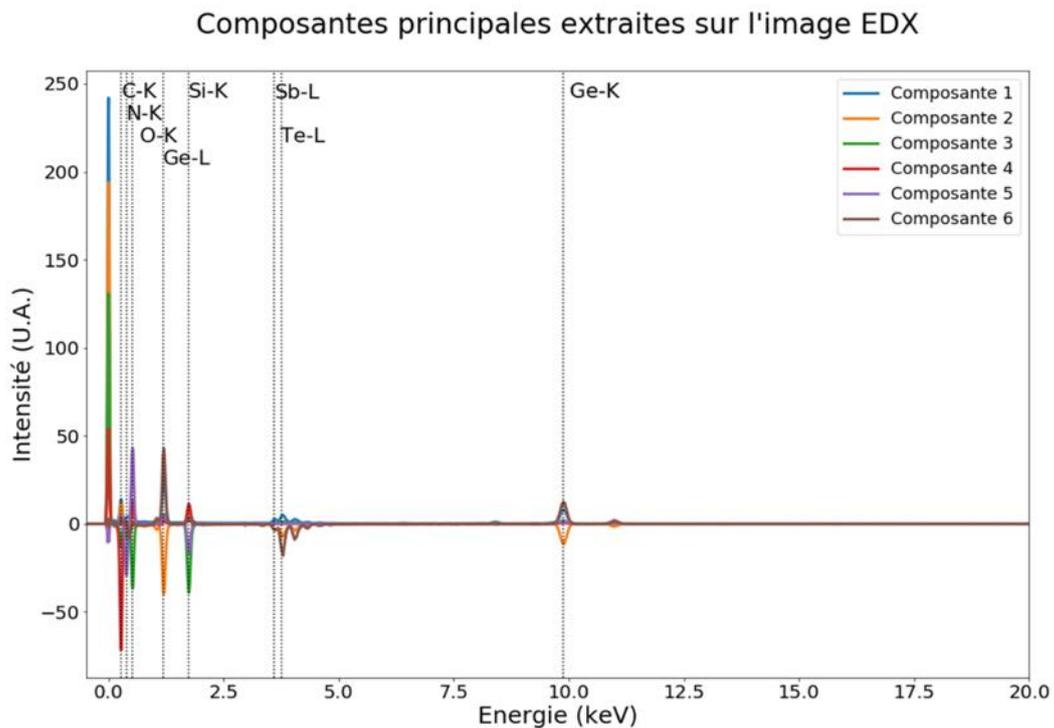


Figure 2-13 : Scree-Plot de l'image STEM-EDX sans traitement préalable (à gauche) et avec retraitement du bruit de Poisson et vide masqué autour de la pointe (à droite).

Les composantes principales ainsi extraites des données EDX sont présentées en figure 2-15. Là encore, on constate que ces composantes n'ont pas de sens physique (on voit par exemple des pics négatifs).



Poids des composantes principales sur l'image EDX

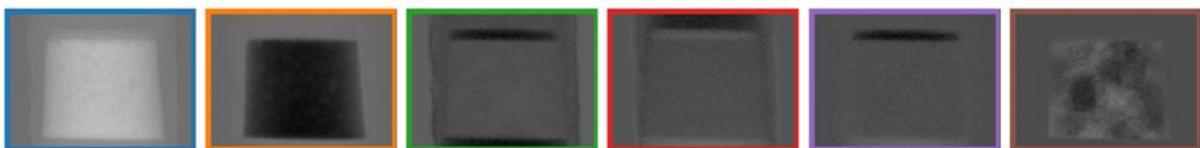


Figure 2-14 : Décomposition par PCA de l'image STEM-EDX. Les 6 premières composantes ainsi que leurs poids sur l'image sont présentés. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les composantes.

La PCA est souvent utilisée pour estimer le nombre de composantes présentes dans notre image ou comme technique de débruitage avant d'autres traitements en reconstruisant l'image hyperspectrale avec seulement un nombre donné de composantes principales [65].

### 2.2.3. Analyse en composantes indépendantes (ICA)

Pour aller au-delà de la décorrélation proposée par la PCA, d'autres méthodes dites de séparation de sources ont été proposées. Ces méthodes se proposent de réécrire nos données comme un mélange de différentes sources  $S_i$  sous la forme :

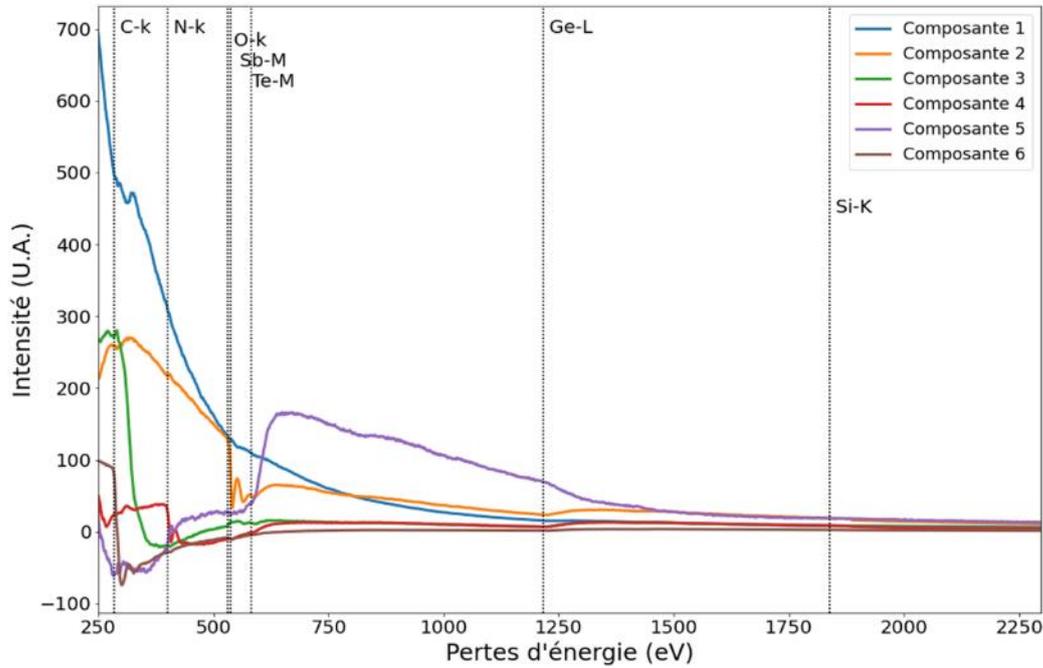
$$X = \sum_{i=1}^n A_i S_i$$

L'analyse en composantes indépendantes (*Independent Components Analysis* ou ICA en anglais) sépare les données en différentes composantes indépendantes. Pour passer à des variables *indépendantes*, ce qui est une hypothèse plus forte que la décorrélation induite par la PCA, il faut une hypothèse de non-gaussianité des sources. C'est-à-dire qu'il faut imposer une contrainte sur les statistiques et cumulants d'ordre supérieur à deux, comme le kurtosis (moment d'ordre 4 de la statistique des spectres), sachant que la PCA s'arrête à l'ordre 2 avec la covariance des sources. Trouver des composantes indépendantes revient alors à maximiser un critère d'indépendance des différentes sources entre elles. Pour une présentation plus complète de l'ICA, on pourra se référer à [66].

Ces méthodes ont déjà été appliquées avec succès sur des données spectroscopiques obtenues en microscopie électronique, tant en EELS [67] qu'en EDX [43] et sont intégrées au sein de la boîte à outil Hyperspy déjà présentée. Cependant pour les images EELS, ce traitement a été appliqué pour séparer différentes structures fines plutôt que pour séparer différentes espèces chimiques. De plus avant son utilisation et pour atténuer le signal de fond et faire mieux ressortir les variations liées à ces structures fines, il a été proposé de retraiter les spectres, notamment en utilisant des filtres de type gradient sur la dimension de la perte d'énergie des images hyperspectrales et de soustraire le signal de fond [67]. Pour des observations élémentaires comme nous nous proposons de le faire ici, nous n'avons pas intégré cette étape de soustraction du signal de fond. En effet, ce dernier doit être ajusté à chaque seuil présent, et faire cet ajustement pour chaque seuil avant traitement n'aurait alors que peu d'intérêt par rapport à un traitement élémentaire classique.

Les résultats de l'ICA sur l'image EELS utilisée en exemple dans ce chapitre sont présentées en figure 2-15.

### Composantes spectrales extraites par ICA sur l'image EELS



### Abondances spatiales extraites par ICA

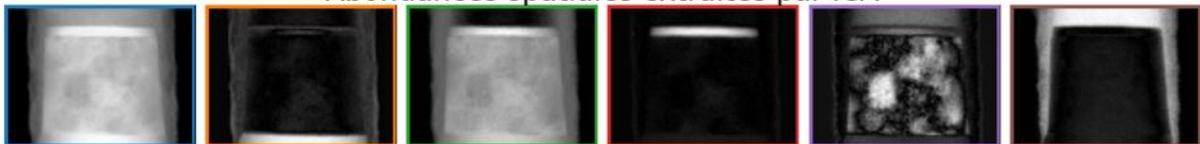
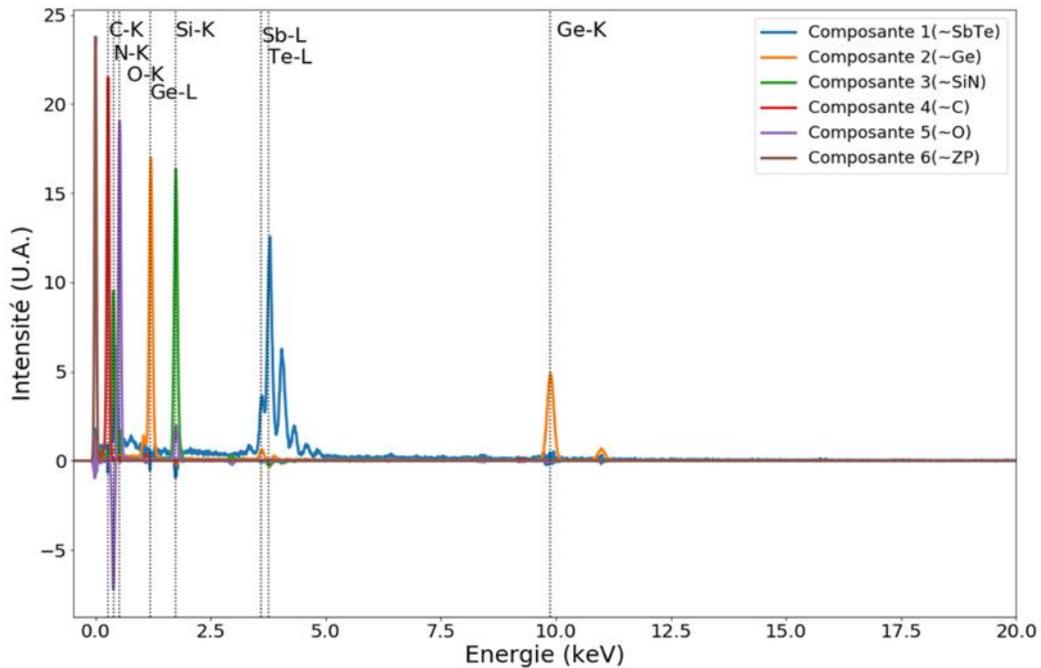


Figure 2-15 : Composantes extraites par ICA sur l'image STEM-EELS avec 6 composantes.

On constate ici que l'ICA arrive en partie à séparer quelques composantes chimiques, comme une composante d'oxyde en 2, une composante de nitrure 4, et de carbone en 6. Cependant, les composantes extraites ne portent qu'une information statistique et pas d'information physique interprétable directement. On voit en effet que les pics de d'oxygène, d'azote et de carbone dans les composantes 2, 4 et 6 apparaissent comme des creux dans le signal de fond, ce qui n'a pas de sens en termes de physique sur les spectres.

L'application de l'ICA à l'image EDX d'exemple est proposée en figure 2-16.

### Composantes spectrales extraites par ICA sur l'image EDX



### Abondances spatiales extraites par ICA

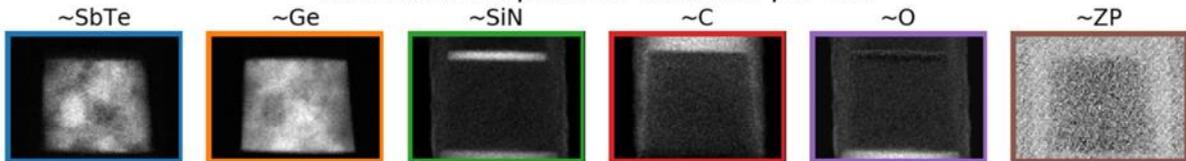


Figure 2-16 : Composantes extraites par ICA sur l'image STEM-EDX avec 6 composantes.

Si les spectres sont aussi marqués par des artefacts statistiques (en particulier des pics négatifs), les résultats sont ici bien plus facilement interprétables, et l'on peut attribuer à chaque composante indépendante une signification en termes de phases chimiques. On observe ainsi une séparation entre :

- une phase d'Antimoine et de Tellure (composante 1).
- une phase de Germanium (composante 2).
- une phase de nitrure de Silicium (composante 3).
- une phase de carbone (composante 4)
- une phase d'oxyde, il faut ici noter le pic négatif d'azote et le faible pic du silicium dans le spectre associé (composante 5)
- un pic à zéro du au système de détection (composante 6).

Pour aller au-delà de ces différentes approches statistiques, il est aussi possible d'avoir recours à des méthodes numériques qui ne font pas appel à l'information au sens statistique. Ceci est le cas de la NMF ou la VCA.

## 2.2.4. Factorisation en matrices non-négatives (NMF)

Une autre technique de décomposition est la Factorisation en Matrices Non-négatives (ou *Non-negative Matrix Factorization* (NMF) en anglais). Il s'agit ici, en fixant un rang  $k$  souhaité, de décomposer la matrice  $X$  de taille  $(n, p)$  comme le produit de deux matrices non-négatives  $A$  de taille  $(n, k)$  et  $S$  de taille  $(k, p)$  telles que :

$$\min_{A,S} \|X - AS\|_2^2 \text{ avec } A > 0 \text{ et } S > 0$$

Ces deux matrices sont alors calculées à l'aide de méthodes d'optimisation numérique.

Ceci permet d'imposer la non-négativité des facteurs, ce qui peut les rendre plus facilement interprétables que les composantes purement algébriques de la SVD ou statistiques de la PCA et de l'ICA. Cependant, la NMF possède d'autres inconvénients, notamment l'absence d'unicité de cette décomposition ou de convergence théorique des algorithmes d'optimisation utilisés. Ceci peut poser des problèmes de reproductibilité d'une analyse par NMF, la solution étant dépendante des valeurs utilisées pour initialiser les algorithmes ou du nombre d'itérations demandé. Il est donc nécessaire de produire plusieurs fois l'analyse pour la valider. De plus, on a aussi vu lors de la présentation de la SVD que la troncature de rang  $k$  est la solution au problème non-contraint que tente de résoudre la NMF, ce qui peut en faire une initialisation intéressante pour s'assurer de la convergence ou de la reproductibilité de l'analyse.

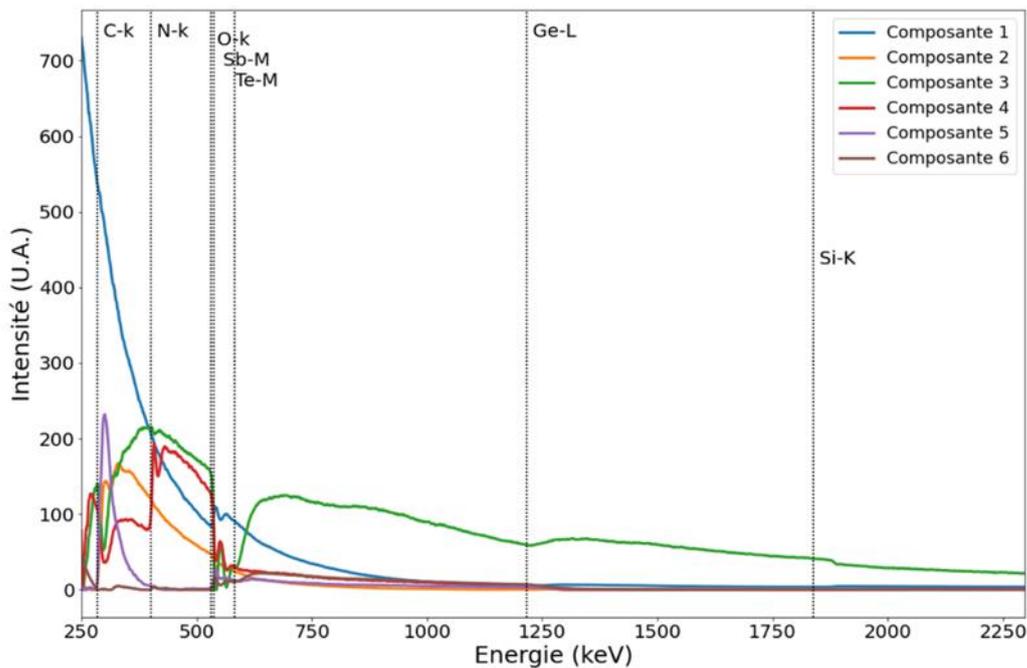
Il existe plusieurs algorithmes de décomposition possibles [68], dont certains ont été utilisés avec succès pour le traitement de données spectroscopiques en microscopie électronique. Cependant, comme pour l'utilisation de l'ICA, ils nécessitent souvent de retraiter les images STEM-EELS avant traitement, pour en enlever d'éventuelles valeurs négatives liées à l'acquisition ou à la soustraction du signal de fond, comme cela est proposé ici [69].

L'ajout de contraintes spécifiques dans la fonctionnelle à minimiser permet en partie de résoudre les questions d'interprétation des spectres et des abondances extraites, par exemple

en imposant des composantes spectrales orthogonales [69], [70], ou en imposant que la somme des abondances dans chaque pixel vaille 1 [71].

Nous présentons les résultats obtenus par la NMF implémentée dans l'outil Hyperspy [57] en figure 2-17 pour l'image EELS et 2-18 pour l'image EDX.

Composantes spectrales extraites par NMF sur l'image EELS



Composantes spatiales extraites par NMF

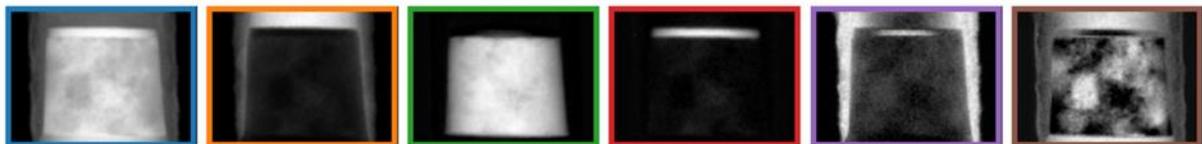


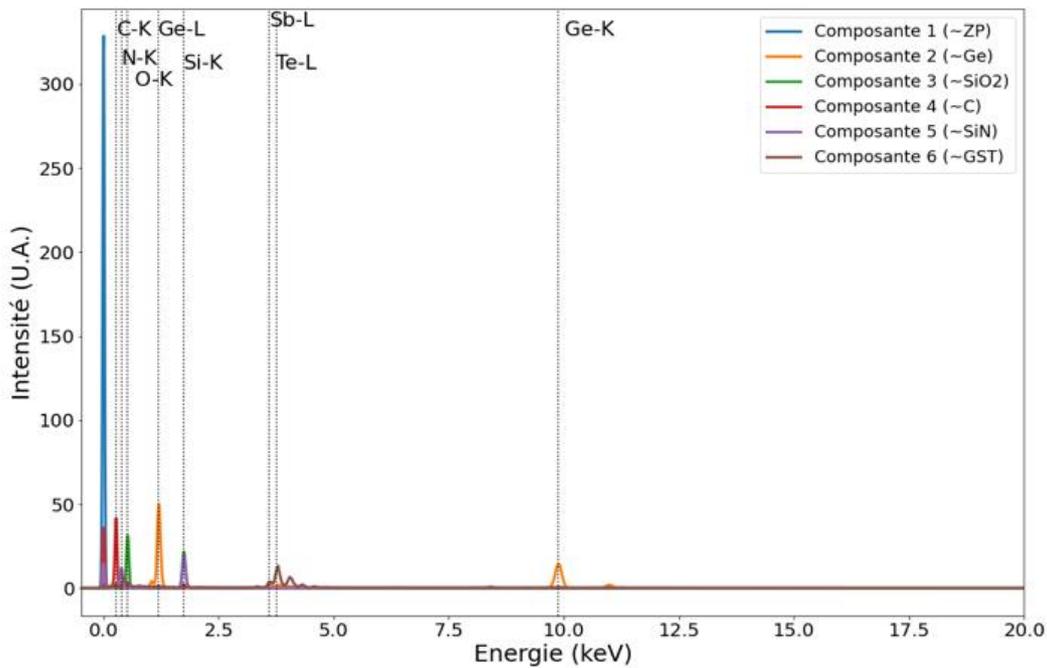
Figure 2-17 : Composantes extraites par NMF sur l'image STEM-EELS avec 6 composantes.

On constate comme pour l'ICA que le signal de fond est un problème pour l'interprétation des composantes extraites sur les données EELS. En effet, on peut leur trouver une interprétation en termes de seuils présents dans les spectres sortis comme composantes mais leur aspect général et la présence de pics « en creux » dans le signal de fond rend cette dernière difficile. En revanche pour l'image EDX, on observe, comme pour l'ICA, une séparation entre les différentes composantes qui correspondent aux différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon. C'est-à-dire :

- le pic à zéro keV des détecteurs EDX en composante 1.

- une composante de GST riche en germanium en composante 2,
- une composante d'oxyde de silicium en composante 3,
- une composante de carbone en composante 4,
- une composante de nitrure de silicium en composante 5,
- une composante de GST pauvre en germanium en composante 6.

Composantes spectrales extraites par NMF sur l'image EDX



Composantes spatiales extraites par NMF

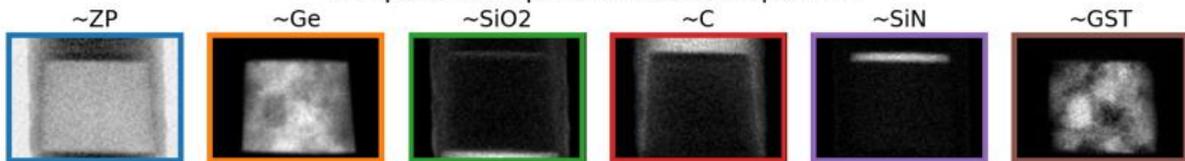


Figure 2-18 : Composantes extraites par NMF sur l'image STEM-EDX avec 6 composantes.

## 2.2.5. Vertex Components Analysis (VCA)

La méthode que nous avons finalement plus particulièrement utilisée est la VCA [72]. Cette technique vise à extraire des composantes à partir des données en utilisant deux hypothèses principales. La première hypothèse est que nos données sont un mélange linéaire, et que les abondances des différents spectres dans chaque pixel sont positives et somment à 1. Soit, formulé mathématiquement :

$$X = \sum_{i=1}^n A_i S_i \quad \text{avec} \quad \sum_i a_{ij} = 1 \quad \text{et} \quad a_{ij} > 0, \forall i, j$$

La seconde hypothèse est celle de la présence dans l'image de ces composantes, c'est-à-dire que les  $S_i$  sont des pixels donnés de l'image initiale. La VCA vise à identifier ces pixels, en interprétant la contrainte sur les abondances de façon géométrique comme l'appartenance des données à un polyèdre de dimension  $n$  dont les sommets sont les composantes recherchées. Pour trouver les sommets de ce polyèdre (Vertex signifie sommet en anglais), les données sont alors tout d'abord projetées dans l'espace à dimension  $n-1$  porté par les premières composantes de la SVD. Et dans cet espace, de nouvelles projections orthogonales permettent de trouver les sommets du polyèdre contenant le mieux les données.

Une fois les sommets estimés par la VCA, il est nécessaire d'utiliser un algorithme d'optimisation, sur le même modèle que la NMF, pour estimer les abondances de chacune de ces composantes dans les différents pixels. Celui proposé au départ avec la VCA est l'algorithme appelé *Sparse Unmixing via Splitting and Augmented Lagrangian* ([73]). Ce dernier permet d'extraire les abondances de chaque spectre en ajoutant au choix de l'utilisateur deux contraintes : une première de positivité et une seconde forçant la somme des abondances en chaque pixel à valoir 1. On parle de problème contraint (ou *Constrained Least Square* (CLS) en anglais) si l'on impose seulement la positivité des abondances, et de problème pleinement contraint (ou *Fully Constrained Least Square* (FCLS) en anglais) si l'on impose les deux contraintes. Pour tenir compte du fait que nos échantillons sont préparés en pointe, et donc n'ont pas une épaisseur constante, nous avons choisi de résoudre le problème CLS.

Ces méthodes ont déjà été appliquées à des images STEM-EELS dans [74]. L'intérêt principal de la VCA pour les images STEM-EELS est qu'elle ne nécessite pas d'intervention préalable pour fournir des composantes spectrales ayant un contenu interprétable. Cependant pour une application sur des images de pointes, il est souvent nécessaire de restreindre l'application de la VCA à la zone de l'image comportant la pointe. Le résultat de l'application de cette technique à l'image STEM-EELS utilisée comme exemple est proposé en figure 2-19. On voit sur cette figure que la VCA arrive à séparer les différentes composantes présentes dans la pointe, à savoir :

- l'oxyde de silicium du substrat en composante 1,
- le dépôt de contamination carbone lors du transfert et pendant l'analyse de la pointe en composante 2,

- une composante GST pauvre en germanium en composante 3,
- le dépôt protecteur de nitrure en composante 4,
- le dépôt de carbone lors de la préparation de la pointe composante 5,
- une composante de GST riche en germanium composante 6.

Composantes spectrales extraites par VCA sur l'image EELS

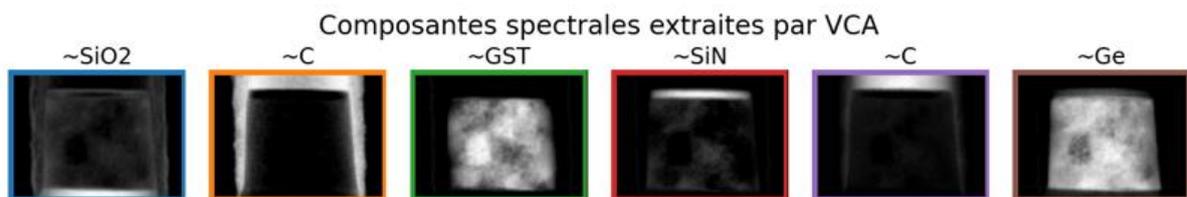
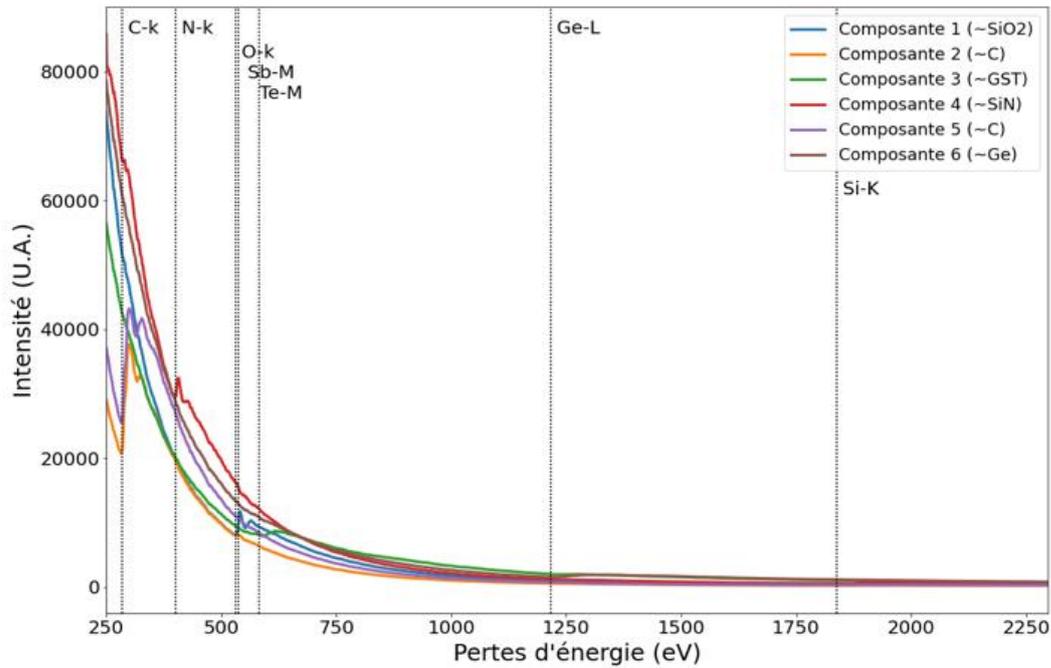
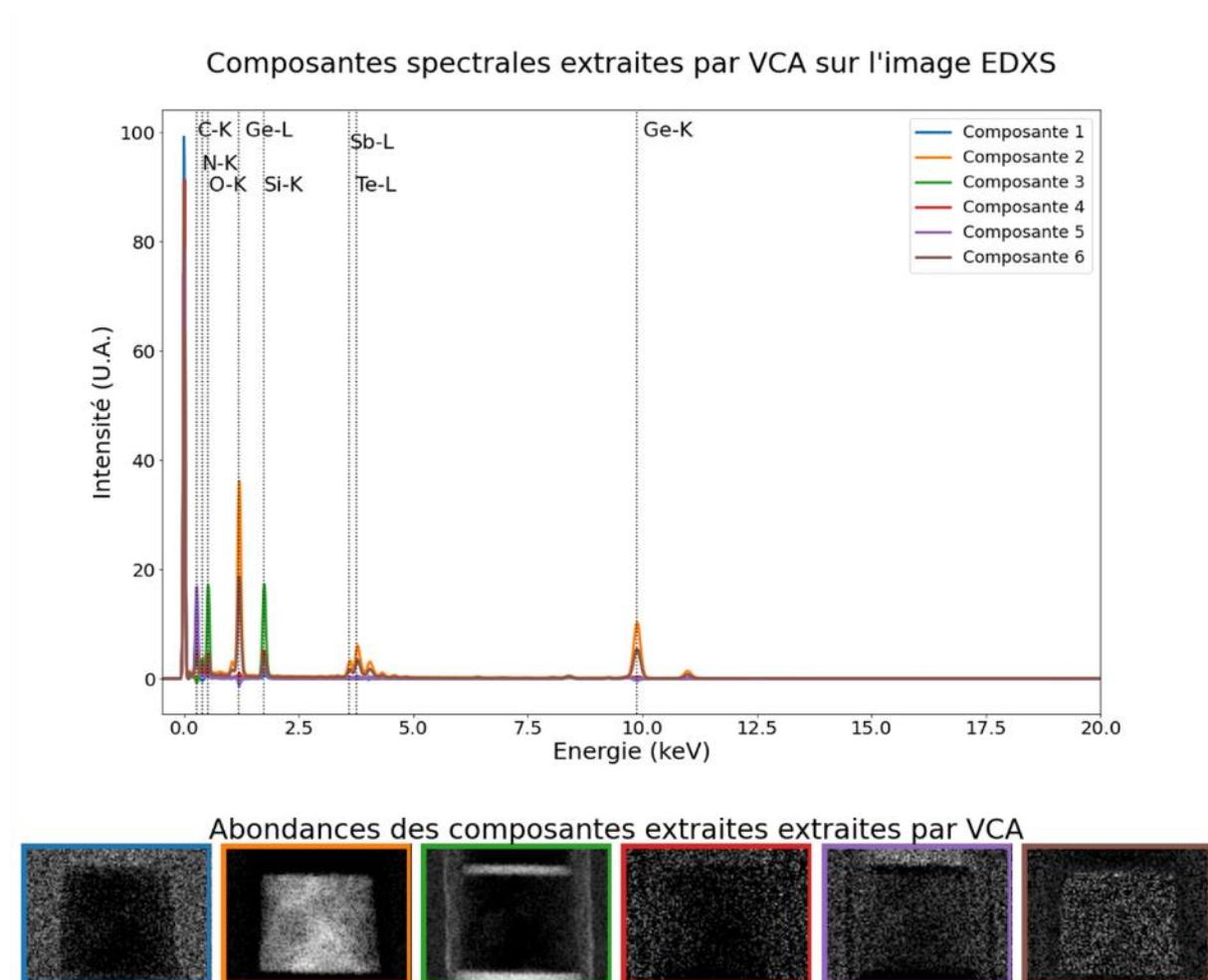


Figure 2-19 : Composantes extraites par VCA sur l'image STEM-EELS avec 6 composantes.

Pour les images EDX, le niveau de bruit plus important peut poser des problèmes à l'utilisation directe de la VCA. De plus il est possible que l'hypothèse de présence de pixels purs ne soit pas respectée puisqu'il est parfois possible en EDX d'observer des pics d'éléments qui sont présents dans le microscope mais pas dans l'image comme le rayonnement de pièce du porte-objet en cuivre ou du support de la pointe en tungstène par exemple.

Les résultats de l'utilisation de la VCA sur l'image de test utilisée dans ce chapitre avant débruitage sont proposés en figure 2-20.



*Figure 2-20 : Composantes extraites par VCA sans débruitage sur l'image EDX avec 6 composantes.*

Les résultats de la VCA après débruitage par reconstruction de l'image en ne gardant que ses 15 premières composantes principales, sont présentés en figure 2-21.

Le traitement par PCA suivi d'un démelange par VCA permet de séparer les différentes composantes présentes dans la pointe, soit :

- une composante d'oxyde de silicium en composante 1,
- le dépôt de carbone déposé pour la préparation en pointe en composante 2,
- une composante de GST riche en germanium en composante 3,
- une composante de GST pauvre en germanium en composante 4,
- le vide autour de la pointe en composante 5,

- le dépôt protecteur de SiN en composante 6.

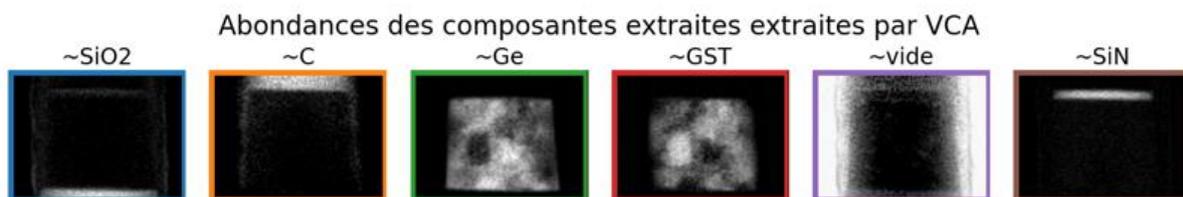
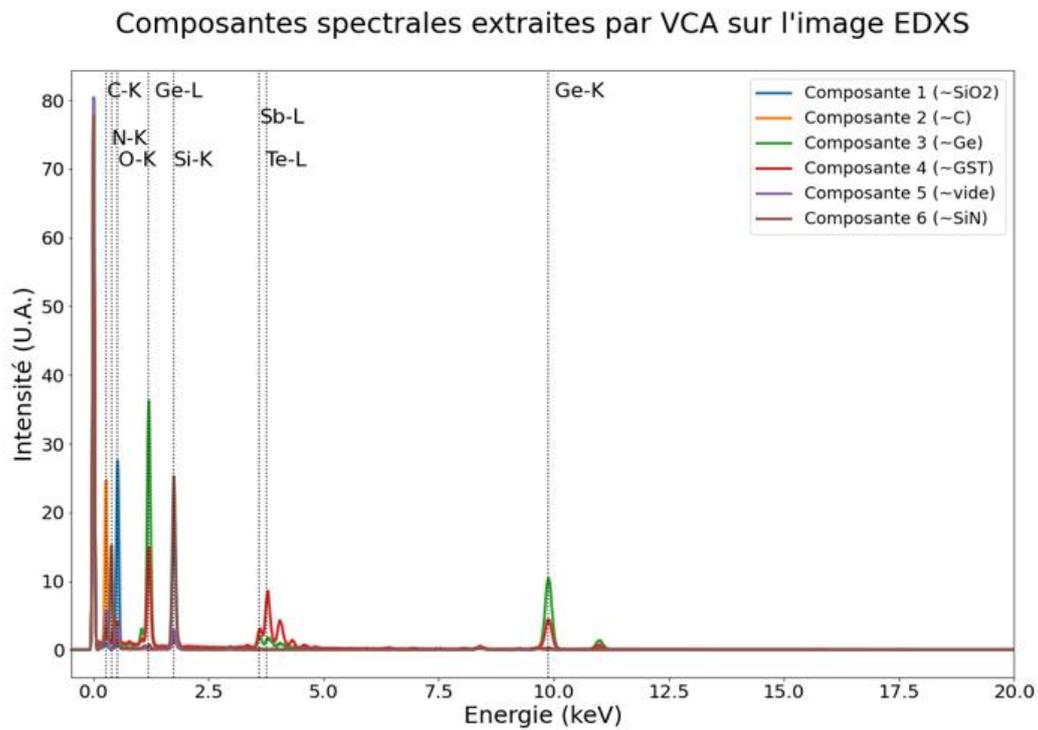


Figure 2-21 : Composantes extraites par VCA après débruitage sur l'image EDX avec 6 composantes.

## 2.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux techniques spectroscopiques utilisées en tomographie électronique analytique, en mode STEM, ainsi que différentes techniques de traitement statistique ou de séparation de sources utilisables pour ces différentes techniques.

Un tableau comparatif des différentes techniques de traitements présentées dans ce chapitre pour une utilisation sur des données STEM-EELS ou STEM-EDX est fourni par le tableau 1.

Tableau 1 : Tableau comparatif des différentes méthodes de traitement automatique proposées sur des images STEM-EDX et STEM-EELS. En italique les limitations observées pour chaque technique.

	STEM-EELS	STEM-EDX
<b>PCA</b>	Estimation du nombre de composantes. Débruitage	Estimation du nombre de composantes. Débruitage
<b>ICA</b>	Séparation des différentes phases chimiques Étude des structures fines. <i>Nécessité d'enlever le signal de fond.</i>	Séparation des différentes phases chimiques
<b>NMF</b>	Séparation des différentes phases chimiques <i>Nécessité d'enlever le signal de fond.</i>	Séparation des différentes phases chimiques
<b>VCA</b>	Séparation des différentes phases chimiques <i>Hypothèse de la présence de « pixels purs »</i>	Séparation des différentes phases chimiques <i>Nécessité de débruitage.</i> <i>Hypothèse de « pixels purs »</i>

Ces traitements ont été présentés ici sur une seule image, mais ils peuvent facilement être utilisés en tomographie sur plusieurs d'images hyperspectrales simultanément. Ceci se fait alors en concaténant les matrices des différentes images, permettant d'avoir les mêmes composantes pour toutes les images, et de tirer parti des différents angles d'acquisition pour avoir des pixels purs dans des images différentes et plus de statistiques sur les différents spectres.

Pour le traitement des données tomographiques spectroscopiques, nous avons choisi d'utiliser par la suite :

- la NMF pour le traitement des images EDX
- la VCA pour le traitement des images EELS.

Une fois les images des composantes extraites comme présenté dans ce chapitre, il faut alors les aligner et reconstruire les volumes correspondants. Le cadre de la tomographie et les différentes méthodes de reconstruction utilisées classiquement en tomographie électronique sont présentés dans le chapitre 3.

# Chapitre 3 : Reconstruction tomographique, cadre mathématique et problème inverse.

Nous avons introduit dans le chapitre 1 les différentes techniques de caractérisation 3D et en particulier la tomographie basée sur les projections, qui est le cadre utilisé en tomographie électronique à transmission. La présentation du cadre mathématique de la tomographie et des différentes méthodes de reconstruction sont l'objet de ce chapitre.

La tomographie permet de reconstruire des objets en 3D. Selon l'implémentation des algorithmes, il est possible de reconstruire directement en 3D ou comme une succession de coupes 2D dans l'objet observé ('*slice-by-slice*' en anglais). Nous présenterons dans ce chapitre les bases mathématiques de la tomographie et les méthodes de reconstruction en 2D. Cependant, l'ajout d'une troisième dimension se fait sans difficulté mathématique particulière. Pour une présentation complète et exhaustive des aspects mathématiques de la tomographie, nous nous référons aux ouvrages de référence suivants : [14], [75].

L'ensemble des reconstructions et exemples fournis dans ce chapitre ont été obtenus à l'aide des outils Python Scikit-image, TomoPy [76] et Astra [77].

## 3.1. Transformée de Radon

Soit  $f$  une fonction de carré sommable positive de  $\mathbb{R}^2$ . La transformée de Radon de  $f$ , notée  $R[f]$ , est définie de la manière suivante :

$$R[f](t, \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) \delta(t - x \cos \theta - y \sin \theta) dx dy = p_{\theta}(t) \quad (1)$$

avec  $\theta \in [0, 2\pi]$  et  $t \in ]-\infty, +\infty[$

On note qu'il s'agit là de l'intégrale le long de la droite définie par :  $t = x \cos \theta + y \sin \theta$ . Une illustration du fonctionnement de la transformée de Radon est proposée en figure 3-1 avec une image synthétique très utilisée en tomographie, le fantôme de Shepp-Logan.

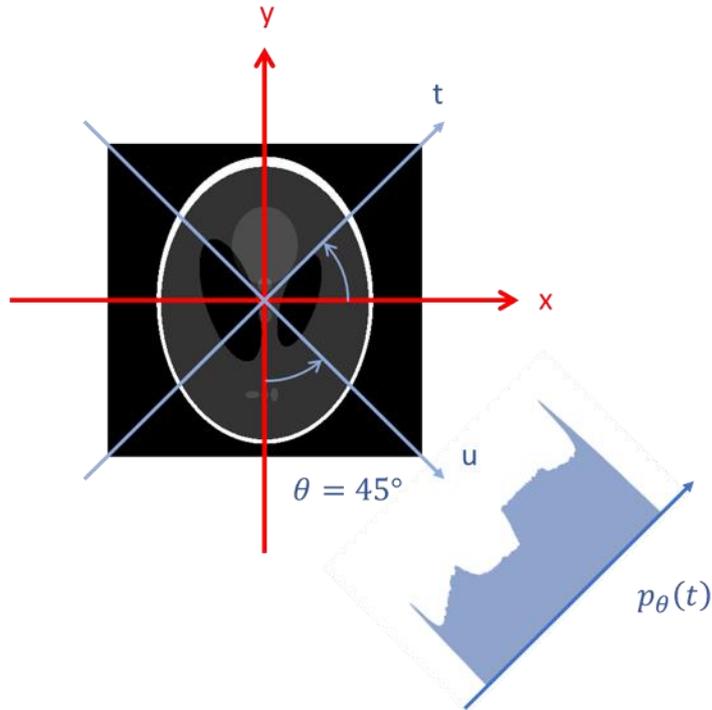


Figure 3-1 : Illustration de la Transformée de Radon en utilisant le fantôme de Shepp-Logan et pour un angle de  $45^\circ$ .

La transformée de Radon est linéaire et  $2\pi$ -périodique, c'est-à-dire que :

$$R[af + bg](t, \theta) = a R[f](t, \theta) + b R[g](t, \theta) \quad (2)$$

$$R[f](t, \theta + 2\pi) = R[f](t, \theta) \quad (3)$$

En utilisant les propriétés usuelles suivantes des fonctions trigonométriques sinus et cosinus :

$$\sin(\theta + \pi) = -\sin(\theta) \text{ et } \cos(\theta + \pi) = -\cos(\theta)$$

On peut déduire pour la transformée de Radon la propriété de symétrie suivante :

$$R[f](t, \theta + \pi) = R[f](-t, \theta) \quad (4)$$

Ce qui permet alors de reconstruire un objet à partir de projections acquises uniquement sur un intervalle  $[0, \pi[$ .

La transformée de Radon d'une image est souvent représentée sous la forme dite d'un sinogramme dans l'espace  $(t, \theta) \in \mathbb{R} \times [0, \pi[$ . Ce nom vient du fait que la transformée de Radon d'un point est une sinusoïde dont l'amplitude et le déphasage dépendent directement de ses coordonnées polaires dans l'espace image. Ce résultat est illustré en figure 3-2.

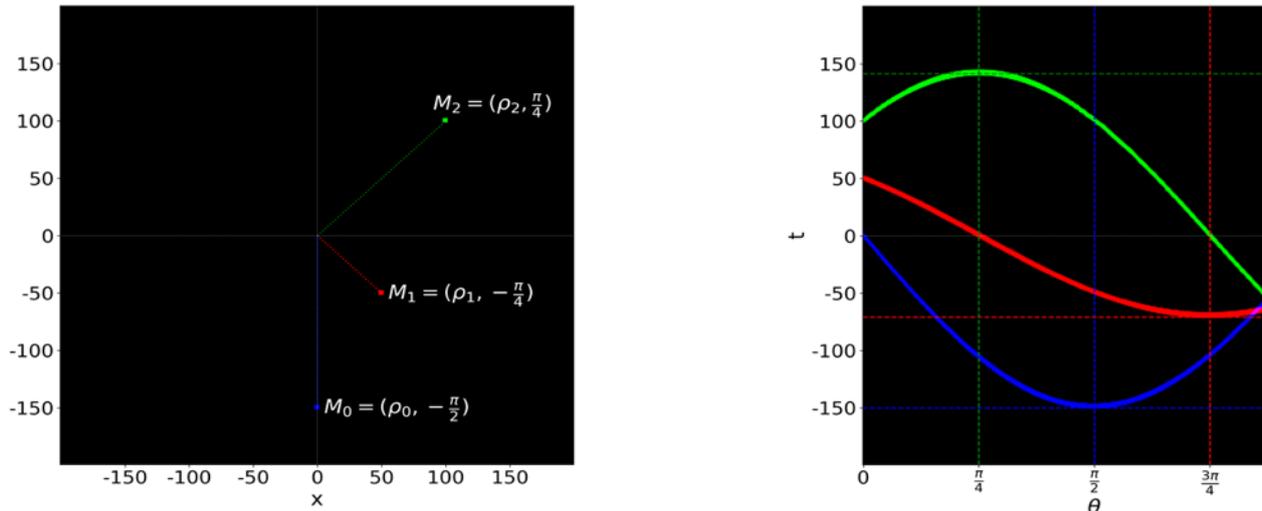


Figure 3-2 : Image d'illustration avec 3 points de couleurs (à gauche) et sinusoides associées quand on opère la transformée de Radon sur cette image (à droite).

Pour repasser d'un sinogramme à une image, la première opération qui peut être effectuée est la rétroprojection. On définit mathématiquement l'opérateur de rétroprojection (ou Back-Projection en anglais) de la manière suivante :

$$B[p](x, y) = \int_0^{\pi} p_{\theta}(x \cos \theta + y \sin \theta) d\theta \quad (5)$$

Une remarque à faire dès maintenant est que l'opérateur de rétroprojection n'est pas l'opérateur inverse de l'opérateur de projection mais son opérateur [78].

Pour expliciter plus avant le lien entre la projection et la rétroprojection, il faut recourir au théorème Coupe-Projection.

## 3.2. Théorème coupe-projection

Ce théorème fait le lien entre la transformée de Radon et la transformée de Fourier, qui est un outil bien connu et très utilisé en traitement du signal et des images.

Nous rappelons ici la définition de la transformée de Fourier 2D d'une fonction de carré sommable :

$$TF_{2D}[f](k_x, k_y) = F(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) e^{-2i\pi(xk_x + yk_y)} dx dy \quad (5)$$

Le théorème Coupe-Projection affirme que la transformée de Fourier 1D d'une projection à un angle  $\theta$  est une coupe centrale dans la transformée de Fourier 2D de l'objet projeté, à cet angle  $\theta$ . Soit, formulée mathématiquement :

$$TF_{1D}[p_\theta](k_t) = TF_{2D}[f](k_t \cos(\theta), k_t \sin(\theta)) \quad (6)$$

Une représentation schématique des liens que ce théorème exprime entre la transformée de Radon et la transformée de Fourier est donnée en figure 3-3.

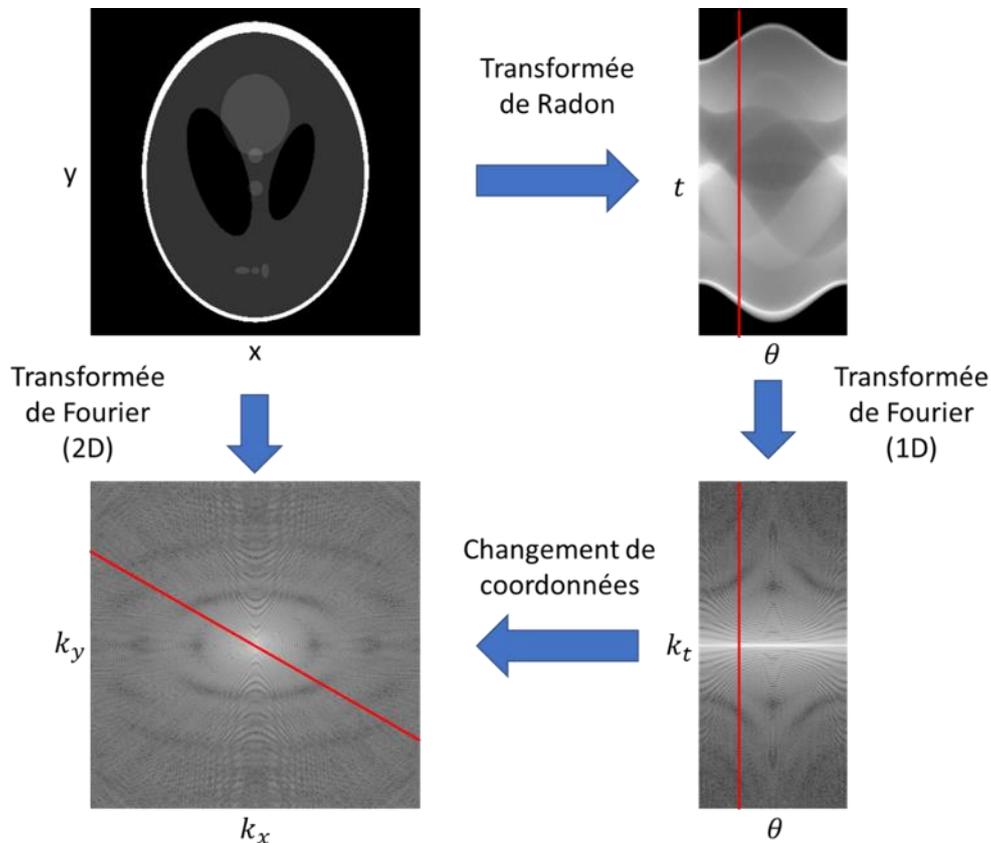


Figure 3-3 : Représentation schématique du théorème coupe projection et du lien entre transformée de Fourier et transformée de Radon.

Ce théorème permet alors de démontrer que :

$$B[R[f]](x, y) = f * h(x, y) \text{ avec } h(x, y) = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (7)$$

Le résultat de la rétroprojection est donc une version floue de f.

Cette démonstration se fait en exprimant la transformée de Fourier de la rétroprojection en coordonnées polaires. Il vient alors une expression équivalente à l'expression (7) qui est :

$$TF_{2D}[B[R[f]]](k_t, \theta) = \frac{F(k_t, \theta)}{|k_t|} \quad (8)$$

En utilisant ce théorème, on peut aussi déduire un nombre minimal théorique de projections pour pouvoir reconstruire l'objet observé. La résolution d'une reconstruction est limitée par l'échantillonnage radial de la transformée de Fourier, c'est-à-dire par le nombre de projections acquises  $n_p$ . Ce résultat est aussi appelé critère de Crowther [79], et est donné par :

$$n_p = \frac{\pi D}{d} \quad (9)$$

où  $D$  est le diamètre maximal et  $d$  la résolution souhaitée pour les reconstructions.

Avec ces résultats mathématiques, nous avons maintenant les bases pour expliquer les techniques de reconstruction analytique en tomographie.

### 3.3. Méthodes de reconstruction analytique

Les méthodes de reconstruction analytique sont appelées ainsi car elles utilisent les résultats d'analyse fonctionnelle que nous avons déjà évoqué pour produire des reconstructions exactes. Il y a deux grands types de reconstruction analytique : les méthodes qui utilisent le résultat sur la rétroprojection donné par l'équation (7), et celles qui utilisent le théorème Coupe-Projection.

#### 3.3.1. Rétroprojection filtrée

Comme nous l'avons vu précédemment, la rétroprojection introduit un flou radial lors de son application. Pour produire des reconstructions exactes, il suffit alors d'introduire une étape de filtrage des projections avant de les rétro-projeter, d'où le nom « rétroprojection filtrée » (*Filtered Back-Projection (FBP)* en anglais). Le filtre permettant des reconstructions théoriquement exactes est une rampe. Cependant, un tel filtre a le désavantage d'amplifier les hautes fréquences, ce qui intensifie le bruit dans l'image reconstruite. De nombreux autres filtres sont possibles et ont été proposés, dans lesquelles les hautes fréquences sont atténuées. De plus, ces méthodes nécessitent un grand nombre de projections pour produire des reconstructions de bonne qualité.

La figure 3-4 présente la réponse en fréquence des différents filtres utilisables avec la rétroprojection filtrée (en haut à gauche), le fantôme de Shepp-Logan utilisé (en bas à gauche), et les reconstructions obtenues avec 180 (en haut) et 18 projections (en bas), sans et avec différents filtres. On voit les limitations de cette méthode quand on ne dispose que de peu de

projections, ce qui la rend particulièrement inadaptée à un usage en tomographie électronique analytique.

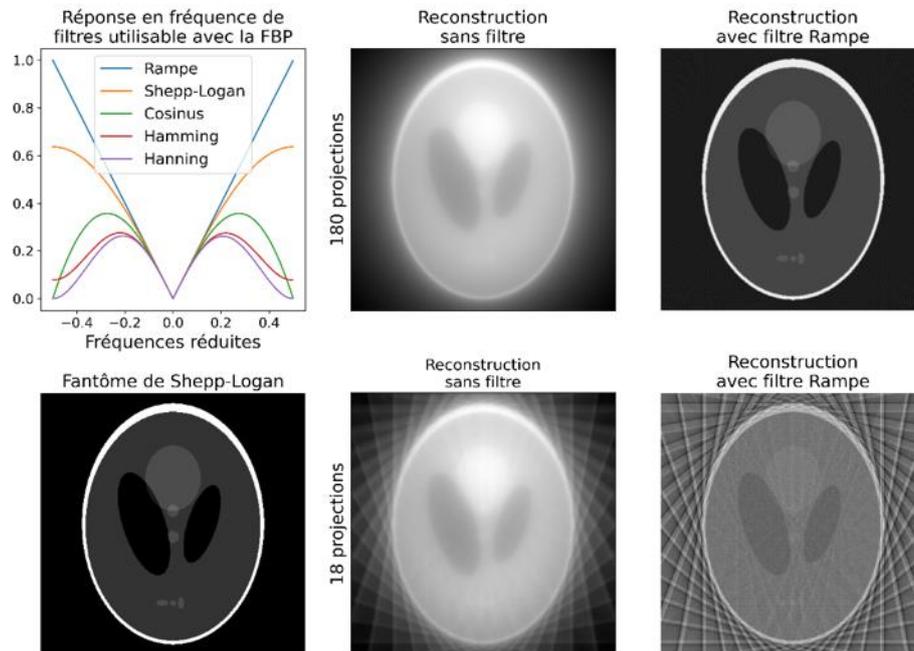


Figure 3-4 : Gauche : Réponse en fréquence de différents filtres utilisables pour la reconstruction par rétroprojection filtrée, et le fantôme de Shepp-Logan. Exemples de reconstructions du fantôme de Shepp-Logan sans filtre et avec filtre Rampe.

### 3.3.2. Méthodes dans l'espace de Fourier

Une autre possibilité pour obtenir des reconstructions tomographiques est d'utiliser le théorème Coupe-Projection et la transformée de Fourier inverse. Pour ce faire, il est alors nécessaire d'effectuer un changement de coordonnées dans l'espace de Fourier, et le cas échéant d'interpoler un certain nombre de points entre une grille d'échantillonnage polaire et une grille d'échantillonnage cartésienne. L'interpolation dans l'espace de Fourier est une opération plus délicate que dans l'espace image. En effet, si dans l'espace image interpoler entre deux pixels peut causer localement une erreur, il n'en va pas de même dans l'espace de Fourier, car tous les points de l'espace image participent à une fréquence spatiale donnée. Une erreur d'interpolation dans l'espace de Fourier a donc un impact sur toute l'image reconstruite.

En tomographie, plusieurs méthodes font appel au calcul de la transformées de Fourier inverse :

- La première est appelée GridRec (pour *Gridding Reconstruction* en anglais) [80]–[82]. Cette technique consiste à interpréter l'étape d'interpolation comme la convolution dans l'espace de Fourier des données obtenues en coordonnées polaires avec des fonctions localisées autour des points de la grille cartésienne, et d'utiliser ensuite la transformée de Fourier inverse. Cette méthode nécessite cependant un grand nombre de projections pour couvrir l'ensemble de l'espace de Fourier et être efficace.
- La seconde consiste à utiliser une implémentation particulière de la Transformée de Fourier appelée Transformée de Fourier Pseudo-Polaire [83]. Cette méthode permet de calculer la transformée de Fourier rapidement, non pas sur une grille cartésienne, mais sur une grille dite « pseudo-polaire ». Pour utiliser cette méthode, un point important est la régularité de la pente des lignes successives construisant la grille, nécessitant le choix d'un incrément angulaire non pas constant entre les projections, mais de pente constante, ce qui a d'ailleurs donné son nom à son application en tomographie : *Equally Sloped Tomography* [84]. Un exemple de chaque grille, cartésienne, pseudo-polaire et polaire, est proposé en figure 3-5.

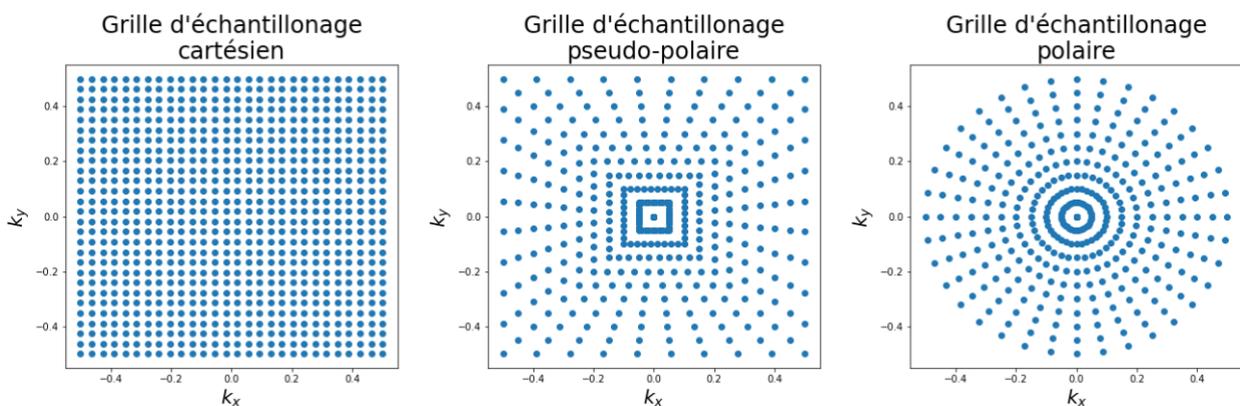


Figure 3-5 : Exemple de grilles d'échantillonnage cartésien, pseudo-polaire et polaire dans l'espace de Fourier.

De façon plus générale, le problème du calcul de la transformée de Fourier Non-Uniforme (ou *Non-Uniform Fast Fourier Transform* (NUFFT) en anglais), c'est-à-dire quand on cherche à calculer la valeur de coefficients de Fourier pour des points distribués selon une autre géométrie que la grille cartésienne pour une image donnée, est un problème mathématique rencontré dans d'autres domaines que la tomographie, comme par exemple l'imagerie par Radar à Synthèse d'Ouverture (ou *Synthesis Aperture Radar* ou SAR)[85], la radio-astronomie

[86] , ou la reconstruction d'images en Imagerie à Résonance Magnétique Nucléaire (IRM) [87], entre autres.

L'idée de la NUFFT est de partir d'une image sur une grille cartésienne pour calculer la valeur de ses coefficients de Fourier en des points de coordonnées données dans l'espace de Fourier. Ceci se fait, comme pour la méthode GridRec, en utilisant des fonctions localisées autour des points de coordonnées souhaitées pour calculer la valeur des coefficients de Fourier en ces points choisis, en ayant préalablement sur-échantillonné l'image dans l'espace de Fourier pour disposer de suffisamment de points autour des différentes coordonnées souhaitées dans ce dernier. Il existe ainsi différentes implémentations de la NUFFT selon le choix des fonctions localisées (des fonctions gaussiennes pour [88], ou des fonctions ad-hoc calculées pour minimiser l'erreur maximale entre la valeur calculée et la vraie valeur de ces coefficients [89]). Cependant, une limitation pour l'utilisation de la NUFFT comme méthode de reconstruction en tomographie, est que s'il existe des algorithmes de calcul [88], [89], il n'y a pas aujourd'hui de méthode rapide pour le calcul exact de sa transformée inverse

On est alors amené à la résolution du problème inverse suivant :

$$P = \mathbf{F}_\Omega f \quad (10)$$

où  $\mathbf{F}_\Omega$  est la transformée de Fourier Non-Uniforme correspondant à la grille polaire associée aux angles d'acquisition des différentes projections,  $P$  est la transformée de Fourier des différentes projections et  $f$  l'objet que l'on souhaite reconstruire.

Nous avons abordé dans cette partie les méthodes analytiques, nous allons maintenant aborder les méthodes qui utilisent une discrétisation de l'opérateur de projection, aussi appelées méthodes algébriques.

### 3.4. Méthodes de reconstruction algébrique

Ces méthodes posent la reconstruction tomographique comme la résolution d'un système d'équations linéaires dont les inconnues sont les valeurs des différents pixels de l'image. Cette approche est celle proposée originellement par Hounsfield [4].

Ce système d'équations est obtenu en procédant à une discrétisation de la transformée de Radon. Ceci est fait en associant à chaque pixel du sinogramme  $p_{\theta_k}(i)$  un rayon  $R_{\theta_k,i}$ .

En connaissant la géométrie d'acquisition, c'est-à-dire les angles  $\theta_k$ , la taille  $n$  des projections et celle  $N \times N$  de l'image originale, on peut alors calculer la contribution  $R_{\theta_k,i}^j$  de chaque pixel de l'image d'origine  $f_j$  à un pixel donné du sinogramme  $p_{\theta_k,i}$  en posant :

$$p_{\theta_k,i} = \sum_j R_{\theta_k,i}^j f_j \quad (11)$$

Le calcul de la contribution des différents pixels  $R_{\theta_k,i}^j$  peut alors être fait de différentes façons : en attribuant la valeur 1 si le rayon croise le pixel  $f_j$  et 0 sinon, comme la longueur de l'intersection entre le rayon  $R_{\theta_k,i}$  et un pixel de l'image originale  $f_j$  ou encore comme la surface commune entre le rayon  $R_{\theta_k,i}$  et le pixel. La méthode la plus courante est de donner la valeur de la longueur de l'intersection du rayon et du pixel. La figure 3-6 donne une représentation graphique du calcul des différents coefficients de la matrice de projection.

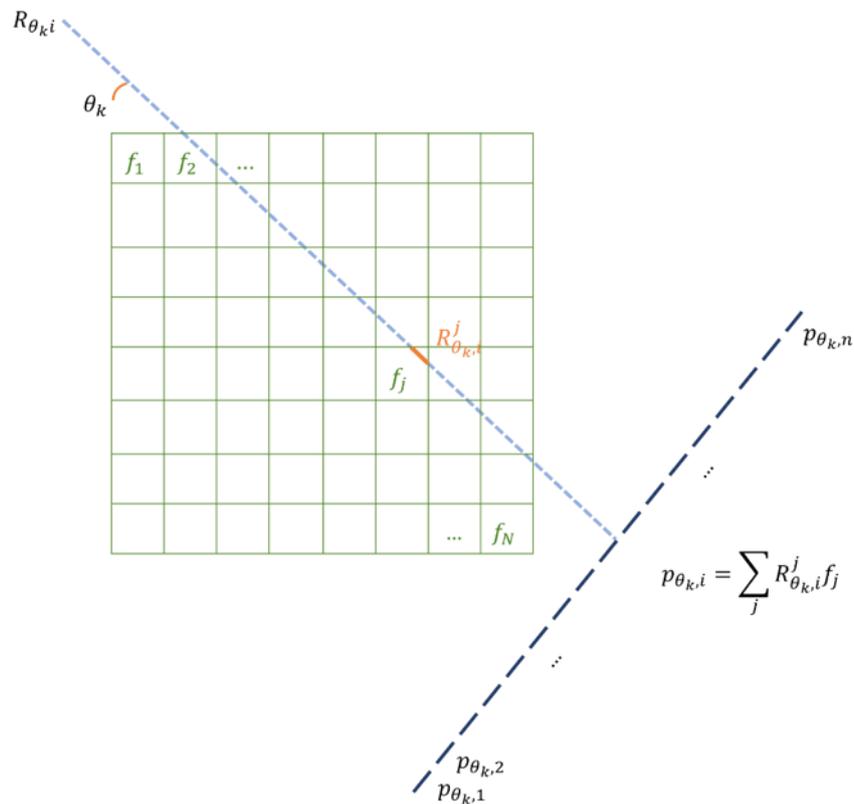


Figure 3-6 : Représentation graphique de la façon dont on obtient la matrice de projection  $R$  liant les projections  $p_{\theta_k,i}$  et l'image originale  $f$ .

Ainsi en réindexant les pixels  $p_{\theta_k,i}$  convenablement dans l'équation (11), on peut obtenir l'équation matricielle suivante :

$$p = \mathbf{R}f \quad (12)$$

avec  $p$  le vecteur contenant les différents pixels du sinogramme,  $\mathbf{R}$  la matrice calculée comme ci-dessus, et  $f$  l'image à reconstruire sous forme de vecteur. Il s'agit là encore d'un problème inverse à résoudre.

On doit ici noter quelques propriétés importantes de cette matrice de projection. Il s'agit d'une matrice creuse, c'est-à-dire que beaucoup de ses éléments sont égaux à 0, et qui en général n'est pas une matrice carrée. En effet, pour que la matrice de projection soit carrée, il faudrait que le nombre de projections soit égal au nombre de pixels dans les projections, ce qui n'est pas le cas en général. Ces propriétés combinées font que la solution de l'équation (11) en recourant à l'inversion de cette matrice n'est pas possible directement.

Plusieurs méthodes ont été proposées en tomographie pour résoudre ce système d'équations.

### 3.4.1.1. Algebraic Reconstruction Technique (ART)

La première méthode à avoir été utilisée en tomographie est appelée *Algebraic Reconstruction Technique* (ou ART) [90]. Il s'agit d'une résolution du système ligne par ligne, c'est-à-dire en ajoutant la contribution de chaque élément de projections  $p_i$  à l'image reconstruite  $f^{(k)}$  de façon itérative. Cette méthode, basée sur l'algorithme de Kaczmarz, peut être résumée par l'équation suivante :

$$f^{(k+1)} = f^{(k)} + R_i^T \frac{p_i - R_i f^{(k)}}{\|R_i\|^2} \quad (13)$$

où  $R_i$  est la  $i$ -ème ligne de la matrice  $\mathbf{R}$  et où chaque itération  $k$  de la méthode est le résultat de l'application de cette équation à un nombre donné  $i$  de rayons.

Des améliorations de cette technique proposent de rétro-projeter simultanément plusieurs éléments de projection. La méthode *Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique* (SART) propose ainsi de rétro-projeter simultanément tous les pixels d'une projection d'un angle donné en même temps [91]. Il n'y a alors qu'un pas pour rétro-projeter tous les pixels lors d'une itération.

### 3.4.1.2. Simultaneous Iterative Reconstruction Technique (SIRT)

La méthode la plus utilisée est appelée la *Simultaneous Iterative Reconstruction Technique* (ou SIRT) [92]. Elle consiste à rétro-projeter tous les éléments ensemble. C'est à dire de ne

plus travailler ligne par ligne dans la matrice de projection mais d'utiliser la matrice transposée comme opérateur de rétroprojection.

Une itération de SIRT peut alors être écrite de la manière suivante :

$$f^{(k+1)} = f^{(k)} + R^T (p - Rf^{(k)}) \quad (14)$$

où  $f^{(k)}$  est la reconstruction intermédiaire à l'itération  $k$ .

Cet algorithme de reconstruction consiste à corriger itérativement l'écart entre les projections originales et celles que l'on obtient à partir des reconstructions intermédiaires.

On peut aussi montrer que cette méthode correspond à la solution du problème d'optimisation numérique suivant par descente de gradient :

$$\min_f \|p - Rf\|_2^2 \quad (15)$$

Nous illustrons cette méthode sur la figure 3-7, en utilisant le fantôme de Shepp-Logan et un ensemble de 90 projections.

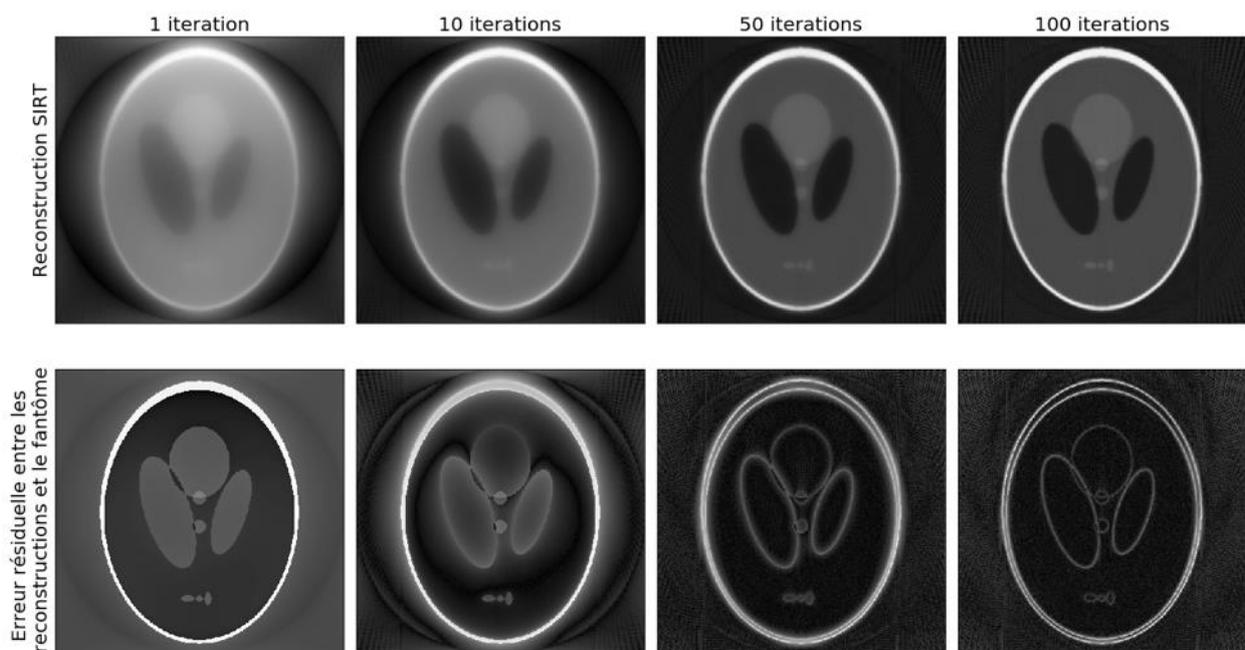


Figure 3-7 : Reconstructions du fantôme de Shepp-Logan avec SIRT et 90 projections pour un nombre croissant d'itérations.

Des reconstructions obtenues avec un nombre croissant d'itérations sont présentées sur la ligne supérieure de la figure, et les erreurs résiduelles sur la ligne inférieure. On voit ainsi qu'avec une itération, la reconstruction correspond à une retro-projection non filtrée et l'image apparaît floue et mal définie. L'augmentation du nombre d'itérations a pour effet de diminuer cet artefact. En effet, l'erreur résiduelle de la reconstruction avec 100 itérations est principalement située sur les bords.

Si pour 90 projections, les reconstructions issues de la méthode SIRT sont correctes, il n'en est pas de même lorsque le nombre de projections est encore inférieur. La figure 3-8 montre des reconstructions utilisant SIRT pour un nombre décroissant de projections, et l'on voit que dans ces cas là, la méthode SIRT est insuffisante.

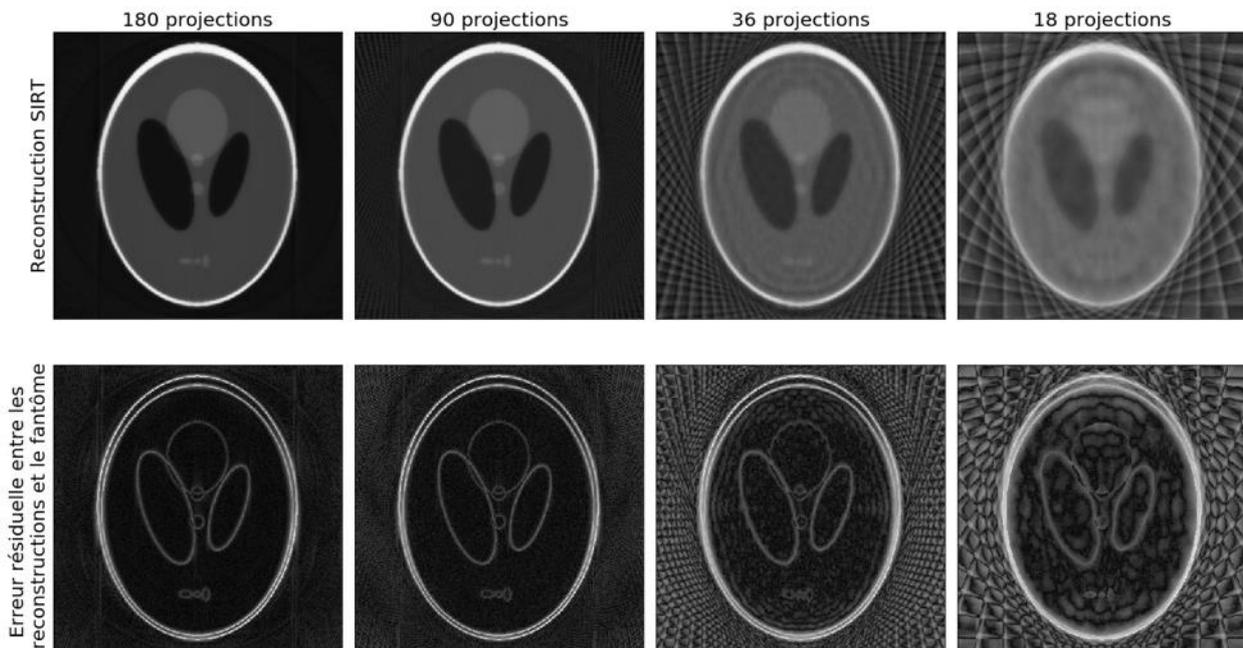


Figure 3-8 : Reconstructions du fantôme de Shepp-Logan avec SIRT (100 itérations) pour un nombre décroissant de projections.

Il est donc nécessaire pour obtenir de meilleures reconstructions de recourir à des méthodes plus avancées, en particulier quand le nombre de projections est petit, comme c'est le cas en tomographie électronique analytique.

### 3.5. Problème inverse mal-posé, régularisation et approche parcimonieuse

Nous avons vu dans les deux parties précédentes que les techniques de reconstruction peuvent dans le cas général être décrites comme un problème inverse, qu'il s'agisse d'inverser la transformée de Fourier non-uniforme ou la matrice de projection. Au XX<sup>ème</sup> siècle, le mathématicien J. Hadamard a introduit la notion de problème inverse bien et mal posé. On dit d'un problème inverse qu'il est bien posé si ce dernier possède une solution, que celle-ci est unique et dépend continument des données. Or en tomographie, le problème de reconstruction est typiquement un problème mal-posé, et ce d'autant plus que peu de

projections sont disponibles. En effet, le nombre de projections acquises nous place le plus souvent dans un cas où la taille des images à reconstruire est bien plus grande que celle des sinogrammes, ou dans le cas où l'on dispose de moins de points dans l'espace de Fourier que la taille de l'image que l'on souhaite reconstruire. Une possibilité pour résoudre ce type de problème inverse mal-posé est d'ajouter des contraintes sur la solution.

Mathématiquement, l'ajout de contrainte est formulé par l'ajout d'un terme de régularisation dans la résolution du problème inverse mal-posé. La reconstruction est alors la résolution du problème d'optimisation suivant :

$$\hat{f} = \min_f J(f, p) + \lambda L(f) \quad (16)$$

où  $J$  est un terme dit d'attache aux données,  $L$  un terme de régularisation et  $\lambda$  un paramètre à régler selon le poids relatif du terme de régularisation et celui de l'attache aux données.

Le choix du terme d'attache aux données peut, en tomographie, être exprimé dans l'espace de Fourier à l'aide de la NUFFT ou dans l'espace image à l'aide de la matrice de projection.

Différentes contraintes ont été proposées dans la littérature :

- La contrainte la plus utilisée est d'imposer lors de chaque itération de SIRT que l'image reconstruite soit positive. Cette méthode permet déjà d'améliorer l'aspect des reconstructions quand le nombre de projections est faible, comme cela est présenté en figure 3-9 (en comparaison avec la figure 3-8)

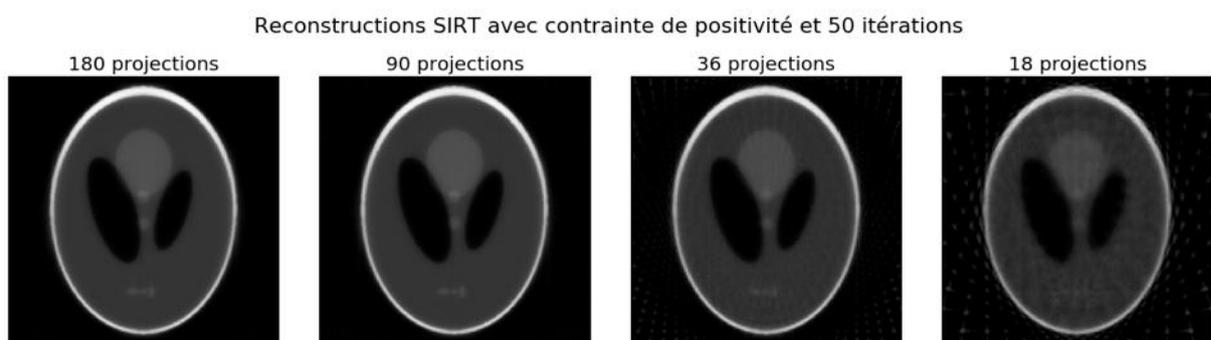


Figure 3-9 : Reconstruction du fantôme de Shepp-Logan avec la méthode SIRT avec contrainte de positivité et 50 itérations pour un nombre décroissant de projections.

- Une autre contrainte très forte est de ne reconstruire l'objet qu'avec un petit nombre donné de niveaux de gris. Ce problème est celui de la tomographie discrète, et fait l'objet de recherches spécifiques en particulier dans le domaine de la combinatoire [93]. En tomographie électronique, la méthode la plus utilisée de tomographie discrète est la méthode appelée *Discrete Algebraic Reconstruction Technique* (ou DART) [94]. Celle-ci

utilise en partie la méthode SIRT en ajoutant à chaque itération une étape de segmentation, au cours de laquelle le niveau de gris de chacun des objets segmentés est fixé. Ceci permet alors de déterminer les pixels des bords des différents objets et de ne modifier que la valeur de ces derniers lors de l'itération suivante. Cette technique permet ainsi de reconstruire la morphologie des objets avec relativement peu de projections. Cependant, par son cadre même, elle restreint le type d'observations possibles aux objets constants par morceaux, et nécessite de connaître à l'avance le nombre de niveaux de gris présents dans l'image et leur valeur.

- Au cours de la dernière décennie, le cadre théorique de l'acquisition comprimée (ou *Compressed Sensing* (CS) en anglais) [95], [96] a renouvelé l'intérêt pour la résolution de problèmes inverses mal posés en donnant une base théorique au choix possible des termes de régularisation. Un terme couramment utilisé est celui de la minimisation des variations totales (*Total Variation* (TV) en [46], [97]. Ce terme ajoute une contrainte de parcimonie sur les variations de l'image, permettant ainsi de reconstruire fidèlement des images constantes par morceaux, comme cela est montré en figure 3-10. On voit que TV parvient à supprimer les artefacts en étoile, visibles sur les reconstructions SIRT (figures 3-8 et 3-9).

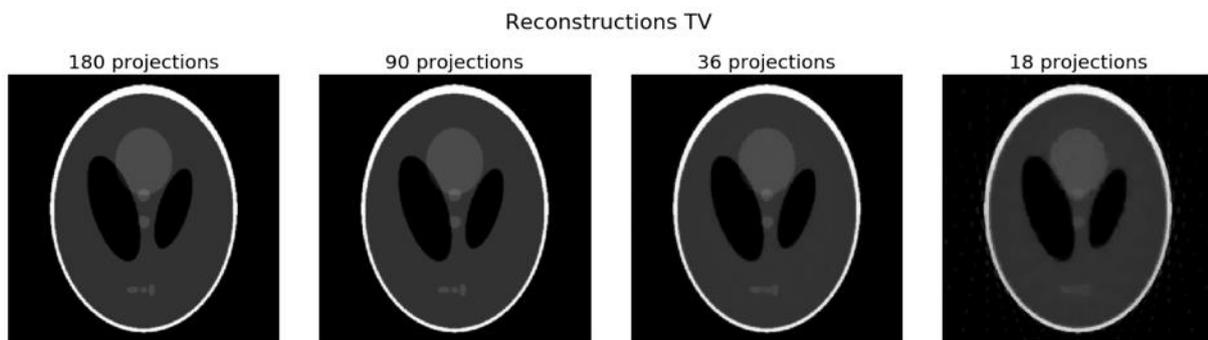


Figure 3-10 : Reconstructions TV du fantôme de Shepp-Logan avec un nombre décroissant de projections.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les bases théoriques de CS ainsi que les différents termes de régularisation (au-delà de TV) que nous avons exploré au cours de cette thèse.

# Chapitre 4 : Acquisition comprimée et régularisations parcimonieuses pour la reconstruction en tomographie.

Dans la dernière décennie, l'approche par acquisition comprimée (ou *Compressed Sensing* (CS) en anglais) a provoqué un grand intérêt pour la régularisation des problèmes inverses mal posés [96]. Cette approche parcimonieuse est aujourd'hui utilisée dans les nombreux domaines différents concernés par l'acquisition et/ou la reconstruction de signaux ou d'images. Cette nouvelle approche a permis de donner un support théorique au choix du terme de régularisation pour les problèmes inverses, ainsi que la possibilité théorique de reconstruction exacte de signaux avec bien moins d'échantillons que ne le prédisait le théorème de Shannon-Nyquist.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ces approches ont été appliquées à la reconstruction d'objets en tomographie électronique avec un certain succès. Elles ont permis des reconstructions plus fidèles que les méthodes classiques avec un nombre plus faible de projections, ce qui les rend particulièrement adaptées pour les reconstructions en tomographie électronique analytique.

Au cours de cette thèse, nous avons développé une librairie Python contenant des algorithmes de reconstruction basés sur TV (évoquée dans le chapitre précédent) et/ou favorisant la parcimonie dans le domaine des ondelettes. Ces méthodes parcimonieuses ont été testées sur différents fantômes et données expérimentales acquises en modes STEM-HAADF, STEM-EELS et STEM-EDX.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps présenter les concepts et outils mathématiques de l'acquisition comprimée, de la minimisation de la variation totale et de la transformée en ondelettes. Ensuite, nous détaillerons les fonctionnalités de la librairie développée dans le cadre de cette thèse. Enfin, nous montrerons l'intérêt des approches parcimonieuses sur des images simulées et sur des données tomographiques expérimentales acquises en mode STEM-HAADF.

## 4.1. Cadre général de l'acquisition comprimée

La première reconstruction tomographique faisant appel au CS a été publiée en 2006 [95], où les auteurs parlent d'une « expérience numérique surprenante », ou « *puzzling numerical experiment* ». Dans cette dernière, il a été observé qu'il était possible de reconstruire exactement une image simulée (le fantôme de Shepp-Logan) à partir de 22 projections en régularisant les reconstructions avec TV (voir section 2 de ce chapitre).

Le cadre du CS a permis de comprendre pourquoi ces reconstructions exactes étaient possibles, bien qu'en contradiction avec le théorème d'échantillonnage de Shannon-Nyquist.

Nous allons ici donner les grandes lignes de la théorie du CS. Pour une présentation plus complète de la théorie, nous nous référons aux ouvrages de référence suivants : [98], [99].

Soit  $f$  le signal de taille  $n$  que nous souhaitons reconstruire, et  $y$  le vecteur contenant les  $m$  observations. Ces observations  $y_k$  dépendent linéairement de  $f$  :

$$y_k = A_k f \quad \text{pour } k = 1, \dots, m \quad (1)$$

On peut aussi écrire :

$$y = Af \quad (2)$$

où  $A_k$  sont les lignes de la matrice d'acquisition  $A$  de taille  $(m, n)$ .

Le cadre du CS permet d'affirmer que, sous certaines conditions, l'on peut reconstruire le signal d'origine  $f$  à partir d'un nombre très faible d'observations, c'est-à-dire avec  $m \ll n$ .

Le cadre du CS a pour base deux notions principales : la parcimonie et la cohérence.

### 4.1.1. Parcimonie et cohérence

Dans le langage courant, la parcimonie évoque l'idée d'une certaine économie de moyens. Dans un cadre plus mathématique, on peut dire d'un objet qu'il est parcimonieux dans une base s'il peut être décrit par un faible nombre de coefficients non nuls dans cette même base.

Un signal ou un vecteur  $x$  est dit  $s$ -parcimonieux si son support (le nombre de ses coefficients non nuls) est au plus égal à  $s$ , soit si :

$$\|x\|_0 \leq s \quad (3)$$

La notation  $\|\cdot\|_0$  renvoie ici à la pseudo-norme  $l_0$  (on l'appelle pseudo-norme car la propriété d'homogénéité n'est pas vérifiée :  $\|\gamma x\|_0 \neq |\gamma| \|x\|_0$ ).

La plupart des signaux ne sont pas directement parcimonieux, mais peuvent être exprimés de façon parcimonieuse ou être fidèlement approximatés par des représentations parcimonieuses.

L'objectif alors est de trouver des représentations parcimonieuses adaptées. Ceci se fait souvent en exprimant le signal d'origine  $f$  comme une combinaison d'éléments  $D_i$ , parfois appelés atomes, d'un ensemble  $D$ , parfois appelé dictionnaire, pondérés par différents coefficients  $x_i$ .

Il faut ici distinguer entre les opérations d'analyse et de synthèse :

- On parle d'analyse lorsque l'on cherche à exprimer les coefficients  $x$  à partir d'un objet  $f$ .
- On parle de synthèse lorsque l'on cherche à reconstruire un signal  $f$  à partir de ses coefficients  $x$ .

On note alors l'opérateur d'analyse  $D^*$ , et l'opérateur de synthèse  $D$ , et l'on a :

$$f = Dx \quad (4)$$

et réciproquement :

$$x = D^*f \quad (5)$$

L'autre notion utilisée dans le cadre de l'acquisition parcimonieuse est la cohérence. La cohérence entre deux bases est définie par la mesure de la corrélation maximale entre les différents vecteurs de chacune d'elles, soit mathématiquement :

$$\mu(D, A) = \sqrt{n} \max_{i \neq j} |\langle D_i, A_j \rangle| \quad (6)$$

### 4.1.2. Reconstruction exacte et régularisation parcimonieuse

Le résultat fondamental du CS est que l'on peut reconstruire de façon exacte  $f$  en résolvant le problème suivant :

$$\min_f \|D^*f\|_1 \text{ tel que } y = Af \quad (7)$$

sous l'hypothèse que  $f$  possède une expression  $s$  parcimonieuse dans  $D$ , que les  $m$  observations dans  $A$  sont faites au hasard uniformément avec :

$$m > C\mu(D, A)^2 s \log(n) \quad (8)$$

Il est même possible théoriquement de réduire cette borne pour le nombre d'acquisitions en adaptant la loi de probabilité utilisée pour les acquisitions pour assurer l'incohérence entre les acquisitions et les reconstructions [100].

On trouve souvent l'équation (7) sous la forme :

$$\min_x \|x\|_1 \text{ tel que } y = ADx \quad (9)$$

On parle de formulation « à l'analyse » pour l'équation (7) ou « à la synthèse » pour l'équation (9), selon que l'on cherche à retrouver l'objet  $f$  ou ses coefficients  $x$  dans une représentation parcimonieuse. Ces deux formulations sont équivalentes quand  $D$  définit une base orthogonale. En tenant compte du bruit dans les acquisitions, il est possible d'écrire l'équation (7) sous la forme :

$$\min_f \|y - Af\|_2^2 + \lambda \|D^*f\|_1 \quad (10)$$

où  $\lambda$  est un paramètre de régularisation à fixer selon le bruit.

Dans le cas de la tomographie, et dans de nombreux autres cas d'application, les acquisitions ne peuvent pas être faites complètement au hasard en raison de la géométrie des acquisitions. Une possibilité est alors d'utiliser un échantillonnage à densité variable (ou *variable density sampling* en anglais), ce qui a notamment été proposée et a donné de bons résultats en IRM [101]. Cependant malgré l'absence d'aléatoire dans les acquisitions en tomographie, le CS permet de donner une justification théorique à la régularisation parcimonieuse des reconstructions tomographiques qui donne tout de même de bons résultats.

Il faut alors pour pouvoir procéder à des reconstructions :

- un terme d'attache aux données
- un terme de régularisation.
- une méthode d'optimisation numérique efficace.

Le choix du terme d'attache aux données a déjà été présenté au chapitre précédent pour la tomographie électronique (entre la matrice de projection, et la transformée de Fourier Non-Uniforme).

Pour le choix d'une représentation parcimonieuse pour le signal que l'on souhaite reconstruire, nous allons présenter TV et les méthodes qui en sont dérivées, ainsi que l'utilisation des représentations utilisant des bases d'ondelettes.

## 4.2. Minimisation de la Variation Totale et techniques dérivées.

La première parcimonie proposée pour la tomographie est une parcimonie sur les variations totales dans l'image [95], dont la première utilisation avait été proposée pour le débruitage d'images [102]. TV impose une contrainte sur le gradient de l'image ou sur ses bords. Utiliser ce terme de parcimonie revient donc à supposer une image constante par morceaux.

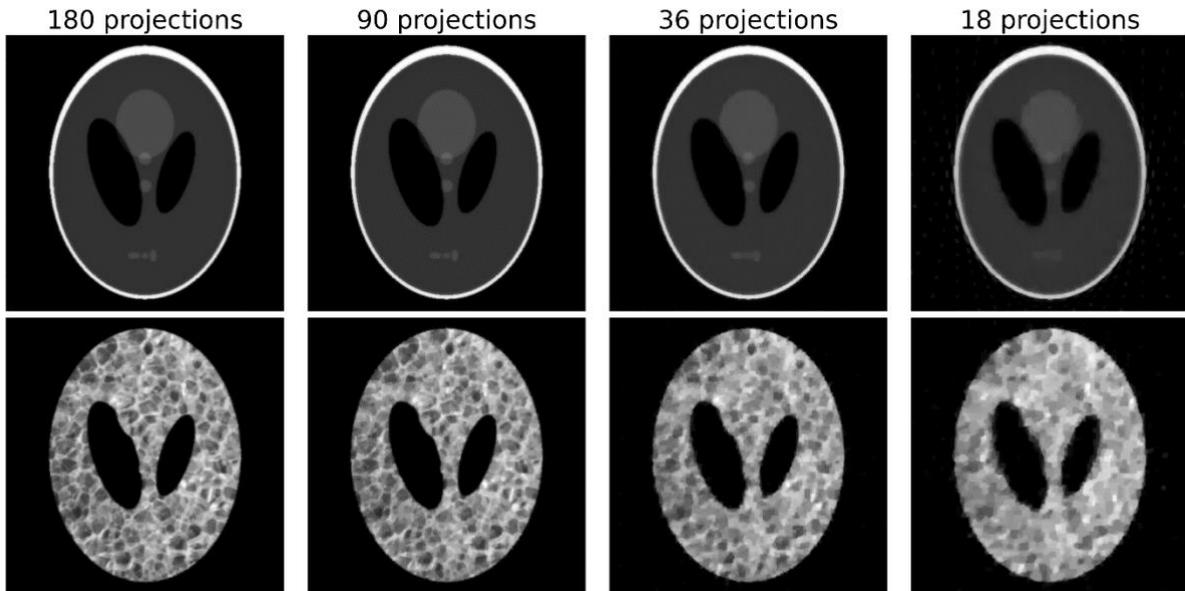


Figure 4-1 : Reconstruction TV du fantôme de Shepp-Logan et d'une version modifiée pour avoir une texture particulière, avec un nombre décroissant de projections.

La reconstruction dans ce cadre peut donc être écrite à l'aide de l'équation suivante :

$$\min_f \|p - Rf\|_2^2 + \lambda \|\nabla f\|_1 \quad (14)$$

où  $p$  sont les projections observées,  $R$  est la matrice de projection ou la transformée de Fourier non-uniforme, et  $f$  est l'image à reconstruire, et où  $\|\nabla f\|_1 = |\nabla_x f| + |\nabla_y f|$  avec  $\nabla_x$  et  $\nabla_y$  les opérateurs de dérivée partielle horizontal et vertical.

Cette définition de TV est parfois appelée anisotropique, pour la distinguer d'une forme isotropique proposée initialement dans [102] et pour la quelle  $\|\nabla f\|_1$  est remplacée par  $\|\nabla f\|_2 = \sqrt{|\nabla_x f|^2 + |\nabla_y f|^2}$ . La figure 4-1 présente des reconstructions utilisant cette méthode avec un nombre décroissant de projections. On y voit que TV permet des reconstructions de grande qualité pour le fantôme de Shepp-Logan qui est constant par

morceaux, même si avec un nombre de projections très faible, certains détails comme les petites ellipses peuvent être lissés. Cependant, sur une image synthétique produite avec une texture particulière qui n'est donc pas constante par morceaux (seconde ligne de la figure 4-1), on voit bien le lissage introduit par TV, qui est très présent quand le nombre de projections est très faible.

L'utilisation de TV a déjà été proposée avec succès en tomographie électronique [46], [97]. Mais pour atténuer les effets de lissage trop important introduits parfois par TV, d'autres termes de régularisation ont été proposés et appliqués en tomographie électronique. Ils utilisent eux aussi le gradient de l'objet à reconstruire : TV d'ordre supérieur (*High-Order Total-Variation* (HOTV) en anglais) [103] et la variation totale généralisée (*Total Generalized Variation* (TGV) en anglais) [48].

- Pour HOTV, il s'agit d'imposer une parcimonie pour les dérivées de l'image d'un ordre supérieur donné, ce qui revient alors à supposer que les niveaux de gris dans les images varient linéairement (ordre 2) ou quadratiquement (ordre 3) selon l'ordre choisi, c'est-à-dire que l'image est un polynôme d'un ordre inférieur à celui choisi.

Il peut s'implémenter en remplaçant le terme de parcimonie  $\|\nabla f\|_1$  par  $\|\nabla^{(k)} f\|_1 = |\nabla_x^{(k)} f| + |\nabla_y^{(k)} f|$  avec  $\nabla_x^{(k)}$  et  $\nabla_y^{(k)}$  les opérateurs de dérivée partielle d'ordre  $k$  horizontal et vertical.

- Pour TGV, une combinaison des dérivées d'ordre supérieur est utilisée de façon à favoriser l'ordre le plus adapté.

Si ces méthodes permettent de surmonter certaines limites de TV, elles en imposent d'autres car elles supposent une certaine régularité dans l'image qui n'est pas toujours présente dans les images naturelles. De plus, la combinaison des dérivées d'ordre supérieur implique un choix supplémentaire de paramètres de régularisation correspondant aux poids des dérivées à chaque ordre.

Au cours de cette thèse, nous avons exploré d'autres types de parcimonie plus généraux. En particulier, nous avons testé et proposé l'usage de parcimonie dans des bases d'ondelettes, dont l'utilisation pour la compression et le traitement des images naturelles est bien connu pour d'autres applications. Ces transformées sont présentées dans la section suivante.

## 4.3. Transformée en ondelettes.

Les transformées en ondelettes sont connues pour permettre de construire des représentations parcimonieuses pour de nombreux signaux. Elles permettent de représenter un signal ou une image comme une suite d'approximations successives à différentes échelles, et sont donc parfois aussi appelées transformées multi-échelles.

Par construction, elles produisent des dictionnaires adaptés pour l'expression parcimonieuse de certaines images. Ce sont d'ailleurs ces transformées en ondelettes qui sont à l'origine de certains formats de compression d'images comme le JPEG2000 par exemple. Leur utilisation comme terme de régularisation parcimonieuse a d'ailleurs déjà été proposé pour d'autres applications du CS, comme en IRM par exemple [102], [103].

Pour une présentation complète et détaillée de ces transformées, nous renvoyons aux ouvrages suivants : [98], [106].

### 4.3.1. Transformée en ondelettes continues

La transformée en ondelettes continue d'une fonction  $f$  de carré sommable est définie comme suit :

$$w(a, b) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \frac{1}{\sqrt{a}} \psi^* \left( \frac{t-b}{a} \right) dt = \langle f, \psi_{a,b} \rangle \quad (15)$$

On appelle alors :

- $w(a, b)$  : les coefficients d'ondelettes de la fonction  $f$ , avec  $a \in \mathbb{R}^{+*}$  le paramètre d'échelle et  $b \in \mathbb{R}$  le paramètre de position,
- $\psi(t)$  : l'ondelette d'analyse ou ondelette mère avec  $\psi^*(t)$  son complexe conjugué.

Pour qu'une fonction  $\psi$  puisse être utilisée comme ondelette d'analyse, il faut qu'elle respecte une condition dite d'admissibilité :

$$C_\psi = \int_0^{+\infty} \frac{|\hat{\psi}(\omega)|^2}{\omega} d\omega < +\infty \quad (16)$$

où  $\hat{\psi}$  est la transformée de Fourier de  $\psi$ .

Pour que cette condition soit garantie, il faut en particulier que  $\hat{\psi}(0) = 0$ , ce qui veut dire que  $\psi$  doit être de moyenne nulle, et donc oscillante, d'où son nom d'ondelette.

Une autre propriété importante de l'ondelette mère est son nombre de moments nuls  $p$ , c'est-à-dire que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} t^k \psi(t) dt = 0 \text{ pour } 0 \leq k < p \quad (17)$$

Cela signifie que  $\psi$  est orthogonale à tout polynôme de degré inférieur à  $p$ . Ceci implique que si  $f$  est régulière, alors elle a une transformée en ondelettes parcimonieuse.

Il faut aussi remarquer que la transformée en ondelettes est fortement redondante, c'est-à-dire que les décompositions de  $f$  à différentes échelles sont fortement corrélées, et que la transformée en ondelettes compte plus de coefficients que le signal d'origine.

Il existe aussi une transformée en ondelettes inverse, appelée opérateur de synthèse, qui peut être écrite comme :

$$f(t) = \frac{1}{C_\psi} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W(a, b) \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \frac{1}{a^2} da db \quad (18)$$

### 4.3.2. Analyse multi-résolution et transformée en ondelettes discrète.

Pour passer d'une transformée en ondelettes continue à une transformée en ondelettes discrète, il faut tout d'abord commencer par échantillonner la variable d'échelle  $a$  et la variable de position  $b$ . L'échantillonnage choisi est un échantillonnage dit dyadique, c'est-à-dire de pas  $2^j$  pour les échelles. On a alors :

$$w_{jk} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \frac{1}{\sqrt{2^j}} \psi^*\left(\frac{2^j t - k}{2^j}\right) dt = \langle f, \psi_{j,k} \rangle \quad (19)$$

Soit écrit différemment :

$$f = \sum_{j,k} w_{j,k} \psi_{j,k} = \sum_{j,k} \langle f, \psi_{j,k} \rangle \psi_{j,k} \quad (20)$$

Pour s'assurer que l'ensemble de  $\{\psi_{j,k}, j \in \mathbb{Z}, k \in \mathbb{Z}\}$  forme une base de l'espace de départ et pouvoir implémenter des algorithmes rapides pour le calcul de la transformée en ondelettes discrète, on construit une analyse multi-résolution.

Pour cela, il faut alors aussi choisir une fonction de mise à l'échelle  $\phi(t)$ , aussi appelée ondelette père à l'aide de laquelle l'on va construire une structure d'espaces emboîtés correspondant aux différentes échelles  $j$ ,  $f$  appartenant à un espace de départ  $V_0$  :

$$\dots \subset V_{j+1} \subset V_j \subset V_{j-1} \subset \dots \subset V_0 \quad (21)$$

On utilise alors la fonction de mise à l'échelle  $\phi$  pour calculer l'approximation  $a_j$  de  $f$  à l'échelle  $j$  avec :

$$a_{j,k} = \langle f, \phi_{j,k} \rangle \text{ avec } \phi_{j,k}(t) = \frac{1}{\sqrt{2^j}} \phi\left(\frac{2^j t - k}{2^j}\right) \quad (22)$$

Les ondelettes apparaissent alors comme un outil pour décrire la différence entre deux échelles  $j - 1$  et  $j$ , ou dit autrement pour donner les détails entre les approximations aux différentes échelles.

On peut alors construire l'espace  $W_j$  comme le complémentaire orthogonal de  $V_j$  dans  $V_{j-1}$  ou exprimé mathématiquement :  $V_{j-1} = V_j \oplus W_j$  de façon à ce que les ondelettes  $\psi_{j,k}$  forment une base de  $W_j$  et l'on a :

$$w_j[k] = \langle f, \psi_{j,k} \rangle \text{ avec } \psi_{j,k}(t) = \frac{1}{\sqrt{2^j}} \psi\left(\frac{2^j t - k}{2^j}\right) \quad (23)$$

Et si l'on fixe une échelle  $J$ , on a alors :

$$V_0 = V_J \oplus_{i=0}^J W_i \quad (24)$$

$$f = \sum_k \langle f, \phi_{J,k} \rangle \phi_{J,k} + \sum_{j,k} \langle f, \psi_{j,k} \rangle \psi_{j,k} \quad (25)$$

Jusqu'ici nous n'avons pas donné de conditions nouvelles pour qu'une fonction donnée puisse être choisie comme ondelette mère ou ondelette père. Pour que les fonctions  $\phi$  et  $\psi$  soient un couple d'ondelettes possibles, en plus de respecter l'équation (16) et (17), il faut qu'elles respectent les deux propriétés suivantes :

$$\frac{1}{2} \phi\left(\frac{t}{2}\right) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} h[k] \phi(t - k) \quad (26)$$

$$\frac{1}{2} \psi\left(\frac{t}{2}\right) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} g[k] \phi(t - k) \quad (27)$$

où  $h[k]$  et  $g[k]$  sont deux ensembles de valeurs numériques définissant les valeurs de deux filtres numériques.

Il faut noter ici que le choix de l'ondelette mère  $\psi$  et de l'ondelette père  $\phi$  peut être remplacé par le choix des valeurs numériques des filtres discrets  $h$  et  $g$ . Les propriétés données d'une base d'ondelettes particulière peuvent aussi être exprimées comme des conditions sur les valeurs de ces filtres numériques discrets (nombre de moments nuls, orthogonalité, symétrie, etc.). On se reportera aux ouvrages [98] [106] qui présentent ces différentes conditions.

A partir de ces définitions de l'ondelette père et de l'ondelette mère par des filtres numériques, on peut récursivement calculer la valeur des coefficients aux différentes échelles à l'aide des expressions suivantes :

$$a_{j+1}[l] = \sum_k h[k - 2l] a_j[k] \quad (28)$$

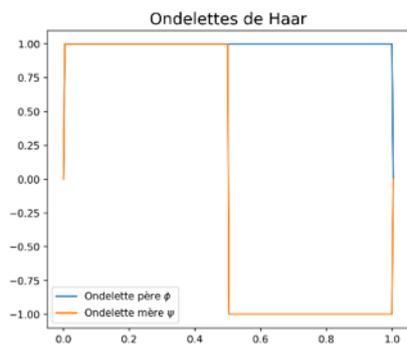
$$w_{j+1}[l] = \sum_k g[k - 2l] a_j[k] \quad (29)$$

Si l'on souhaite retrouver l'approximation à l'échelle précédente à partir des valeurs de ces coefficients, il est alors nécessaire de se doter des filtres de reconstruction  $\tilde{h}$  et  $\tilde{g}$  dont les valeurs sont fixées pour assurer une reconstruction exacte et les propriétés des ondelettes associées en fonction de  $h$  et  $g$ . Pour des ondelettes orthogonales, il s'agit des filtres conjugués de  $h$  et  $g$ . On a alors l'expression suivante pour les reconstructions :

$$a_j[l] = 2 \sum_k \tilde{h}[k + 2l] a_{j+1}[k] + \tilde{g}[k + 2l] w_{j+1}[k] \quad (30)$$

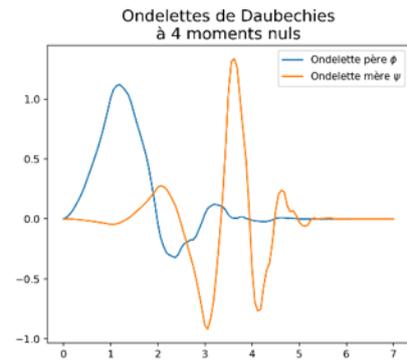
Il existe ainsi de nombreux filtres possibles correspondant aux différentes conditions, dont la plupart sont tabulés et portent le nom de leur auteur ou une de leur propriété avec un nombre donnant le nombre de moments nuls. On peut, à titre d'exemple citer les ondelettes de Haar qui sont les premières ondelettes à avoir été décrites à partir de fonctions constantes par morceaux, ou les ondelettes de Daubechies (ou Db) qui sont construites pour que le support de leurs filtres soit minimal pour un nombre de moments nuls donné, ou encore les ondelettes biorthogonales (ou Bior) qui sont construites en utilisant des filtres différents à l'analyse et à la synthèse de façon à pouvoir avoir des ondelettes symétriques.

Ces différentes ondelettes ainsi que les valeurs tabulées des filtres numériques associés sont présentées en figure 4-2.



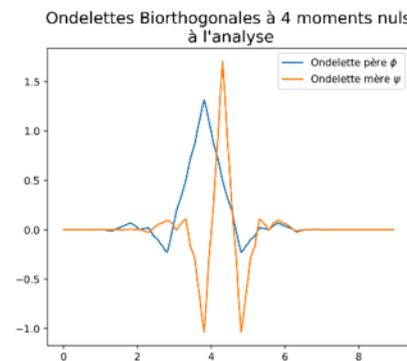
Valeurs des filtres discrets associés

$h$	$g$	$\hat{h}$	$\hat{g}$
0.70711	-0.70711	0.70711	0.70711
0.70711	0.70711	0.70711	-0.70711

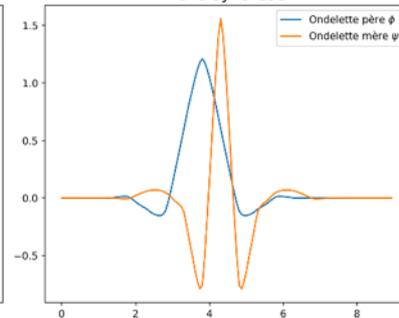


Valeurs des filtres discrets associés

$h$	$g$	$\hat{h}$	$\hat{g}$
-0.01060	-0.23038	0.23038	-0.01060
0.03288	0.71485	0.71485	-0.03288
0.03084	-0.63088	0.63088	0.03084
-0.18703	-0.02798	-0.02798	0.18703
-0.02798	0.18703	-0.18703	-0.02798
0.63088	0.03084	0.03084	-0.63088
0.71485	-0.03288	0.03288	0.71485
0.23038	-0.01060	-0.01060	-0.23038



Ondelettes Biorthogonales à 4 moments nuls à la synthèse



Valeurs des filtres discrets associés

$h$	$g$	$\hat{h}$	$\hat{g}$
0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
0.03783	-0.06454	-0.06454	-0.03783
-0.02385	0.04069	-0.04069	-0.02385
-0.11062	0.41809	0.41809	0.11062
0.37740	-0.78849	0.78849	0.37740
0.85270	0.41809	0.41809	-0.85270
0.37740	0.04069	-0.04069	0.37740
-0.11062	-0.06454	-0.06454	0.11062

Figure 4-2 : Ondelettes de Haar, de Daubechies à 4 moments nuls et Biorthogonales 4.4 et valeurs des filtres associés.

Nous avons ici présenté les ondelettes pour un signal à une dimension, mais ces dernières peuvent être facilement étendues aux signaux à  $n$  dimensions, en choisissant des fonctions d'échelle et des ondelettes mères pour chacune des dimensions, et en travaillant de façon séparable selon chacune des dimensions.

En pratique, on choisit souvent la même ondelette pour tous les axes. L'application de l'ondelette mère ou de la fonction d'échelle sur chacun des axes produit alors  $2^n - 1$  ondelettes de détails pour analyser les détails à chaque échelle sur chaque dimension. En 2 dimensions, il y a ainsi une ondelette de mise à l'échelle et 3 ondelettes dites de détails, correspondant aux détails horizontaux, verticaux et diagonaux. Un exemple d'ondelettes 2D construites à partir de Daubechies à 4 moments nuls est proposé en figure 4-3.

Ondelettes de Daubechies avec 4 moments nuls en 2 dimensions

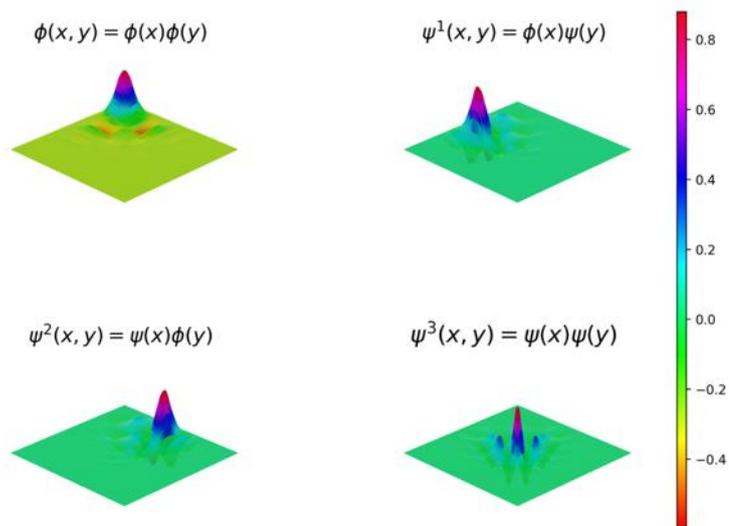


Figure 4-3 : Représentation sous forme de surface des ondelettes de Daubechies à 4 moments nuls en 2D, qui permettent de calculer l'approximation à une échelle inférieure avec  $\phi$ , les détails horizontaux avec  $\psi^1$ , les détails verticaux avec  $\psi^2$  et les détails diagonaux  $\psi^3$ .

Pour le calcul des coefficients de la transformée en ondelettes discrète, on utilise un algorithme dit pyramidal. Il fonctionne en calculant les coefficients en ondelettes d'une échelle à l'autre récursivement, puis en décimant d'un facteur 2 à chaque échelle les représentations. La représentation sous forme d'un diagramme de cet algorithme de décomposition est proposée en figure 4-4.

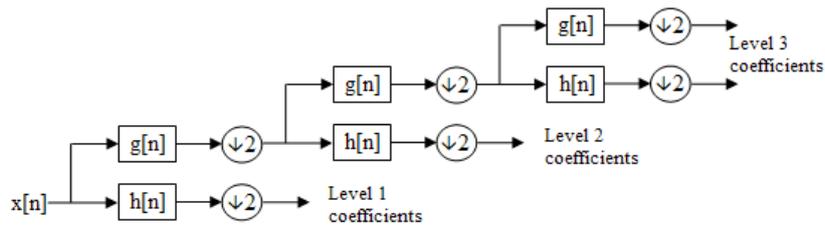


Figure 4-4 : Diagramme bloc de l'algorithme pyramidal de calcul de transformée en ondelettes discrète (DWT).

Cette implémentation permet de calculer rapidement les coefficients et de disposer d'un opérateur de synthèse facilement implémentable (en suivant le diagramme dans le sens inverse et en appliquant les filtres de reconstruction à la place des filtres de décomposition et en intercalant des zéros aux étapes de décimation). La DWT permet ainsi un calcul rapide et dont la décomposition compte autant de coefficients que le signal d'origine compte d'éléments.

Cependant, la DWT possède un inconvénient : elle n'est pas invariante par translation. C'est-à-dire que la décomposition d'un signal retardé ou d'une image décalée de quelques pixels n'est pas la même décomposition décalée, et cela à cause de l'étape de sous-échantillonnage. Ceci peut mener à des artefacts assez sévères dans la reconstruction quand les coefficients de la DWT sont modifiés.

Des exemples de décomposition avec la DWT et les ondelettes de Daubechies à 4 moments nuls du fantôme de Shepp-Logan pour différents niveaux de décomposition sont proposés en figure 4-5.

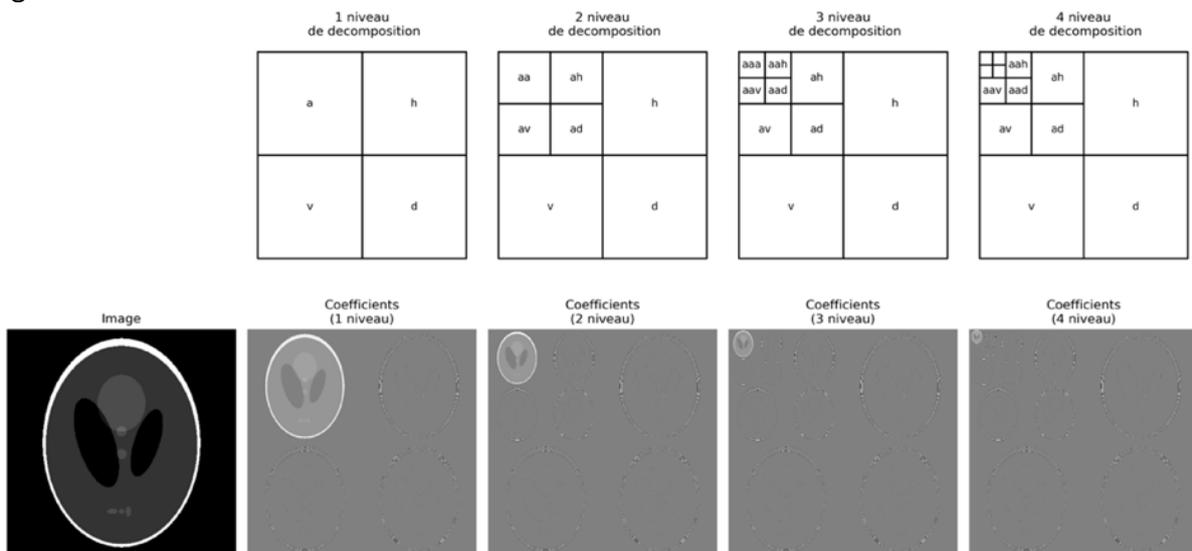


Figure 4-5 : Transformée en ondelettes discrète du fantôme de Shepp-Logan pour plusieurs niveaux de décomposition (1 à 4 de gauche à droite), les coefficients en ondelettes sont normalisés à chaque échelle pour des raisons de visibilité.

### 4.3.3. Transformée en ondelette stationnaire

Pour obtenir une transformée invariante par translation, il est nécessaire d'ajouter de la redondance dans le calcul de la transformée en ondelettes discrète. Pour cela, il existe un autre algorithme appelée décomposition en ondelettes stationnaire, ou décomposition en ondelettes non-décimée (Stationary Wavelet Transform (SWT) ou Undecimated Wavelet Transform (UWT) en anglais). Le calcul de la SWT se fait avec des algorithmes dit « à trous ». Ce dernier procède de façon récursive d'une échelle à l'autre, mais on garde le même nombre de coefficients à chaque niveau de décomposition et c'est la taille des filtres qui est augmentée à chaque itération, en insérant des zéros entre les coefficients des filtres à chaque échelle. La représentation sous forme de diagramme du calcul de la SWT est fournie en figure 4-6.

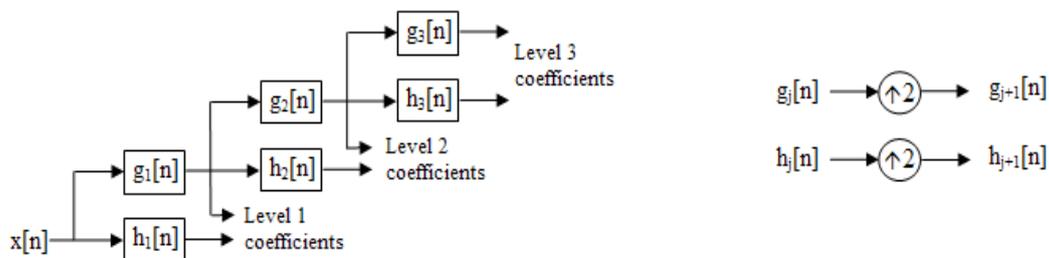


Figure 4-6 : Diagramme bloc de l'algorithme à trous de calcul de la transformée en ondelettes stationnaire (SWT).

Comme la DWT, la SWT a un opérateur de synthèse utilisant les filtres adaptés et en suivant le diagramme dans le sens inverse. La SWT permet d'avoir des représentations parcimonieuses et invariantes par translation, mais au prix d'une redondance dans l'expression des coefficients, et donc un nombre de coefficients qui peut être bien plus importants que le nombre d'éléments dans le signal de départ, occupant ainsi un espace mémoire plus important.

Un exemple de calcul de la SWT sur le fantôme de Shepp-Logan avec différents niveaux de décomposition est fourni en figure 4-7.

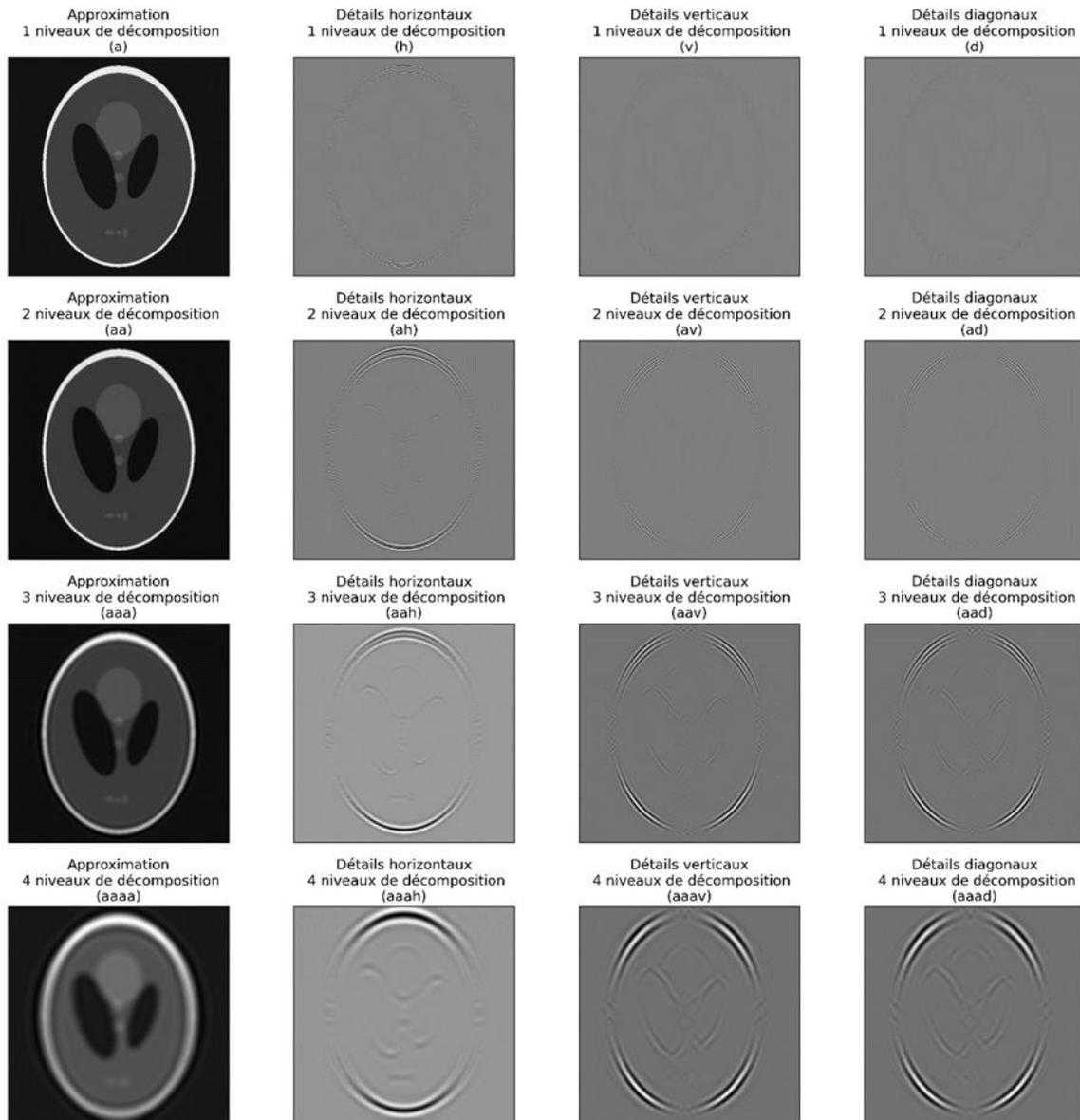


Figure 4-7 : Transformée en ondelettes stationnaire du fantôme de Shepp-Logan pour 4 niveaux de décomposition, les coefficients en ondelettes sont normalisés à chaque échelle pour des raisons de visibilité.

## 4.4. Toolbox PyETomo

Afin d'avoir un outil pratique et le plus complet possible pour tester toutes ces méthodes sur nos données expérimentales, nous avons développé durant ce travail de thèse une boîte à outil numérique (où Toolbox en anglais) appelée PyETomo. Cette dernière permet d'effectuer des reconstructions tomographiques en utilisant différents termes de parcimonie.

Cet outil a été développé en lien avec le projet PySAP [107], et à long terme la boîte à outil proposée pourra y être intégrée dans un module spécifique. Il s'agit d'une librairie développée en Python, qui est un langage de programmation aujourd'hui largement utilisé pour le calcul scientifique. PyETomo est disponible sous licence libre sur le dépôt Github suivant : <https://github.com/CEATomo/Pyetomo>.

Comme nous l'avons vu, le cadre de CS est très général et peut donc être décliné pour des applications différentes : reconstruction d'images en tomographie, en imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM), débruitage d'images en astronomie, et pour bien d'autres applications. Ce cadre théorique étant présent au sein de plusieurs communautés de chercheurs représentées au sein du CEA, nous avons participé à un projet interne autour de cette thématique. Nous avons en particulier collaboré avec l'équipe de Philippe Ciuciu au sein de l'unité mixte CEA-Inria PARIETAL au laboratoire NeuroSpin. L'objectif de ce projet était de développer et partager entre les différentes communautés des outils sur la thématique du CS.

Nous allons ici successivement présenter les choix faits pour l'implémentation dans PyETomo. Comme nous l'avons vu, pour pouvoir reconstruire une image ou un volume, il faut choisir trois éléments :

- un terme d'attache aux données,
- un terme de parcimonie
- une méthode d'optimisation.

Une représentation schématique de l'organisation de l'outil que nous avons développé et de son intégration possible avec d'autres outils est présentée en figure 4-8.

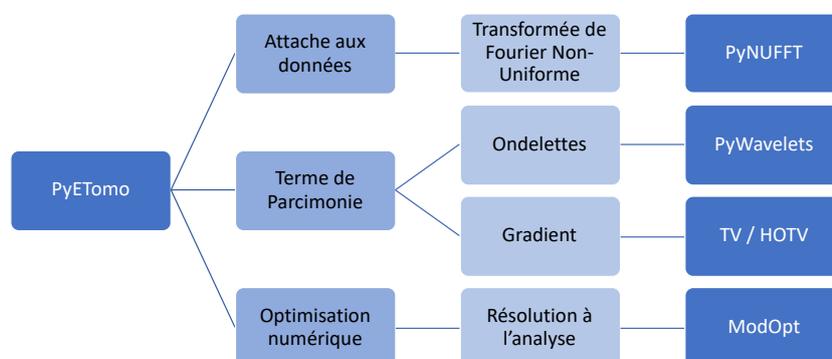


Figure 4-8 : Schéma de l'organisation de la Toolbox PyETomo, avec les différents choix possibles pour faire des reconstructions régularisées.

### **4.4.1. Attache aux données**

Pour le choix de l'attache aux données, comme présenté dans le chapitre précédent, avec le Théorème Coupe-Projection, il y a deux possibilités : utiliser un opérateur de projection ou la transformée de Fourier-Non-Uniforme. Dans notre implémentation, nous avons fait le choix d'utiliser la transformée de Fourier Non-Uniforme, implémentée via la Toolbox PyNUFFT [87]. Il s'agit d'une implémentation Python de l'algorithme de calcul de la NUFFT de Fessler et Sutton [89], qui a aussi été utilisé en tomographie pour la médecine [108]. Il s'agit d'une implémentation 2D et 3D, ce qui permet à la librairie PyETomo de pouvoir être utilisée pour reconstruire une coupe ou le volume complet directement.

### **4.4.2. Parcimonie**

Pour le terme de parcimonie, nous avons implémenté plusieurs méthodes. Tout d'abord, l'usage du gradient et des dérivées d'ordre supérieur telles qu'elles ont été présentées précédemment. Le calcul d'un opérateur permettant le calcul des variations d'un ordre donné a lui aussi été implémenté pour une image et pour un volume complet.

Nous avons aussi comme évoqué intégrer la possibilité d'utiliser des décompositions en ondelettes discrètes et stationnaires en 2D et en 3D comme elles ont été présentées précédemment à l'aide de la Toolbox PyWavelets [109], ce qui permet ainsi d'utiliser toute une palette de termes de parcimonie.

### **4.4.3. Optimisation numérique**

Pour l'implémentation des algorithmes d'optimisation, nous avons utilisé la Toolbox ModOpt [110] développée par CEA-IRFU/CEA-NeuroSpin. Celle-ci donne accès à plusieurs algorithmes d'optimisation, et aux outils numériques pour en implémenter d'autres à l'aide de modules dédiés. Comme nous l'avons vu plus haut dans la section dédiée au CS, il existe plusieurs possibilités de poser le problème de la reconstruction : à l'analyse ou à la synthèse, et il existe de nombreux algorithmes d'optimisation permettant de résoudre chacune de ces formulations. On peut citer parmi les plus connus l'algorithme Fast Iterative Shrinkage Thresholding Algorithm (ou FISTA) de Beck et Teboulle [111], ou l'algorithme Primal Dual Hybrid Gradient (PDHG) proposé par Chambolle et Pock [112].

Dans notre cas, nous avons utilisé l'algorithme d'optimisation dit Condat-Vu proposé dans [6] et [7] et déjà implémenté dans l'outil ModOpt pour résoudre une formulation du problème à l'analyse. Cet algorithme est une amélioration de l'algorithme de Chambolle et Pock en proposant une formulation plus générale et ayant un taux de convergence théorique plus rapide. Pour plus de détails sur les méthodes d'optimisation possibles et les différents algorithmes possibles, nous renvoyons à [113] et [114].

Ayant présenté cet outil, nous allons maintenant voir ce qu'il permet d'obtenir sur des images simulées avant de l'utiliser sur des données expérimentales en tomographie électronique.

#### **4.4.4. Utilisation sur des données simulées**

Pour comparer les différentes régularisations entre elles, nous avons utilisé le fantôme modifié déjà vu plus haut. Ce fantôme est obtenu en remplaçant l'intérieur du fantôme de Shepp-Logan par la texture Brodatz D112 de la banque d'images du *Signal and Image Processing Institute* de l'Université de Caroline du Sud, qui correspond à la photographie d'une mousse de polystyrène [115]. Nous avons fait le choix d'utiliser cette texture naturelle pour tester les algorithmes de reconstruction sur des images qui ne soient pas constantes par morceaux et plus proches d'images naturelles ou de celles qui peuvent être observées en tomographie électronique.

Nous avons évoqué plus haut que le terme  $\lambda$  est souvent laissé au libre choix de l'utilisateur. Cependant, une heuristique possible pour aider à déterminer une valeur pour ce paramètre est l'usage d'une courbe en L (ou *L-curve* en anglais). Il s'agit de tracer la courbe de l'erreur quadratique moyenne normalisée (*Normalized Root Mean Square Error (nRMSE)* en anglais) entre les reconstructions et l'image originale en fonction du paramètre de régularisation. Cette courbe possède un aspect en L qui passe par un minimum, correspondant à la valeur optimale de  $\lambda$ .

Pour un  $\lambda$  plus petit, la solution peut présenter des artefacts liés à la méthode d'attache aux données utilisée. Pour un  $\lambda$  plus grand, elle peut présenter des artefacts dus au terme de régularisation. On parle alors de sous et de sur-régularisation. Des exemples d'une telle courbe sont présentés en figure 4-9, pour la reconstruction avec les ondelettes de Daubechies 4 du fantôme texturé avec 180, 90, 45 et 36 projections.

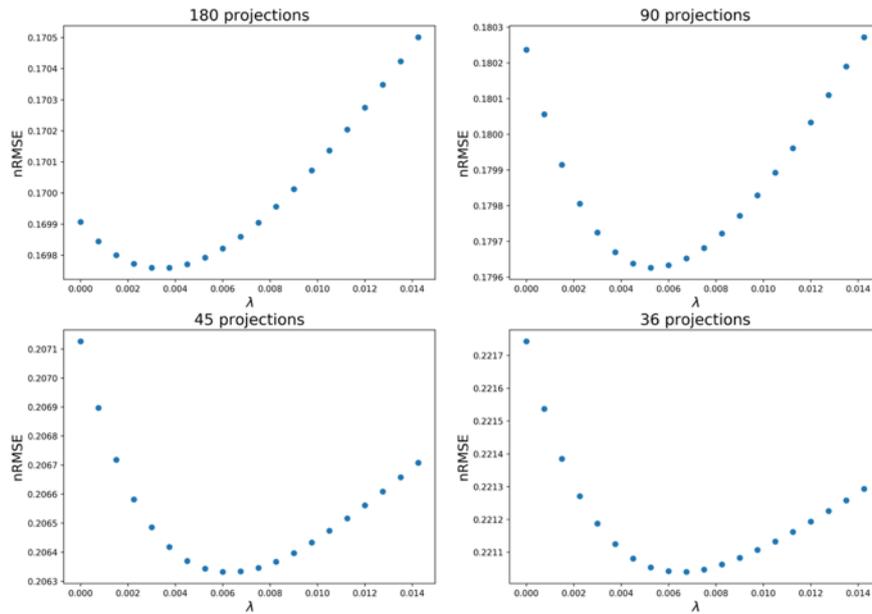


Figure 4-9 : Graphe de l'erreur quadratique moyenne normalisée entre les reconstructions avec un nombre décroissant de projections et le fantôme texturé, en fonction du paramètre de régularisation.

Nous observons que la valeur optimale du paramètre de régularisation augmente lorsque le nombre de projections diminue. Ceci se comprend par le fait que plus l'ensemble de projections est sous-échantillonné, plus le poids du terme de régularisation doit être augmenté. Nous remarquons aussi que plus le nombre de projections diminue, plus l'erreur correspondant à cette valeur optimale de  $\lambda$  augmente.

En ayant ainsi fixé le terme de régularisation à la valeur optimale pour 60 projections, nous avons comparé différentes parcimonies (TV, HOTV d'ordre 3, les ondelettes de Haar, Daubechies 4 et Biorthogonales 4.4) pour des reconstructions avec de moins en moins de projections. Pour donner un critère numérique de qualité des reconstructions, nous avons calculé la nRMSE et la Similarité Structurale (Structural Similarity (SSim) en anglais) entre ces reconstructions et le fantôme texturé. Ces reconstructions sont fournies en figure 4-10.

On voit sur ces différentes reconstructions que le choix du terme de parcimonie est d'autant plus important que le nombre de projections est faible. On voit aussi visuellement l'apport des approches multi-échelles comme les ondelettes qui permettent de mieux conserver l'aspect de la texture. Cette meilleure capacité des ondelettes avec plusieurs moments nuls à conserver les aspects oscillants est d'ailleurs visible dans les métriques de qualité d'images, qui indiquent une meilleure reconstruction avec une parcimonie dans une

base d'ondelettes quand le nombre de projections est plus faible : la nRMSE est moins importante, et la SSim plus proche de 1 pour les ondelettes DB4 et Bior4.4.

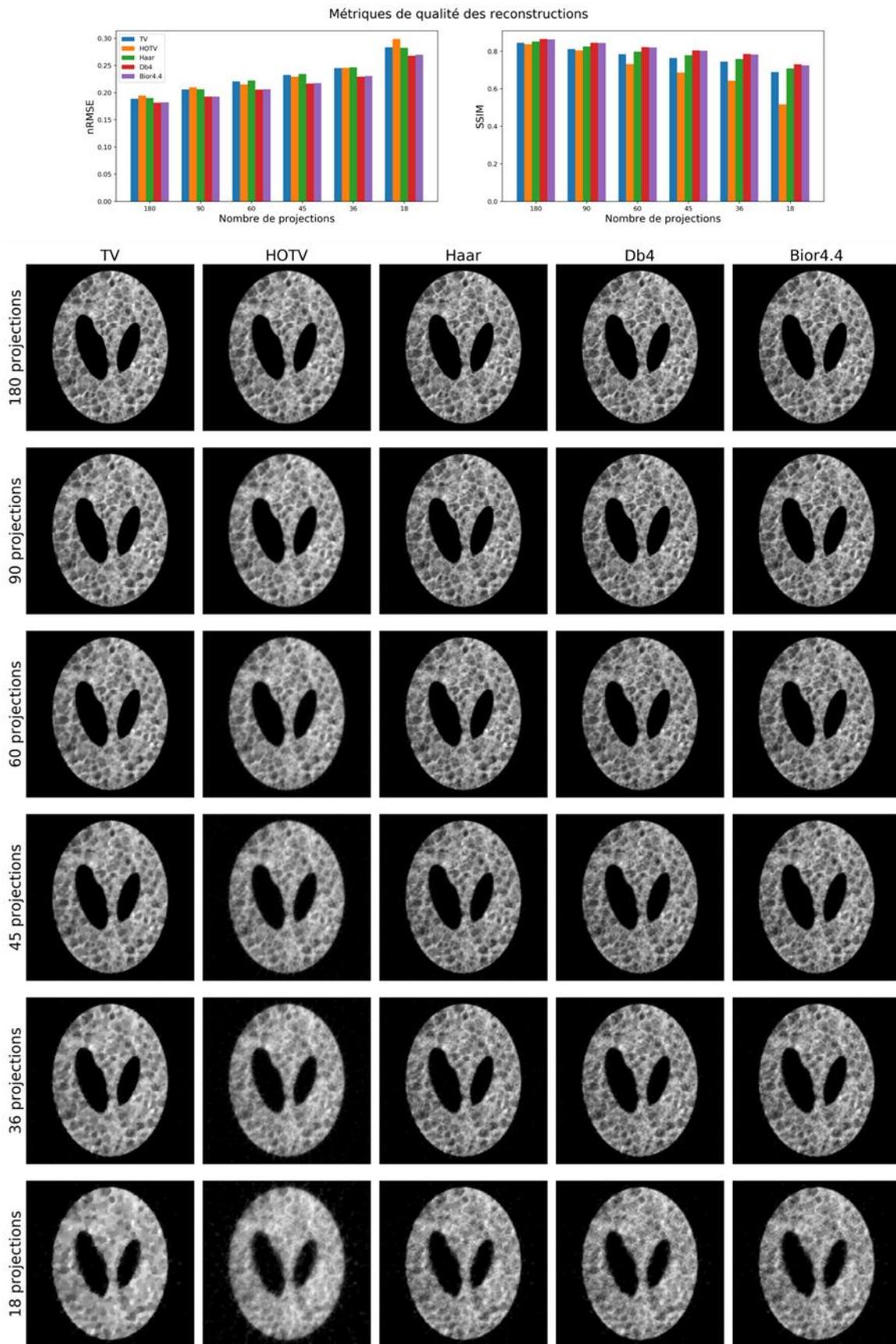


Figure 4-10 : Reconstructions régularisées avec TV, HOTV d'ordre 3, les ondelettes de Haar, les ondelettes Db4 et les ondelettes Bior4.4 avec un nombre décroissant de projections. Les diagrammes donnent les métriques de qualité d'images nRMSE et SSIM.

#### **4.4.5. Utilisation sur des données de tomographie électronique en mode HAADF**

Dans cette section, nous avons utilisé comme objet test une pointe composée de Silicium méso-poreux dopé à 1,2% d'Erbium. Cet échantillon est particulièrement utilisé pour ses propriétés optiques (une étude poussée est disponible ici [116]). La porosité du matériau étudié est obtenue par gravure électrochimique, et c'est en partie pour cela que nous l'avons choisi comme échantillon de test. En effet, cette gravure et la présence de nanoparticules d'Erbium donne une texture particulière à l'intérieur de l'échantillon, par la taille variable des pores et leur aspect plus ou moins plein, et la présence de particules de taille nanométrique.

L'échantillon utilisé pour la tomographie a été préparé en pointe sur un FIB FEI-Strata, puis monté sur un porte-échantillon tomographique « on-axis », et observé avec un FEI-Titan Ultimate en mode STEM-HAADF avec une taille de pixel de 0,41 nm et 181 acquisitions avec un pas angulaire de 1° entre 0° et 180° inclus.

Une image STEM-HAADF de cet échantillon est présentée en figure 4-11 avec la reconstruction d'une partie du volume (e) et des coupes orthogonales (b-c-d) dans cette dernière permettant d'observer la porosité de la pointe ainsi que la répartition spatiale des nanoparticules d'Erbium, situées sur la surface interne des pores. Le volume a été obtenu par reconstruction de coupes successives avec PyETomo en utilisant comme terme de parcimonie des ondelettes biorthogonales 4.4 avec 4 niveaux de décomposition.

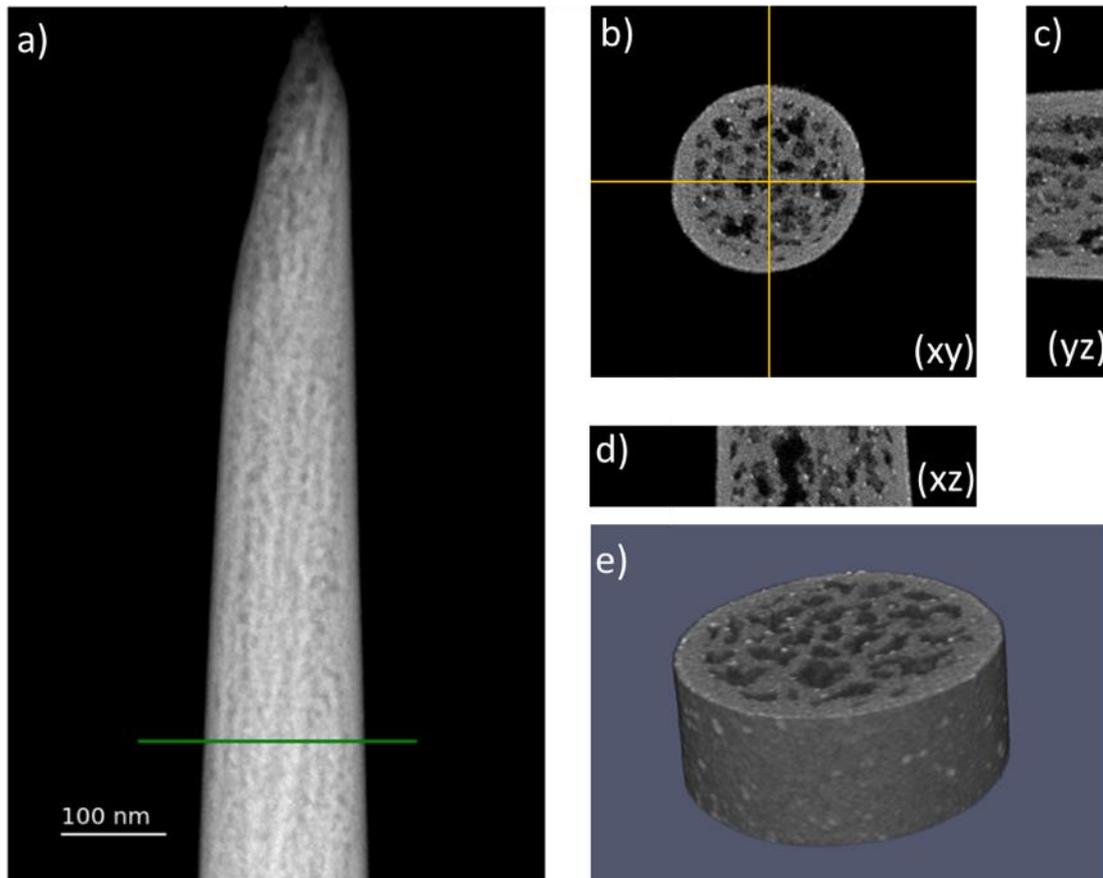


Figure 4-11 : a) Échantillon de Silicium Poreux dopé à l'Erbium observé, l'axe de rotation de la pointe est l'axe z, b) coupe transversale à travers la reconstruction de l'échantillon correspondant au segment vert, c) d) coupes longitudinales, e) Visualisation 3D d'un morceau de la reconstruction de la pointe

Ce jeu de données a ensuite été utilisé pour mener une étude comparative des méthodes de reconstruction disponibles dans PyETomo en faisant varier le pas d'échantillonnage angulaire. Nous présentons dans la figure 4-12 les reconstructions d'une même coupe pour différents termes de parcimonie avec un nombre décroissant de projections une fois le paramètre de régularisation fixé visuellement avec des reconstructions avec 60 projections.

Sur cette figure, on voit que comme pour les images simulées utilisées précédemment, le choix du terme de parcimonie est crucial lorsque le nombre de projections est limité. En comparant les ondelettes de Haar et TV on voit que ces deux termes de parcimonie présentent des résultats similaires, ce qui se comprend par le fait que les deux font l'hypothèse d'un objet constant par morceaux. Visuellement, on remarque que les clusters d'Erbium ne sont plus résolus à partir de 3° d'incrément, c'est-à-dire 60 projections, et que la morphologie générale des pores est reconnaissable jusqu'à 5° d'incrément pour les différentes techniques, même si le terme de parcimonie utilisé change l'aspect visuel de chacune des reconstructions.

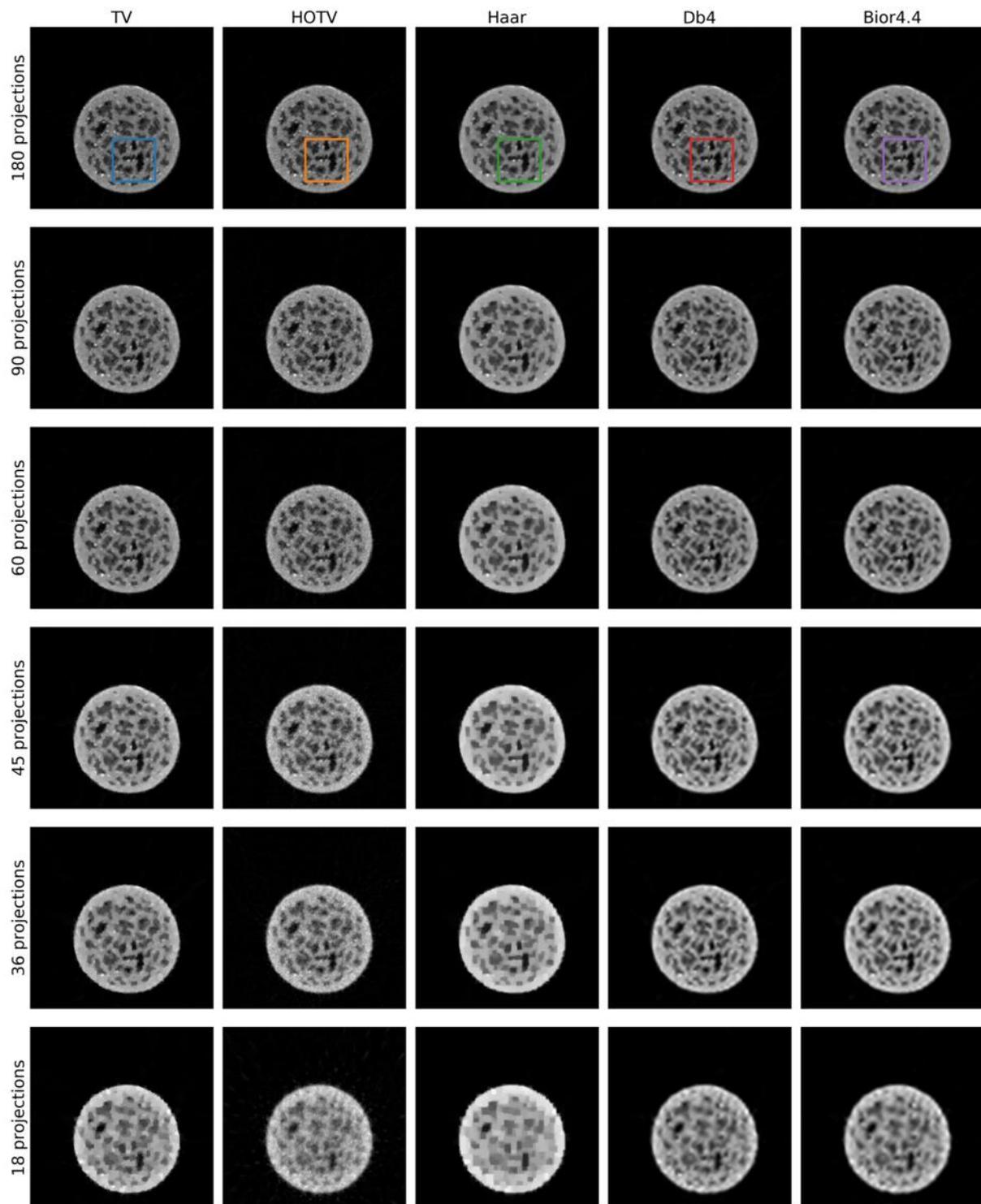


Figure 4-12 : Reconstruction d'une même coupe pour différents termes de parcimonie (de gauche à droite), TV, HOTV d'ordre 3, les ondelettes de Haar, Db4 et Bior4.4 pour un nombre décroissant de projections de 180 à 18 (de haut en bas).

Pour donner un critère de comparaison numérique entre les différentes reconstructions, les mêmes métriques de qualité d'images que pour les images simulées (nRMSE et SSIM) ont été calculées sur une zone choisie à l'intérieur de la pointe (cette zone est encadrée en couleur

sur les reconstructions avec 180 projections de la figure 4-12) en utilisant comme référence pour chaque terme de parcimonie la reconstruction avec 180 projections. Ces métriques et la zone sur laquelle cette dernière est calculée sont présentées en figure 4-13.

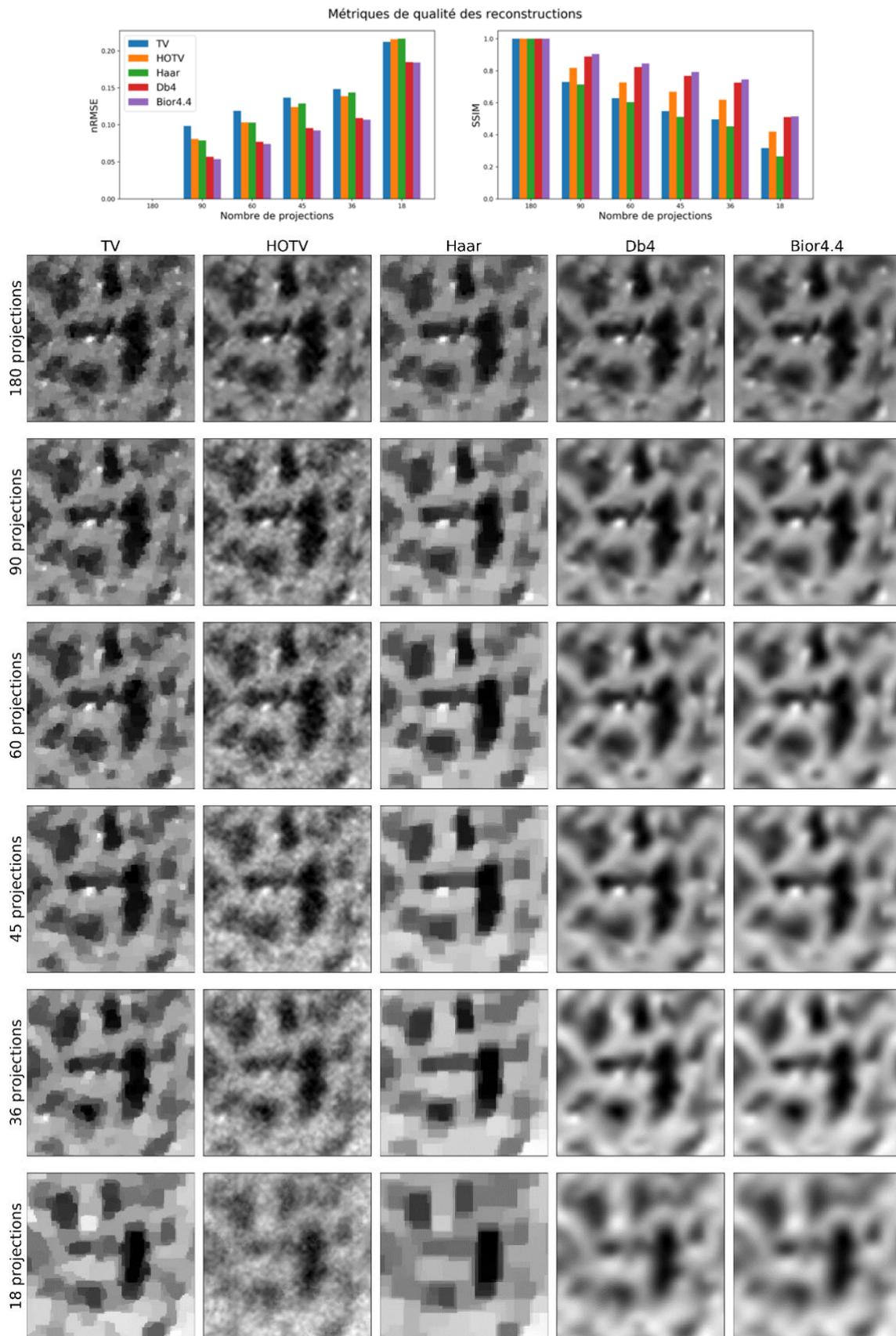


Figure 4-13 : Reconstruction de la zone encadrée dans les reconstructions de la pointe avec un nombre décroissant de projections et critères de comparaison numérique entre les reconstructions avec 180 projections et les autres.

On voit sur cette figure 4-13 que les résultats numériques donnent un avantage aux méthodes utilisant des ondelettes quand peu de projections sont utilisées. On peut voir une moindre augmentation de la nRMSE pour les ondelettes Db4 et Bior4.4, ainsi qu'une moindre diminution du SSIM. On remarque ici aussi que les ondelettes de Haar et TV ont des résultats numériques proches. Les reconstructions avec TV ou les ondelettes de Haar qui correspondent à l'hypothèse d'une image constante par morceaux ont toutes les deux un aspect très lisse. Le choix du terme de parcimonie et du paramètre de régularisation est donc bien une étape critique dans le cadre du CS.

De plus, sur cette partie zoomée, on remarque l'apparition d'artefacts dus au terme de parcimonie utilisé, en particulier pour un nombre de projections proche de ceux accessibles en tomographie électronique analytique, c'est-à-dire pour un pas angulaire entre  $5^\circ$  et  $10^\circ$  : les reconstructions utilisant des ondelettes Db4 et Bior4.4 ont un aspect flouté, alors que les ondelettes de Haar présentent des blocs, la reconstruction utilisant TV est très lissée et celle utilisant HOTV présente de petites oscillations locales.

En plus des métriques de qualité d'image, la porosité de la pointe sur la tranche reconstruite a été calculée pour chaque reconstruction. Ceci a été fait après segmentation automatique de celle-ci avec la méthode d'Otsu. Le pourcentage d'erreur absolue sur ces mesures, en les comparant aux images de référence (les reconstructions avec toutes les projections) et en fonction du pas angulaire utilisé, est présenté en figure 4-14.

On observe qu'en dessous de  $3^\circ$  d'incrément le pourcentage d'erreur est inférieur à 2% pour toutes les méthodes. Cependant, pour des incréments supérieurs à  $3^\circ$ , soit avec moins de 60 projections, les ondelettes biorthogonales ont un taux d'erreur inférieur. Ces résultats suggèrent qu'en plus de l'algorithme de reconstruction, les conditions d'acquisition doivent aussi être choisies avec attention. En effet, la taille des clusters est ici proche de la limite de résolution classique en tomographie STEM-HAADF, et un nombre important de projections est donc nécessaire pour étudier leur distribution dans la structure de silicium poreux.

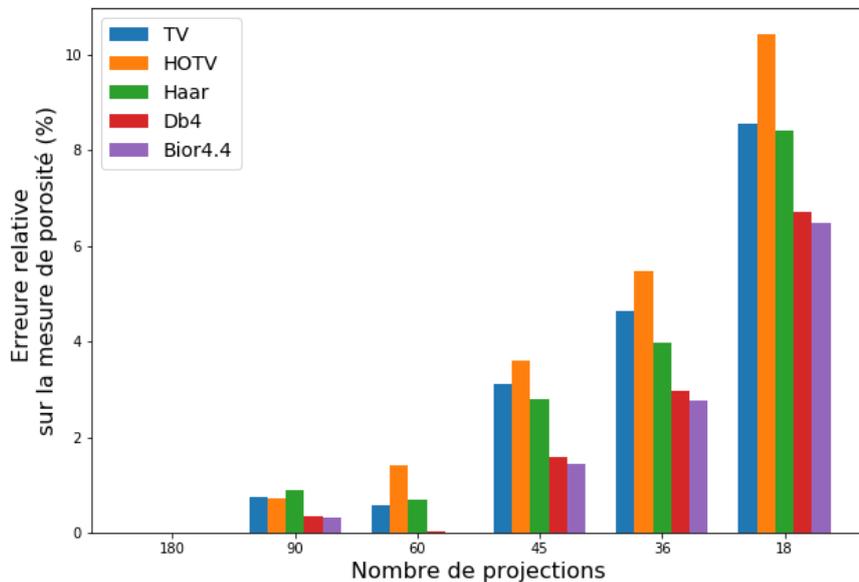


Figure 4-14 : Pourcentage d'erreur absolue entre la porosité estimée entre les images reconstruites avec 180 projections et les reconstructions sous échantillonnées.

Dans ce chapitre, nous avons introduit les bases de CS ainsi que la toolbox développée dans le cadre de cette thèse. Nous avons comparé les approches de régularisation basées sur TV à celles imposant une parcimonie dans la base des ondelettes. Nous avons montré l'intérêt de ces méthodes sur des images simulées et sur des images de tomographie électronique STEM-HAADF. Dans le chapitre suivant, nous allons voir ce que ces méthodes permettent lorsqu'elles sont appliquées en tomographie électronique analytique STEM-EDX et STEM-EELS combinées avec les méthodes de traitement que nous avons présentées dans le chapitre 2.

# APPLICATIONS DES METHODES PROPOSEES POUR LA TOMOGRAPHIE ELECTRONIQUE A DIFFERENTS ECHANTILLONS DU DOMAINE DE LA MICROELECTRONIQUE

---

Avec la diminution de la taille et l'augmentation de la complexité des matériaux utilisés, l'industrie de la microélectronique a de plus en plus besoin de méthodes de caractérisation 3D et chimique à l'échelle nanométrique. Nous présentons donc dans ce chapitre deux études applicatives de la tomographie électronique analytique utilisant les méthodes que nous avons développées et présentées dans les chapitres précédents.

Nous présentons au chapitre 5 des résultats obtenus sur des structures de Silicium dopées, pouvant permettre de développer des dispositifs comme des transistors à effet de champ (Fin Field Effect Transistor (finFET) en anglais). Il s'agit de l'étude de deux pointes provenant de la même plaque, la première observée en tomographie STEM-EDX et la seconde en STEM-EELS.

Au chapitre 6, nous présentons une étude portant sur un matériau à changement de phase de type chalcogénure, de type GeSbTe, pouvant être utilisés pour des dispositifs de mémoires changement de phase (PCM : Phase Change Memory). Une série de pointes de ce matériau recuit à différentes températures ont été analysées en STEM-EELS/EDX.

# Chapitre 5 : Combinaison et comparaison entre tomographies EELS-EDX-HAADF sur des nanostructures de Silicium dopées en arsenic.

## 5.1. Présentation des échantillons étudiés et des conditions d'acquisition

Les échantillons étudiés sont constitués de structures linéaires de Silicium dopées à l'Arsenic. Ces structures ont été fabriquées à partir de plaque de Silicium de 300 mm de diamètre de type SOI (*Silicon-On-Insulator*) avec une épaisseur de silicium et d'oxyde enterré de 14 nm et 25 nm, respectivement. Une épaisseur de 60 nm de Silicium a été déposée par épitaxie. Puis cette dernière a été structurée par lithographie à faisceau d'électrons et gravure à sec pour obtenir des structures linéaires de Silicium de 45 nm de largeur. Les échantillons préparés ont ensuite été dopés par implantation ionique par immersion dans un plasma en utilisant un gaz d'AsH<sub>3</sub> puis encapsulés dans une couche d'oxyde de silicium.

Ces structures sont issues d'un échantillon de test connu, mais elles sont proches de structures pouvant, par exemple, s'inscrire dans le processus de fabrication de nouveaux transistors de type FinFET.

Deux échantillons préparés en pointe sont étudiés dans cette section. Les deux ont été préparés par FIB et montés sur un porte-échantillon Fischione On-Axis pour l'acquisition des séries d'images pour la reconstruction tomographique.

La première pointe a été observée en STEM-HAADF et en STEM-EDX sur un FEI Titan Themis à 200 keV, corrigé en sonde et équipé du système EDX Super-X et d'un filtre en énergie Gatan Quantum.

Les images HAADF ont été acquises avec un pas angulaire de 5° couvrant l'intervalle de -90° à 90° pour un total de 37 images de taille 2048 par 2048 pixels. Le temps d'acquisition d'une image est de 15 secondes et la taille du pixel est de 0,26 nm.

Pour les acquisitions EDX, au total 21 projections ont été acquises avec un pas angulaire entre 5° et 10° en utilisant le logiciel Esprit de Brucker, qui permet d'additionner plusieurs passages successifs pour former une seule image spectrale (acquisition *multi-frame*), pour un temps d'acquisition total de 10 minutes par image et une taille de 193 par 163 pixels et la taille d'un pixel de 1 nm.

La seconde pointe a été observée en STEM-HAADF et en STEM-EELS sur un FEI Titan Ultimate à 200 keV double-corrigé et équipé d'un filtre en énergie Gatan Quantum et d'un monochromateur.

Au total deux fois 23 images spectrales ont été acquises couvrant l'intervalle de -90° à 90°, avec une taille de 60 par 90 pixels d'une taille de 2,1 nm. Les acquisitions des spectres ont été faites en *dual-EELS* avec dans le domaine des pertes en énergie une plage de 300 eV à 1324 eV et une autre de 1100 eV à 2124 eV avec une dispersion de 0,5 eV par canal et un temps d'acquisition de 0.025 seconde par pixel pour la première et 0,05 seconde par pixel pour la deuxième.

Pour les images HAADF, les 23 images de taille 2048 par 1024 pixels pour une taille de pixel 0,42 nm avec un temps d'acquisition de 10 secondes par image.

Le tableau 2 récapitule les différentes conditions d'acquisition utilisées pour chacune de ces pointes.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des différentes conditions d'acquisition utilisées sur les deux pointes observées dans cette section.

	Titan Themis		Titan Ultimate		
Tension d'accélération	200kV		200 kV		
Courant de sonde	120 pA		200 pA		
Angle de convergence	12 mrad		12 mrad		
Longueur de caméra	110 mm		190 mm		
Intervalle de rotation	-90° à +90°		-90° à +90°		
	STEM-HAADF	STEM-EDX	STEM-HAADF	STEM-EELS	
				(300 eV-1324 eV)	(1100 eV-2124 eV)
Pas angulaire	5°	5°-10°	5°-10°	5°-10°	
Taille de l'image	2048*2048	193*163	2048*1024	90*60	
Taille du pixel	0.26 nm	1 nm	0.42 nm	2,1 nm	
Temps d'acquisition par pixel	3 µs	80 µs	5 µs	0.025 s	0.05 s
Type d'acquisition	Image unique	Cumulatif (~258 images)	Image unique	Image unique	
Temps d'acquisition par image	15 s	2.5 s	10 s	2 min 15	4 min 30
Temps total par projection	15 s	10 min	10 s	6 min 31 (d'après le logiciel d'acquisition).	

Nous allons dans la suite de cette de section présenter les résultats obtenus sur chacune de ces pointes.

## 5.2. Tomographie électronique en STEM-HAADF

Nous présentons ici des résultats obtenus sur la première pointe, celle observée en STEM-HAADF et en STEM-EDX. Trois images STEM-HAADF de celle-ci à différents angles d'acquisition sont présentées en figure 5-1. On voit sur ces images à la fois la structure de silicium, et les clusters d'arsenic formé à sa base.

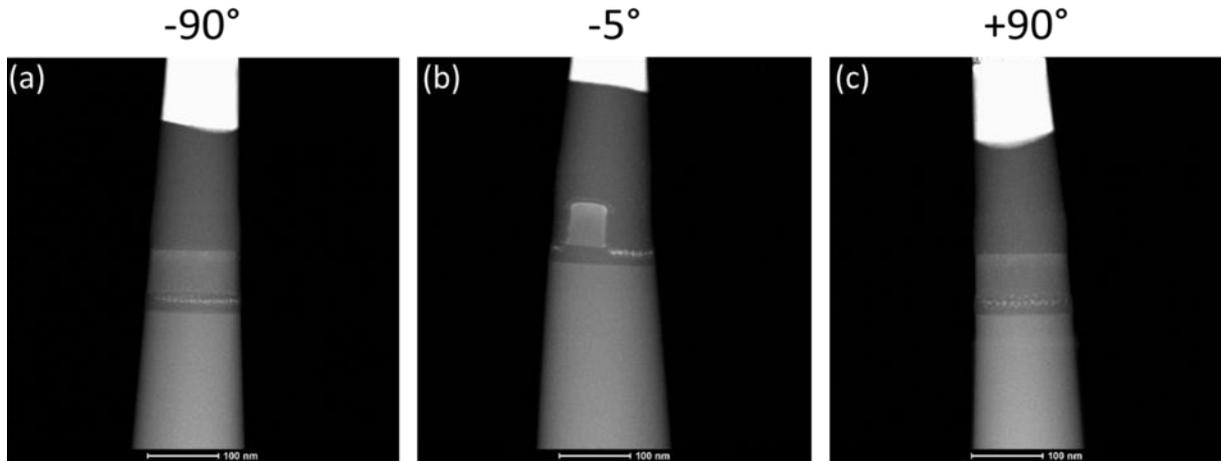


Figure 5-1 : Images HAADF de la pointe observée en STEM-EDX avec un angle de rotation de (a) -90°, (b) -5° et (c) 90°.

Avant reconstruction, les images ont été alignées à l'aide du logiciel dédié GUIDAR [15] puis la pointe a été reconstruite en utilisant TV dans son implémentation proposée ici [103], pour éviter les artefacts dus à un nombre réduit de projections et faciliter les étapes de segmentation post-reconstruction pour obtenir différentes informations morphologiques.

Un rendu 3D de la reconstruction de la pointe est proposé en figure 5-2.

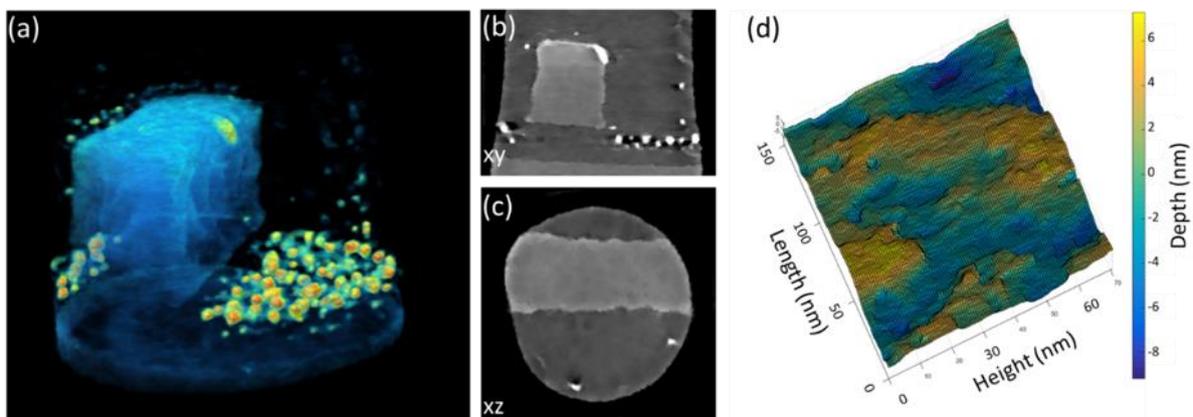


Figure 5-2 : (a) Rendu 3D de la reconstruction tomographique avec la méthode de minimisation des variations totales observée en HAADF (b) Coupe dans un plan parallèle à l'axe de rotation (c) Coupe dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation (d) Rendu la surface du flanc de la structure de silicium une fois segmenté, il s'agit du flanc visible dans le rendu présenté en (a) à gauche sur la coupe (b) et en bas sur la coupe (c).

Sur ce dernier on voit bien les différents grains d'arsenic qui se sont formés lors du dopage, ainsi qu'une partie de l'implantation d'arsenic dans la structure de haut en bas. Ce rendu est accompagné d'une coupe transversale (c) et d'une coupe longitudinale (b) dans cette reconstruction, ainsi que d'un rendu de la surface d'un des flancs de la structure de silicium convenablement segmenté pour pouvoir en mesurer la rugosité.

Plusieurs informations morphologiques ont pu être mesurées une fois le volume de la pointe reconstruit. Par segmentations successives de la reconstruction 3D, il est possible de séparer la structure de Silicium du reste de la pointe ainsi que les différents grains d'arsenic formés à la base de la structure. Nous avons alors pu extraire la surface de ses flancs et en calculer différents descripteurs de rugosité, par exemple sa racine quadratique moyenne (ou *Root Mean Square* (RMS) en anglais) trouvée de l'ordre de 3 nm. Ainsi que d'extraire le volume moyen des clusters d'arsenic, qui est mesuré à 15 nm<sup>3</sup>.

Cet exemple est une bonne illustration de l'intérêt de la tomographie électronique par rapport à d'autres techniques de nano-caractérisations. Les données caractéristiques qui sont extraites sur ce type d'échantillons ne sont pas aussi aisément accessibles simultanément et avec cette précision avec d'autres méthodes puisque seule une approche résolue spatialement et en 3D permet d'accéder à des informations morphologiques de ce type.

## **5.3. Tomographie analytique en STEM-EDX**

Comme indiqué plus haut, les données EDX ont été acquises par sommation de plusieurs images spectrales successives avec un très faible temps d'acquisition pour chaque passage. Ceci permet de mieux répartir la dose électronique sur l'ensemble de l'échantillon et éviter d'endommager l'échantillon en laissant le faisceau trop longtemps au même endroit. Pour l'analyse de ces images, nous avons utilisé des approches de traitement automatique qui ont été évoquées au chapitre 2.

Nous allons tout d'abord voir les informations que ces différents traitements permettent d'extraire à partir de ces acquisitions. Dans un second temps, nous présenterons ce que permettent d'obtenir les techniques de reconstruction développées au chapitre précédent. En effet étant considéré le faible nombre de projections acquises et le bruit élevé qui caractérise les acquisitions EDX, les méthodes classiques de reconstruction tomographique sont ici insuffisantes.

### **5.3.1. Traitements spectraux**

En plus de notre connaissance a priori sur la composition de l'échantillon observé, nous avons tout d'abord utilisé la PCA pour estimer le nombre de composantes présentes d'un point de vue statistique dans les données.

L'observation d'échantillon en forme de pointe implique l'acquisition de signal dans le vide autour de celle-ci. Ce signal contient d'un point de vu statistique bien plus de bruit que le reste de l'image. Pour éviter de surestimer ce bruit un masque séparant la zone d'intérêt du vide est appliqué avant les traitements statistiques.

Les *Scree-Plot* obtenus avant et après l'application d'un masque autour de la pointe sont présentés en figure 5-3.

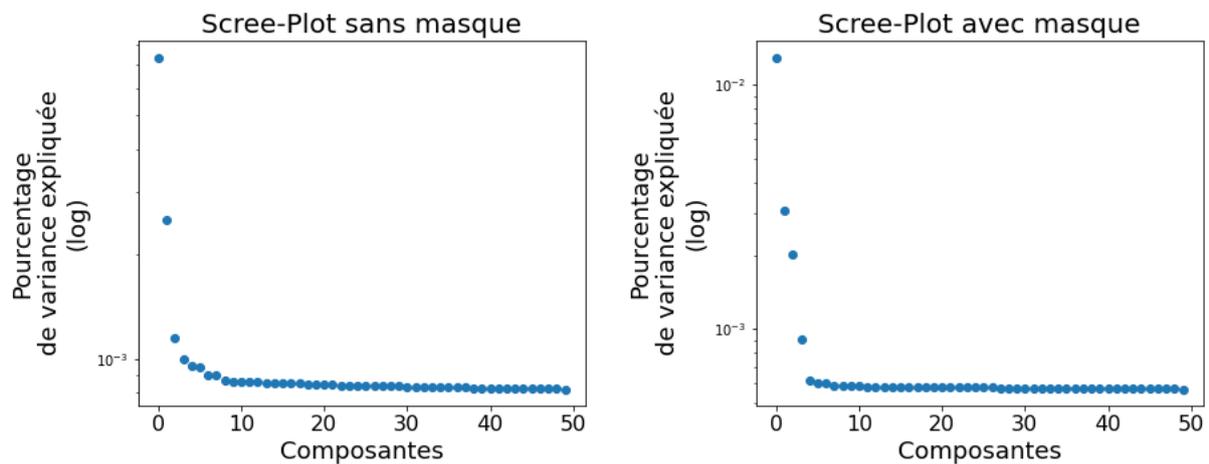


Figure 5-3 : *Scree-plot* extraits des données EDX sans masquer le vide autour de la pointe (à gauche) et en masquant le vide autour de la pointe (à droite).

Le point d'inflexion sur les données restreintes à la pointe est plus marqué, ce qui est signe d'une moindre importance du bruit dans les données et donc de l'efficacité du masque. L'utilisation du point d'inflexion sur les données avec un masque permet d'estimer le nombre de composantes principales à 4, ce qui est en concordance avec ce que l'on sait à priori de l'échantillon, à savoir qu'il est composé d'une phase de Silicium correspondant au substrat et à la structure du finFET, d'oxyde de silicium pour l'encapsulation, d'arsenic comme dopant, et d'une autre composante provenant du pic à 0 keV du détecteur EDX.

Comme nous l'avons proposé au chapitre 2, pour séparer ces 4 composantes, nous avons eu recours à la factorisation en matrices non-négatives. Les résultats de cette décomposition par NMF sont présentés en figure 5-4. On arrive par cette méthode, à séparer les 4 composantes suivantes :

- une composante de silicium correspondant à la structure et au substrat.
- une composante d'oxyde correspondant à l'encapsulation.
- une composante d'arsenic correspondant au dopage et aux clusters.
- une composante correspondant au pic à zéro caractéristique des détecteurs.

Ces dernières correspondent bien aux composantes attendus, compte tenu de la connaissance que nous avons de la composition de l'échantillon.

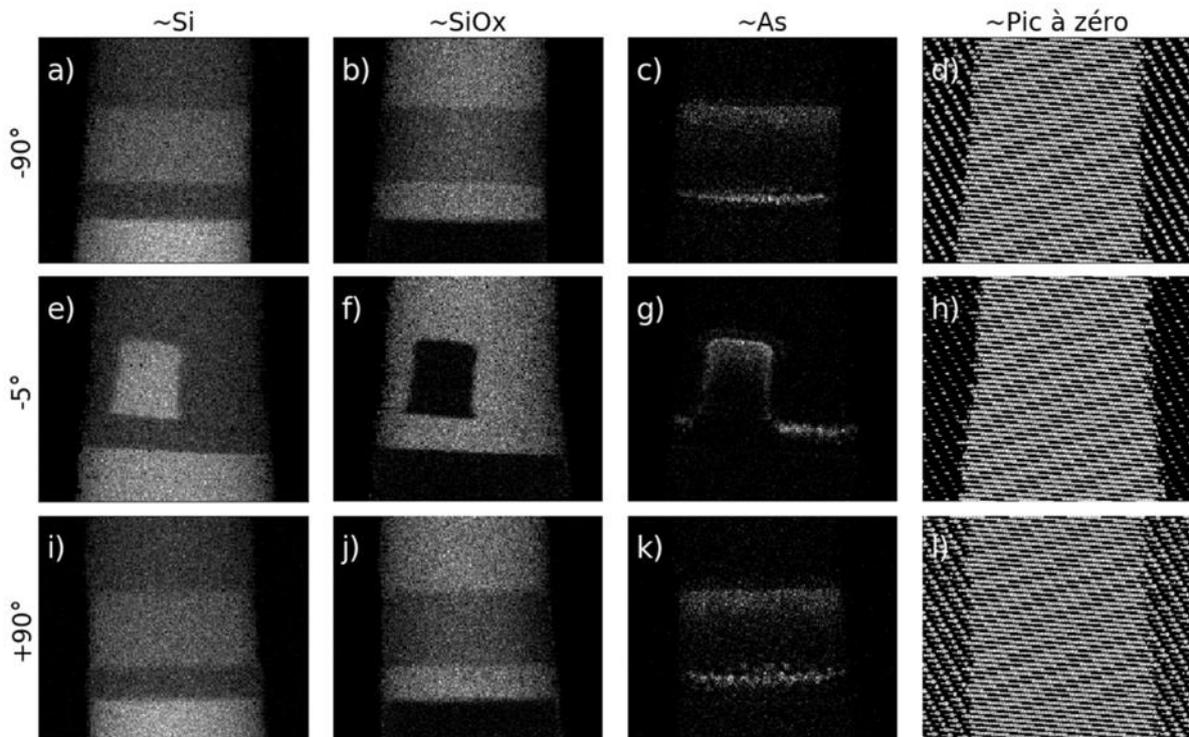
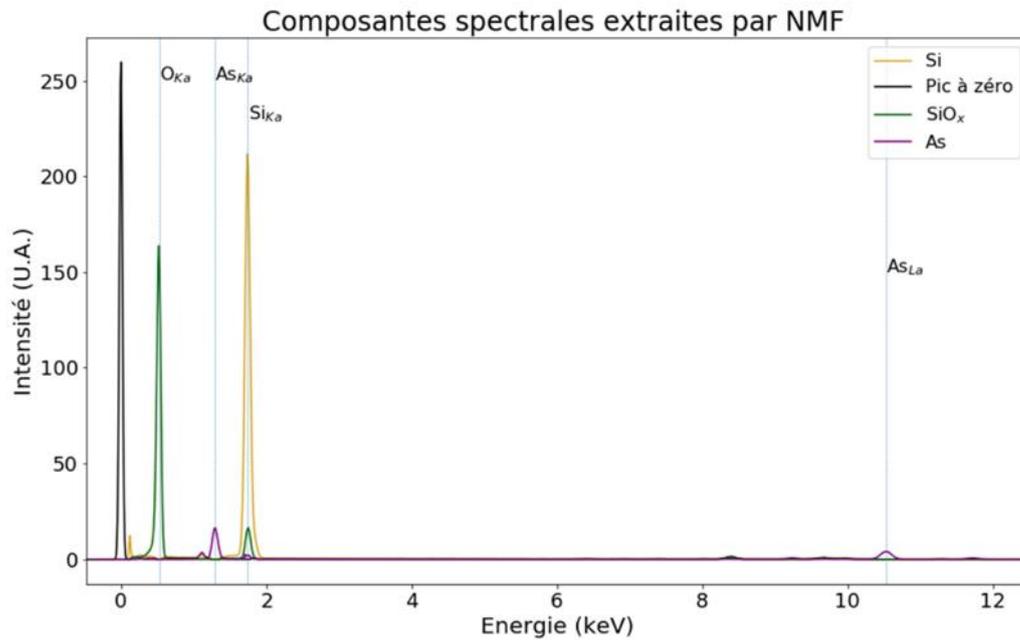


Figure 5-4 : Composantes extraites par NMF des données EDX, présentant une composante que l'on peut associer au Silicium dans la projection (a) à  $-90^\circ$  (e) à  $-5^\circ$  et (i)  $+90^\circ$ , une composante à un oxyde de silicium aux mêmes angles (b-f-j), une composante à l'arsenic (c-g-k), et une composante associée au pic à zéro caractéristique des détecteurs EDX (d-h-l).

Il est alors possible d'obtenir certaines informations difficilement accessibles sur les images HAADF comme la profondeur de diffusion de l'arsenic au sein de la structure, et en particulier de voir que cette implantation se fait bien sur toute la hauteur le long des bords de la structure (ce qui se voit en particulier sur la projection avec un angle de  $-5^\circ$ )

Pour pouvoir utiliser ces composantes pour des reconstructions tomographiques, il est nécessaire que les images respectent la condition de projection, c'est-à-dire que l'image obtenue corresponde à la projection d'une propriété physique à travers l'échantillon, ce qui est le cas aux effets d'absorption des rayons X près. Pour nous assurer que les composantes spatiales extraites par NMF respectent bien cette condition, nous présentons en figure 5-5 la somme des intensités dans chaque projection en fonction de l'angle d'acquisition.

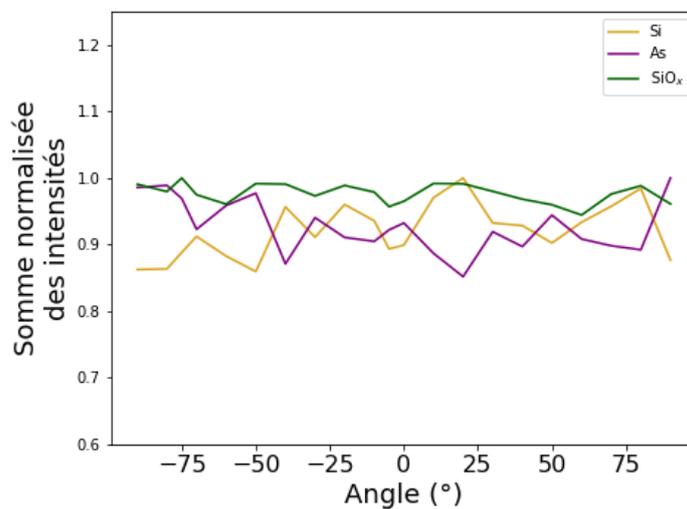


Figure 5-5 : Somme des intensités normalisées dans chaque composante extraite par NMF sur la pointe observée en STEM-EDX en fonction de l'angle d'acquisition.

Pour pouvoir comparer les différentes composantes extraites, l'intensité totale pour chaque projection est normalisée par la projection ayant la plus grande intensité. On voit ainsi que l'intensité est approximativement la même dans chaque projection, et donc que les composantes extraites respectent bien la condition de projection. Ceci est aussi dû au fait que la préparation en pointe des échantillons permet d'éviter les effets d'absorption et d'ombrages qui peuvent survenir avec des échantillons en lame.

### **5.3.2. Reconstructions tomographiques et choix du terme de parcimonie.**

Avant reconstruction, chaque composante a été réalignée en utilisant les images HAADF de même taille acquises en même temps que les images spectrales. Les images HAADF contiennent plus de détails et un meilleur rapport signal-sur-bruit que les différentes composantes, ce qui rend plus aisé le recalage. Comme il a été présenté plus haut, nous ne disposons que de 23 projections pour les reconstructions tomographiques, ce qui est déjà un faible nombre de projections. En considérant en plus le bruit caractéristique des acquisitions EDX, il est alors nécessaire d'utiliser les méthodes de reconstruction issues d'acquisition parcimonieuse présentées au chapitre 4.

Pour utiliser ces méthodes de reconstruction, il faut choisir un terme de parcimonie adapté à ce que l'on souhaite reconstruire, et fixer le paramètre de régularisation convenablement. Une méthode pour estimer ce terme de régularisation est celle de la L-curve, et comme nous ne disposons ici pas de l'objet à reconstruire pour donner un critère numérique, le choix du paramètre de régularisation est alors un choix visuel.

Nous proposons en figure 5-6 des reconstructions de la coupe longitudinale centrale (parallèle à l'axe de rotation) pour différents termes de parcimonie (TV, HOTV d'ordre 3, les ondelettes de Haar, celles de Daubechies à 4 moments nuls, et les biorthogonales à 4 moments nuls) et les différentes phases extraites précédemment par la NMF correspondant au silicium, à l'oxyde et à l'arsenic.

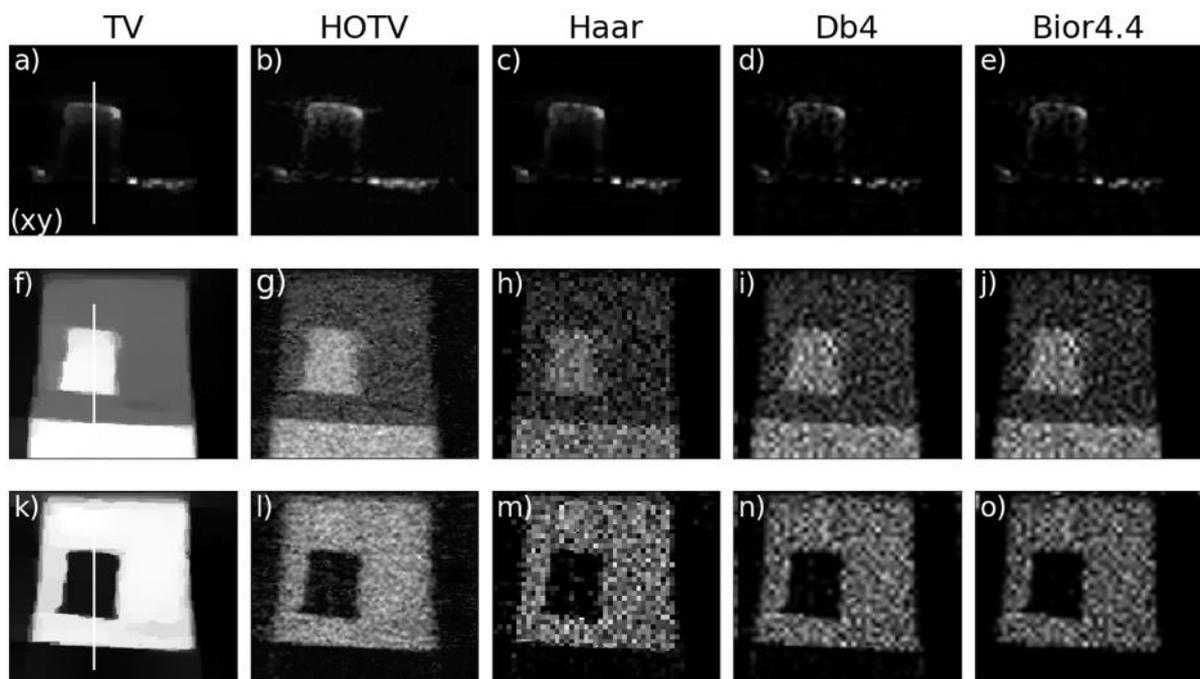


Figure 5-6 : Coupes longitudinales sur les différentes composantes extraites par NMF d'arsenic (a-e) de silicium (f-j) et d'oxyde (k-o) à travers le volume reconstruit pour différents termes de parcimonies : (a,f,k) TV, (b,g,l) HOTV, ondelettes de (c,h,m) Haar. (d,i,n) Db4, (e,j,o) Bior 4.4 Le trait blanc dans les images (a,f,k) donne l'emplacement des profils proposés en figure 5-7.

Pour choisir correctement ce terme de parcimonie, il est nécessaire d'avoir une certaine connaissance préalable de l'échantillon observé et de ce qu'implique chaque terme afin d'interpréter correctement les informations qui peuvent être obtenues à partir des différentes reconstructions. On voit par exemple que le fort niveau de bruit dans les composantes de silicium et d'oxyde causent des difficultés pour l'utilisation des ondelettes comme terme de régularisation. En effet, elles amplifient des variations d'intensité dues au bruit dans les projections plutôt qu'à de réelles variations d'intensité dans la composition de la pointe.

On voit sur cette coupe que différents types de structures sont présentes dans l'échantillon : les grains d'arsenic à la base de la structure et la diffusion de ce même arsenic au sein de ladite structure. Si les techniques supposant des objets constants par morceaux (comme TV ou les ondelettes de Haar) peuvent aider à mieux séparer ces grains, elles peuvent introduire d'autres artefacts comme l'aspect « en marche d'escalier » lorsqu'elles sont employées pour l'étude de structures qui varie au moins linéairement. Ceci peut être observé sur les profils tracés à travers la structure qui sont proposés en figure 5-7.

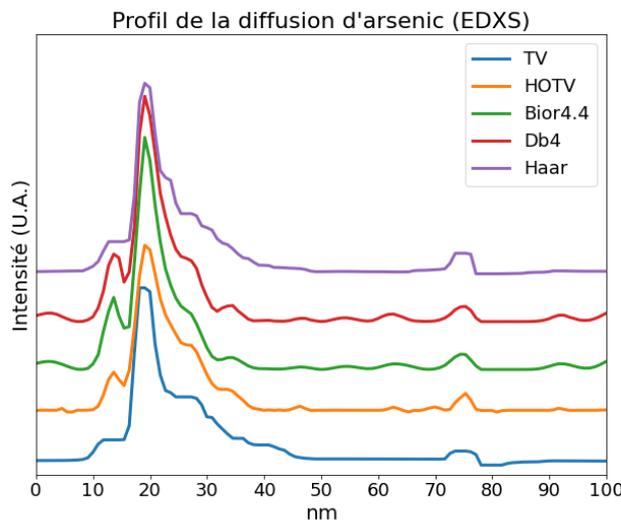


Figure 5-7 : Profils tracés à travers les volumes de la composante d'arsenic extraite par NMF du jeu de données STEM-EDX pour différents termes de parcimonie.

On peut aussi extraire de ces profils que la profondeur d'implantation de l'arsenic à travers la structure est estimée entre 20 à 30 nm selon les techniques de reconstruction.

Pour comparer les différentes techniques analytiques entre elles, nous présentons dans la partie suivante des résultats similaires obtenus avec des données STEM-EELS sur le même type d'échantillon.

## 5.4. Tomographie analytique STEM-EELS

Comme nous l'avons évoqué plus haut dans la présentation des échantillons et des conditions d'acquisition, une seconde pointe du même type a été préparée et observée en tomographie STEM-EELS. Pour pouvoir observer simultanément les seuils K de l'Oxygène (seuil à 532 eV), K du Silicium (seuil à 1839 eV) et L<sub>2,3</sub> de l'Arsenic (seuil à 1323 eV), deux fenêtres en

énergie ont été acquises entre 300 eV et 1324 eV puis entre 1100 et 2124 eV avec une dispersion de 0,5 eV/canal. Nous n'avons pour cette partie utilisée que la partie acquise entre 1100 eV et 2124 eV.

Cependant, il faut ici mentionner une instabilité dans l'intensité du faisceau survenue lors de l'acquisition. Cette dernière n'est pas restée constante pendant toute la durée de l'acquisition des différentes projections, ce qui fait que certaines projections HAADF ont plus d'intensité que d'autres, et donc l'ensemble des données ne respectent pas la condition de projection. Nous montrons en figure 5-8 la somme de l'intensité des images STEM-HAADF et celle des spectres EELS acquis entre 1100 eV et 2124 eV.

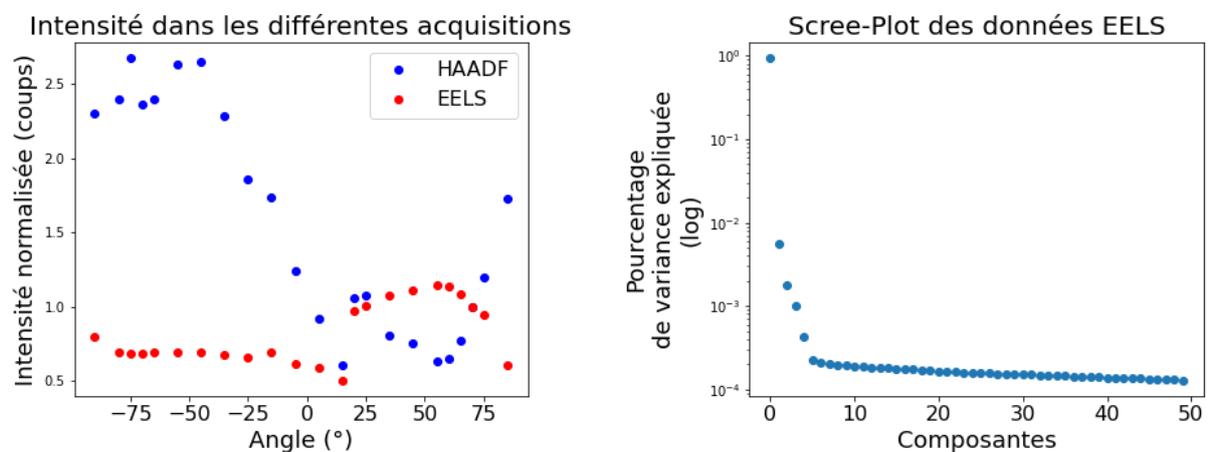


Figure 5-8 : (à gauche) Intensité sommées dans chaque acquisition HAADF et EELS en fonction de l'angle d'acquisition normalisée par la projection dans laquelle la structure est vue de face. (à droite) Scree-plot extrait par PCA sur les données STEM- EELS.

On y voit une variation importante de l'intensité au fur et à mesure des différentes acquisitions, même si cette variation semble moins affecter les données EELS. Pour ces dernières, l'instabilité cause un bruit plus important dans certaines images spectrales. Cependant ces effets ne semblent pas être à l'origine de changements statistiques marqués. En effet l'utilisation du Scree-Plot de la PCA appliquée sur l'intégralité du jeu de données (figure 5-8) ne présente pas un nombre de composantes bien plus élevé que ce qui est attendu au vu de la connaissance préalable sur l'échantillon (5 composantes dans le Scree-Plot contre 4 attendues), ni un coude moins marqué comme signe de bruit bien plus important comme c'était le cas pour les données EDX présentées précédemment.

### 5.4.1. Traitements spectraux

Comme nous l'avons présenté au chapitre 2, nous avons utilisé la VCA sur les images STEM-EELS. Les résultats obtenus sont fournis en figure 5-9.

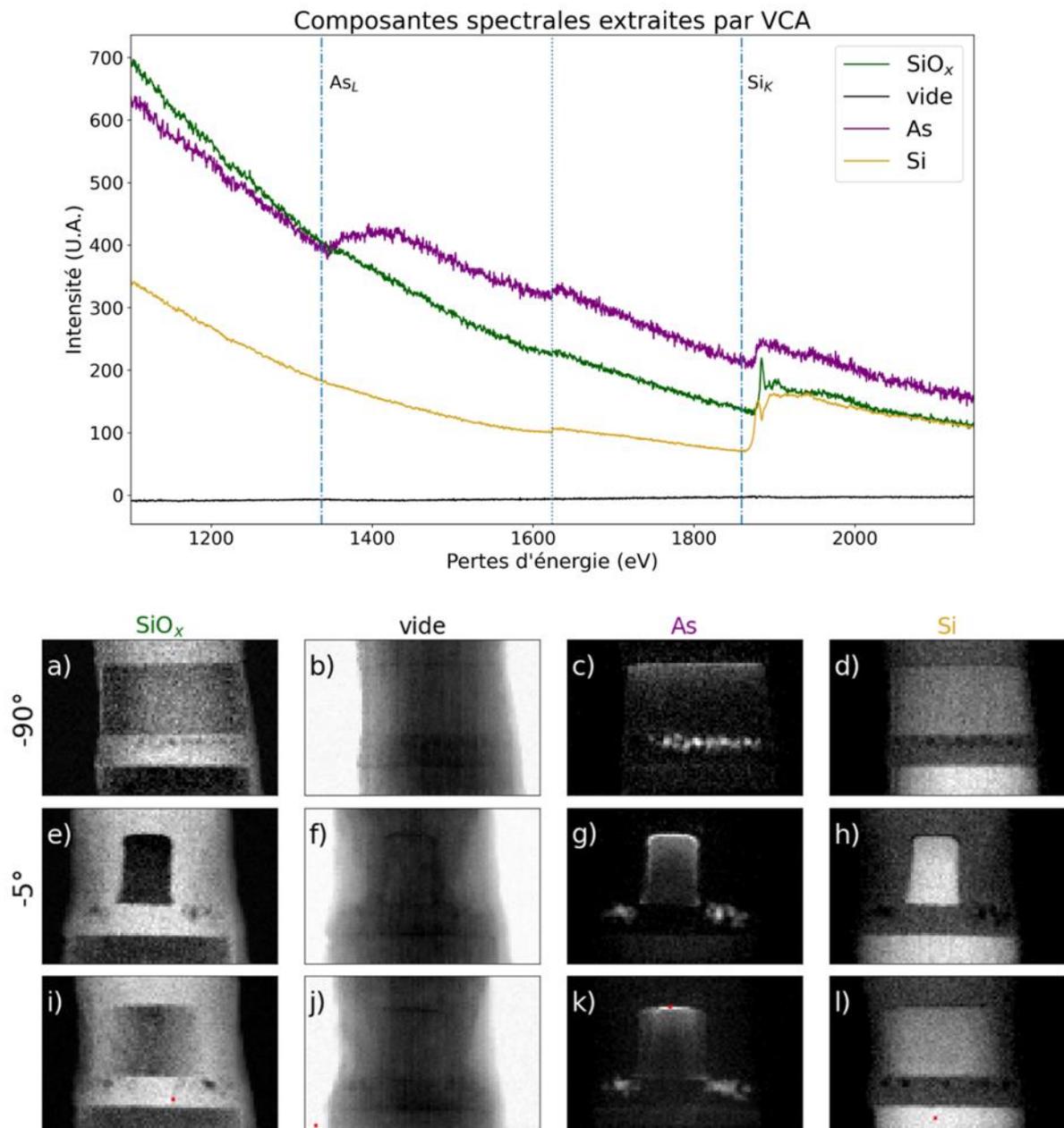


Figure 5-9 : Composantes spectrales extraites par VCA, et images d'abondances associées, à la composantes d'oxyde (a-e-i), à la composante de vide(b-f-j), à la composantes d'arsenic (c-g-k), et à celle de silicium(d-h-l) pour différents angles. Le point rouge dans les images (i-j-k-l) est l'emplacement du pixel pur estimé par la VCA pour chacune de ces composantes.

Pour déterminer le nombre de composantes à extraire, nous avons utilisé la connaissance a priori de notre échantillon, à savoir qu'il contient 4 composantes (la structure de Silicium, l'encapsulation d'oxyde, une composante d'Arsenic et le vide).

On observe dans cette figure que l'on arrive bien à séparer les 4 composantes précédemment évoquées. La VCA étant basée sur l'hypothèse de la présence de pixels purs, il est possible de vérifier si ces derniers correspondent à des endroits dans la pointe où l'on peut observer des « composantes pures ». Le point rouge sur les images de la dernière ligne de la figure 5-9 marquent l'emplacement du pixel qui a été estimé comme étant le « pixel pur » pour chaque composante spectrale. On remarque ainsi que la composante d'arsenic sortie par la VCA, correspond bien à un endroit où cet élément est présent tout le long de la pointe, même si le spectre présente une trace de silicium et qu'il ne s'agit donc pas d'un spectre d'arsenic pur. Ce qui est attendu puisqu'aucun pixel des acquisitions ne comprend que de l'arsenic.

Sur les spectres extraits par VCA, on observe la présence d'un artefact de mesure lié à la correction de gain sur la CCD lors de l'acquisition des spectres EELS. Ce dernier, qui ne doit pas être confondu avec la présence d'un élément chimique, est montré par une ligne pointillée sur la figure 5-9. Ce type d'artefacts a déjà été observé lors de la décomposition par PCA de spectres EELS [117]. On voit aussi sur ce traitement, que la séparation entre le silicium oxydé et le Silicium pur est faite par la différence de structure fine du seuil du Silicium entre silicium pur et silicium oxydé. Cette différence de structure est connue et peut être retrouvée dans les spectres proposés dans la base de données EELS Atlas [51].

### **5.4.2. Reconstructions tomographiques et choix du terme de parcimonie**

Avant reconstruction, les images ont été alignées en utilisant les images de la composante d'arsenic pour déterminer la correction à appliquer pour aligner les autres composantes de la même façon. Si le niveau de bruit dans les projections des composantes extraites des données EELS est moins élevé que pour les données EDX, le nombre réduit de projections rend tout de même l'utilisation des méthodes régularisées particulièrement utile. Et comme vu précédemment avec les données EDX, il se pose toujours la question du choix du terme de parcimonie et du paramètre de régularisation.

Pour donner une idée de comment ces derniers ont été fixés pour la composante d'arsenic, une comparaison de différents termes de parcimonie et paramètres de régularisation est proposée en figure 5-10.

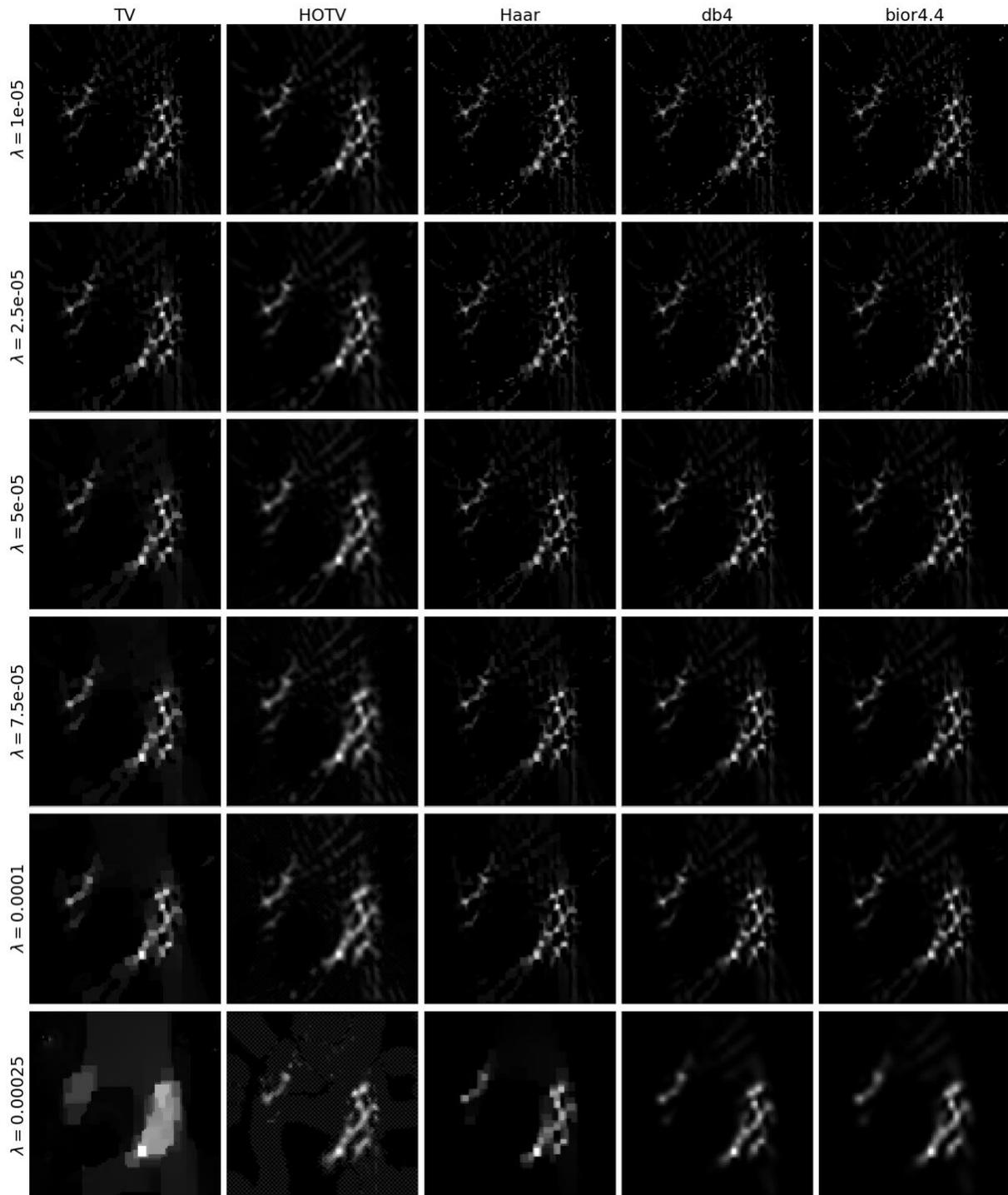


Figure 5-10 : Reconstruction d'une tranche des images extraites à partir de la composante d'arsenic extraite par VCA sur la pointe observée en STEM-EELS pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation.

Sur cette figure on voit que les méthodes régularisées permettent de séparer les différents grains d'arsenic, ainsi que l'importance du paramètre de régularisation à fixer pour que les reconstructions ne soient pas sous- ou sur-régularisées.

L'autre caractéristique morphologique que nous avons mesurée sur les données issues des observations EDX était la profondeur d'implantation de l'arsenic dans la structure. Cette mesure est aussi possible avec ces acquisitions EELS, malgré une taille de pixel inférieure. La figure 5-11 montre des coupes parallèles à l'axe de rotation de la pointe à travers la structure de silicium sur les reconstructions de la composante d'arsenic sur laquelle cette mesure a été faite.



Figure 5-11 : Coupes à travers le volume reconstruit à partir de la composante d'arsenic extraite par VCA sur les données EELS pour différents termes de parcimonie, le trait blanc sur la première coupe donne l'emplacement utilisé pour tracer les profils présentés en figure 5-12.

Comme pour les données EDX, les profils de l'intensité de l'arsenic à travers cette structure est présentée en figure 5-12. On retrouve une profondeur d'implantation d'environ 20 nm et les artefacts « en marche d'escalier » sur le profil obtenu avec TV.

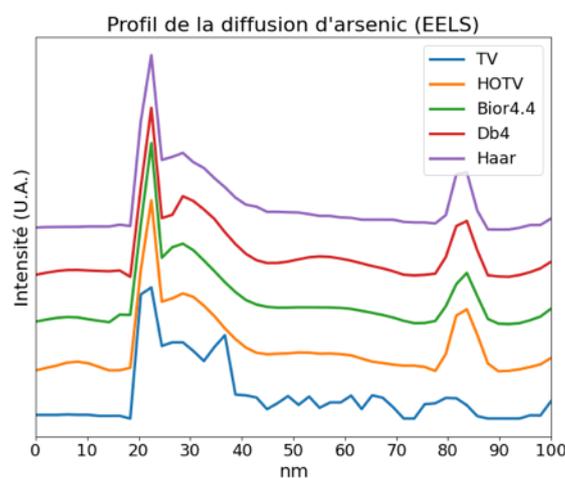


Figure 5-12 : Profils tracés à travers les volumes de la composante d'arsenic extraite par VCA du jeu de données STEM-EELS pour différents termes de parcimonie.

## 5.5. Discussion

Dans cette section, nous avons présenté deux séries d'acquisition en tomographie analytique, l'une en STEM-EDX et l'autre en STEM-EELS pour un même type d'échantillon. Cette approche permet ainsi de donner des points de comparaison entre la tomographie STEM-EDX et la tomographie STEM-EELS. Tout d'abord, les images STEM-EDX acquises ici sont de plus grande taille que pour les images STEM-EELS, ce qui pourrait en théorie permettre d'atteindre une meilleure résolution en EDX qu'en EELS. Cependant la présence d'un bruit plus important dans ce type d'acquisition limite très fortement la qualité possible pour les reconstructions. En contrepartie, l'acquisition multi-frame utilisée en EDX a induit moins d'endommagement qu'en EELS. Il aurait été plus pertinent, pour une meilleure comparaison entre les deux techniques, d'utiliser une acquisition multi-frame en mode simultané EELS/EDX.

Cette analyse nous a permis malgré tout de mettre en avant les enjeux expérimentaux pour les deux techniques spectroscopiques utilisables pour la tomographie électronique analytique. Par exemple, la durée importante d'acquisition pour obtenir une série tomographique peut entraîner une dérive de certains paramètres expérimentaux aux cours des acquisitions comme ce fut le cas ici pour les images STEM-EELS.

La différence morphologique entre les clusters d'arsenic et la diffusion dans la structure de silicium met en évidence l'importance du choix du terme de parcimonie pour les reconstructions tomographiques utilisant le *Compressed Sensing*. En effet l'utilisation d'un terme de parcimonie donné est basée sur une certaine hypothèse de régularité sur l'objet observé, et différentes hypothèses peuvent être nécessaires pour reconstruire différentes parties d'un objet donné. Ici, la partie composée de clusters est constante par morceaux, alors que ce n'est pas le cas de la diffusion.

Le tableau 3 récapitule les différentes mesures morphologiques obtenues par les différentes techniques sur ce type d'échantillon.

Dans ce dernier chapitre, nous présentons une autre étude menée en tomographie électronique analytique, sur des échantillons de composition chimique et de morphologie différentes.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différentes mesures morphologiques selon la technique de reconstruction.

	<b>STEM-HAADF</b>	<b>STEM-EDX</b>	<b>STEM-EELS</b>
<b>Rugosité des flancs</b>	~3 nm	/	/
<b>Volumes des précipités</b>	15 nm <sup>3</sup>	/	/
<b>Profondeur d'implantation</b>	/	20/30nm	~20 nm

## Chapitre 6 : Application à l'étude d'un matériau à changement de phase.

Dans cette seconde section, nous présentons des résultats obtenus sur un matériau à changement de phase de type GST.

Un matériau à changement de phase est un matériau possédant deux phases stables à température ambiante : une phase amorphe et une phase cristalline. Ces deux phases ont des propriétés électriques différentes, la phase amorphe étant plus résistive que la phase cristalline. Ceci rend ces matériaux particulièrement intéressants pour des applications industrielles de type mémoires non-volatiles, dites mémoires à changement de phase. Le principe de ces mémoires est d'associer l'état d'un volume donné de ce matériau GST, amorphe ou cristallin (c'est-à-dire résistant ou conducteur), avec les états 0 ou 1 d'une mémoire électronique [118].

Pour être utilisé dans des mémoires, il est nécessaire de combiner à la fois une grande différence de résistivité et une grande vitesse de transition entre les deux états, amorphe et cristallin, ce qui est le cas pour les matériaux de type GST. Il existe néanmoins plusieurs compositions chimiques possibles pour ce type de matériau, et chacune de ces compositions a différentes propriétés en termes de température de cristallisation [119], qui seront compatibles ou non avec une utilisation dans des dispositifs de type mémoire à changement de phase. Il a cependant été montré qu'une composition de GST enrichie en germanium et à laquelle est ajouté un dopage d'azote permet d'obtenir de plus hautes températures de cristallisation, ce qui rend ces compositions particulièrement intéressantes pour des applications mémoires pour des dispositifs embarqués [118].

Une des difficultés avec ce matériau est que ce dernier va, au cours du processus de fabrication des mémoires, être soumis à différentes températures, ce qui peut entraîner une séparation du matériau entre une phase riche en germanium et une phase de type GST plus pauvre en germanium. Cette séparation peut alors être à l'origine de dysfonctionnements pour les dispositifs finaux, dû à des modifications locales de la composition chimique et la

crystallinité de la couche de matériau à changement de phase. Celle-ci a d'ailleurs fait l'objet d'autres études, en microscopie électronique, mais seulement sur des lames [121]–[123].

Pour aider à la compréhension physique de cette séparation, la tomographie électronique en modes EELS et/ou EDX a été employée pour l'analyse chimique 3D d'un matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  enrichi en germanium, dopé en azote, et recuit à différentes températures. Pour cela nous avons utilisé les méthodes de traitement automatique des spectres et de reconstruction tomographique développées au cours des chapitres précédents.

## 6.1. Préparation des échantillons étudiés.

Nous avons étudié des couches minces de GST enrichi en Germanium et dopé en azote d'une épaisseur de 100 nm. Les couches minces sont déposées sur silicium et recouvertes d'un dépôt protecteur de SiN de 10 nm. Plusieurs échantillons ont ensuite été recuits à différentes températures : 380°C, 400°C et 450°C pour pouvoir observer la séparation progressive des deux phases dans la couche de GST.

De ces différents échantillons recuits, 4 pointes ont été préparées par FIB et montées sur un porte échantillon on-axis afin d'être observées en tomographie électronique analytique. Les observations ont été faites sur un FEI Titan Themis. Les conditions d'acquisition ont été choisies les plus semblables possible pour toutes les acquisitions pour pouvoir traiter les différents jeux de données des différentes pointes de la même façon, et tenter ainsi de se rapprocher d'un recuit in-situ. Ces conditions sont détaillées dans les tableaux 4 à 6. L'objectif sur ces analyses était d'acquérir une image STEM-HAADF tous les 5° et une image spectroscopique tous les 10° pour couvrir la totalité de la plage angulaire disponible avec le porte-objet utilisé, c'est-à-dire entre -90° et 90°. Nous avons donc acquis, pour chacune des quatre pointes, un total de 18 images spectroscopiques et 36 images STEM-HAADF

Les températures de recuit et modes d'acquisition pour chaque pointe sont les suivants :

- La pointe 1 est issue de l'échantillon recuit à 380°C et a été observée en STEM-HAADF et en STEM-EELS.
- La pointe 2 est issue de l'échantillon recuit à 400°C et a été observée de la même façon.
- La pointe 3 est elle aussi issue d'un échantillon recuit à 400°C mais a été observée en STEM-HAADF et en STEM-EDX.

- La pointe 4 est issue de l'échantillon recuit à 450°C et a été observée en STEM-HAADF et simultanément en STEM-EELS et STEM-EDX. Cependant le dépôt de protection ajouté au FIB lors de la préparation de la pointe a été fait avec du carbone et non par dépôt de TEOS (ortho-silicate de tétraéthyle) comme sur les autres pointes. C'est de cette observation qu'ont été tirés les exemples utilisés au chapitre 2.

La première et la dernière image acquise en STEM-HAADF pour chaque pointe sont présentées en figure 6-1. On observe ici, en particulier pour la pointe 1 et la pointe 2, une dégradation d'une partie de la pointe en cours d'acquisition, ainsi que l'apparition d'un dépôt de carbone autour de la pointe 3 au long des acquisitions. Les images STEM-HAADF montrent des différences dans la couche d'intérêt entre les différentes pointes. Cependant ces différences en termes de contraste sont trop limitées pour faire une interprétation précise de la séparation en 2 phases chimiques de la couche de GST, ce qui justifie bien l'utilisation de techniques analytiques comme l'EELS et de l'EDX.

Le protocole d'acquisition des différentes projections n'a pas pu être complètement suivi pour les 4 pointes présentées à cause de l'endommagement causé par le faisceau au cours des acquisitions pour les pointes 1 et 2 en particulier.

Pour la pointe 2, nous ne disposons que des images spectrales STEM-EELS acquises pour les angles de rotation compris entre  $-85^\circ$  et  $65^\circ$  et dont l'intensité a varié fortement en cours d'acquisition (dû à la fin de vie du canon à électron du TEM), mais il est tout de même possible d'extraire certaines informations de cette pointe.

Pour la pointe 4, une partie des données STEM-EDX acquises en simultanée n'est pas utilisable suite à un problème lié logiciel d'acquisition.

Ceci montre la difficulté qui peut être rencontrée pour l'acquisition des données expérimentales. Nous nous attachons donc dans la suite à tenir compte de la réalité expérimentale et à optimiser nos traitements en fonction des jeux de données.

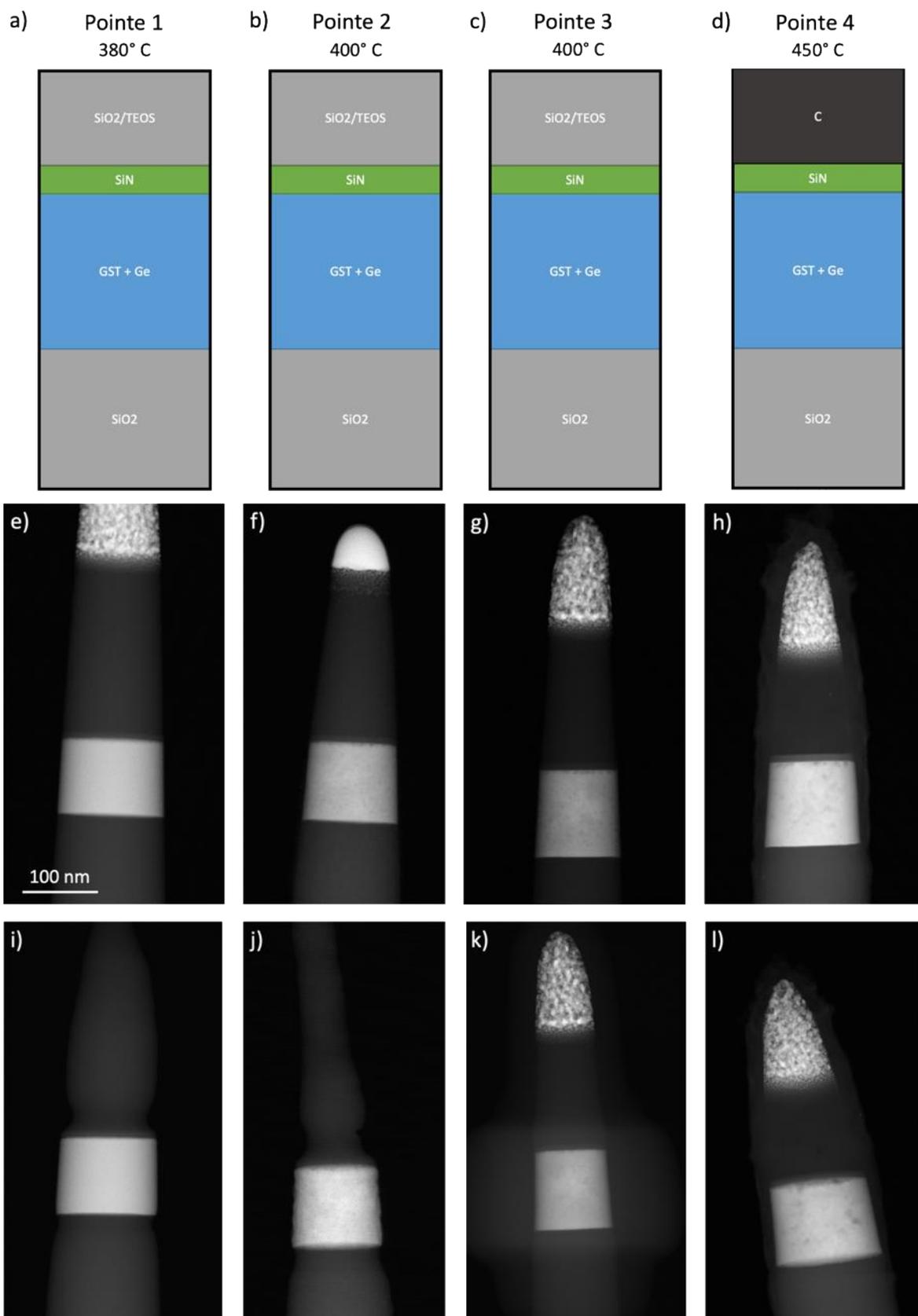


Figure 6-1 : (a-d) Représentation schématique des différentes pointes observées, (e-h) première image STEM-HAADF et (i-l) dernière image des acquisitions des différentes pointes observées dans ce chapitre.

*Tableau 4 : Tableau récapitulatif des conditions d'acquisitions STEM-HAADF pour les différentes pointes.*

	<b>Pointe 1</b>	<b>Pointe 2</b>	<b>Pointe 3</b>	<b>Pointe 4</b>
Température du recuit	380°C	400°C	400°C	450°C
Angles acquis	-85° : 5° : 90°	-85° : 5° : 65°	-85° : 5° : 90°	-90° : 5° : 90°
Tension d'accélération	200 keV	200 keV	200 keV	200 keV
Taille du pixel	0.53 nm	0.53 nm	0.53 nm	0.53 nm
Taille de l'image	1024*1024 pixels	1024*1024 pixels	1024*1024 pixels	1024*1024 pixels
Temps d'acquisition d'une image	16 s	16s	16 s	16 s

*Tableau 5 : Tableau récapitulatif des différentes conditions d'acquisitions utilisées pour les observations des pointes en tomographie STEM-EELS.*

	<b>Acquisitions STEM-EELS</b>		
	Pointe 1	Pointe 2	Pointe 4
Angles acquis	-85° : 10° : 85°	-85° : 10° : 65°	-90° : 10° : 90°
Température du recuit	380°C	400°C	450°C
Tension d'accélération	200 keV	200 keV	200 keV
Angle de convergence	18 mrad	18 mrad	18 mrad
Angle de collection	42 mrad	42 mrad	42 mrad
Taille	94x74	100x84	100x75
Taille du pixel	2,1 nm	2,1 nm	2,1 nm
Dispersion	1 eV/canal	1 eV/canal	1 eV/canal
Temps d'exposition	0.1 s/pixel	0.1 s/pixel	0.1 s/pixel
Temps d'acquisition d'une image	16 min 58 sec	18 min 38 sec	18 min 26 sec

*Tableau 6 : Tableau récapitulatif des différentes conditions d'acquisitions utilisées pour les observations des pointes en tomographie STEM-EDX.*

	<b>Acquisitions STEM-EDX</b>	
	Pointe 3	Pointe 4
Angles acquis	-85° : 10° : 85°	-55° : 10° : 25° et 85°
Température du recuit	400°C	450°C
Tension d'accélération	200 keV	200 keV
Taille de l'image	352x294	100x75
Taille du pixel	0,534 nm	2,1 nm
Temps d'exposition	37 µs/pixel	0,1 s/pixel
Nombre d'images sommées	65	1
Temps d'acquisition d'une image	4 min 15	18 min 26 sec

Dans la suite de cette section, nous allons successivement présenter les différents traitements spectraux qui ont été effectués pour ces différentes acquisitions EELS, puis EDX. Et nous présenterons ce qu'apportent les reconstructions tomographiques.

## 6.2. Études des pointes observées en tomographie STEM-EELS.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les données STEM-EELS ont été acquises avec des conditions d'acquisition le plus semblable possible, ce qui permet de pouvoir comparer les pointes entre elles.

La principale problématique en termes d'analyse élémentaire des spectres EELS pour ces échantillons est la proximité entre les seuils de trois éléments présents dans les pointes : le seuil K de l'oxygène à 532 eV, le seuil  $M_{4-5}$  de l'antimoine (Sb) à 528 eV et le seuil  $M_{4-5}$  du tellure à 572 eV. Pour mieux séparer ces trois seuils il aurait été possible d'utiliser une résolution énergétique plus élevée [123]], mais dans ce cas, il n'aurait pas été possible d'aussi voir les seuils de deux autres éléments présents dans l'échantillon, à savoir le seuil K du carbone à 284 eV, le seuil  $L_{2-3}$  du germanium à 1217 eV le seuil K du silicium à 1839 eV, tout en acquérant la partie *Low-Loss* des spectres nécessaires. Nous avons donc choisi des acquisitions *Core-Loss* entre 250 eV et 2298 eV pour inclure tous les seuils, avec une dispersion de 1 eV par canal. D'autres études en EELS de ce type de matériau, se concentrant sur les seuils de l'antimoine et du tellure peuvent

Nous présentons en figure 6-2 les images d'intensité des seuils suffisamment éloignés les uns des autres pour pouvoir être étudiés par soustraction du signal de fonds et intégration du signal lié au seuil de l'élément choisi sans superposition avec d'autres éléments. On observe ainsi les seuils du germanium, du silicium et de l'azote.

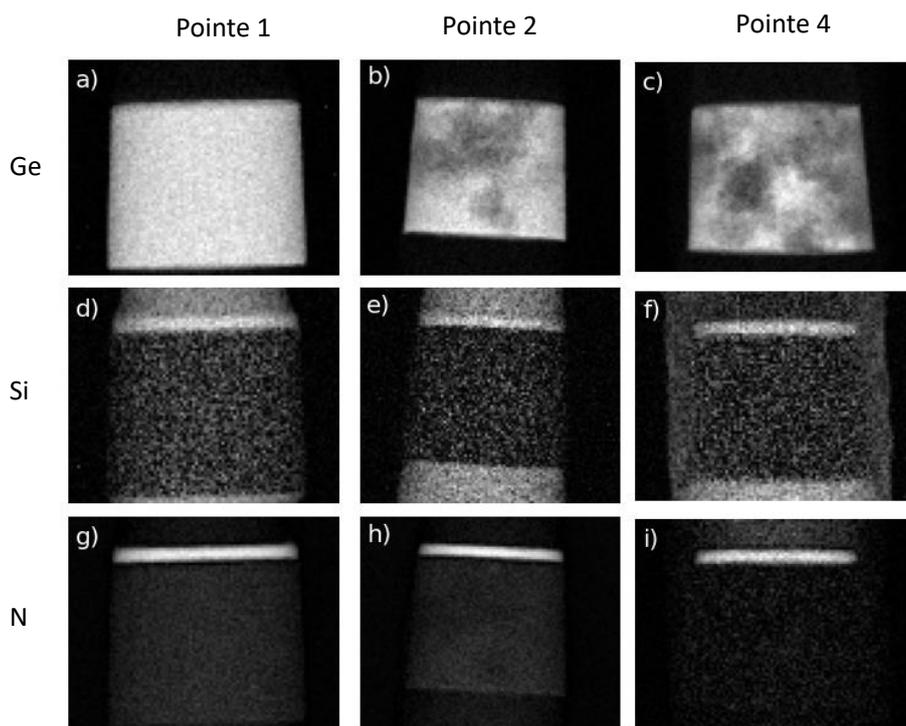


Figure 6-2 : Images d'intensité du seuil L du Germanium pour (a) la pointe 1,(b) la pointe 2,(c) la pointe 3, du seuil K du silicium pour (d) la pointe 1, (e) la pointe 2, (f) la pointe 3, et du seuil K de l'azote pour (g) la pointe 1,(h) la pointe 2,(i) la pointe 3.

Avec ces premiers traitements élémentaires, on peut déjà observer une séparation au sein de la couche de GST entre une phase riche en germanium et l'autre plus pauvre en germanium après recuit à partir de 400°C.

Pour aller au-delà de l'analyse élémentaire et tirer parti des différentes acquisitions, nous avons utilisé les techniques de traitement statistique évoquées au chapitre 2.

### 6.2.1. Traitement par VCA des différentes pointes.

Pour le traitement de ces pointes, nous avons utilisé la VCA, qui permet d'extraire des composantes considérées comme les spectres « purs » dont les abondances dans chaque pixel sont ensuite estimées en minimisant l'erreur quadratique entre les images initiales et celles qui peuvent être obtenues en recombinaison des spectres « purs » dans chaque pixel.

Un choix important pour ce type de traitement est celui du nombre de composantes que l'on cherche à extraire des données.

En connaissant la préparation des échantillons, on peut dénombrer au moins 3 composantes : la couche d'intérêt, le dépôt protecteur de SiN, le substrat et la couche de SiO<sub>2</sub> déposée lors de la préparation de la pointe. Soit au moins 3 composantes pour chaque pointe.

Dans la pointe 1, la couche de GST est encore homogène, alors que cette dernière se sépare en deux phases dans les images de la pointe à 2 et 4. Pour la pointe à 4, il faut encore ajouter une composante pour le dépôt de protection en carbone et une autre pour la contamination observée autour de la pointe. On peut ainsi dénombrer 3 pour la pointe 1 issue du recuit à 380°C, 4 composantes pour la pointe 2 issue du recuit à 400°C et 6 composantes pour celle issue du recuit à 450°C.

Une autre possibilité pour estimer le nombre de composantes présentes dans chaque échantillon est d'utiliser le *scree-plot* de la PCA pour chaque jeu de données. Cependant, ces résultats sont parfois difficiles à interpréter sans connaissances a priori sur les échantillons, puisque la variance statistique extraite par PCA peut venir d'autre chose que d'un changement de composition chimique dans les spectres. Par exemple, la forte variation d'intensité dans les acquisitions de la pointe 2 est à l'origine d'un bruit plus fort dans certaines projections, la contamination autour de la pointe et les variations d'épaisseurs peuvent aussi être la cause d'une surestimation du nombre de composantes statistiques nécessaires pour expliquer la variance des données. Les *scree-plots* pour une image de chaque jeu de données et pour l'ensemble de la pointe en ayant masqué le vide autour de la pointe dans les deux cas sont fournis en figure 6-3.

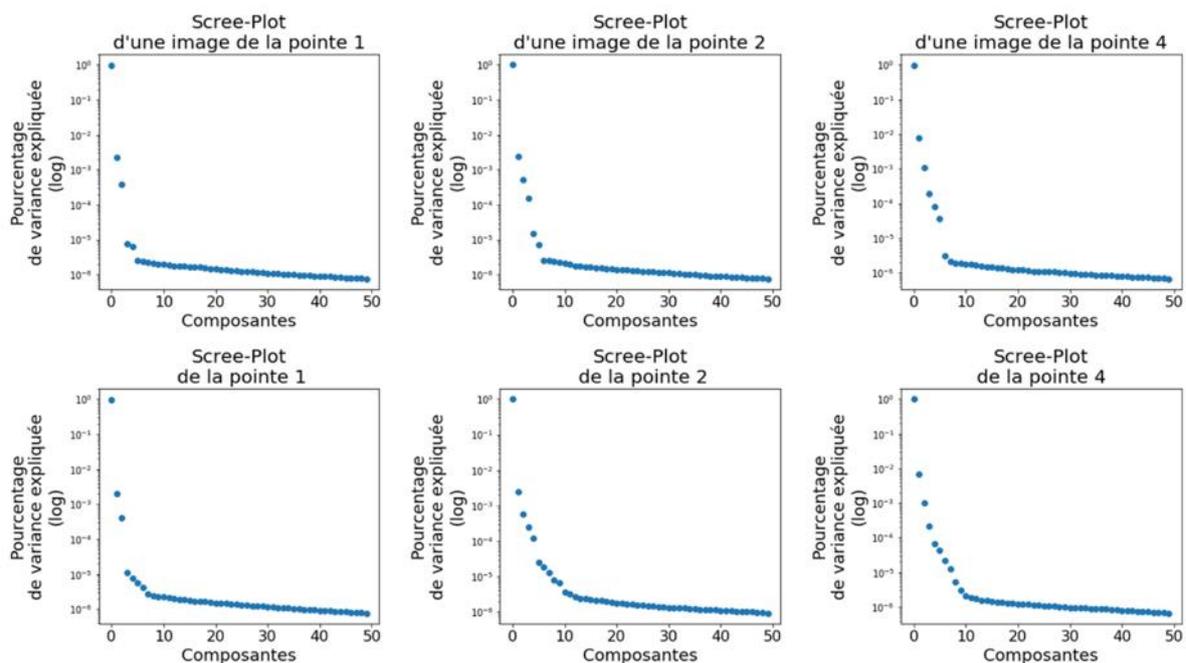


Figure 6-3 : Scree-Plot extrait de la première acquisition de chaque série de données tomographiques STEM-EELS (en haut) et pour l'ensemble des acquisitions (en bas) pour les différentes pointes étudiées.

Autant sur une image, on peut arriver à retrouver 3 composantes pour la pointe 1, 4 pour la pointe 3 et 6 pour la pointe 4, autant cet exercice est plus difficile pour les *scree-plots* sur l'ensemble des données.

Les résultats obtenus par VCA sur les différentes pointes en ayant masqué le vide autour des pointes sont présentés en figure 6-4 (pointe 1), 6-5 (pointe 2) et 6-6 (pointe 4).

Pour la pointe 1, nous avons utilisé 3 composantes, pour l'étape de démélange de la VCA car comme l'analyse élémentaire l'a déjà montré, il n'y a pas encore de séparation à l'intérieur de la phase GST.

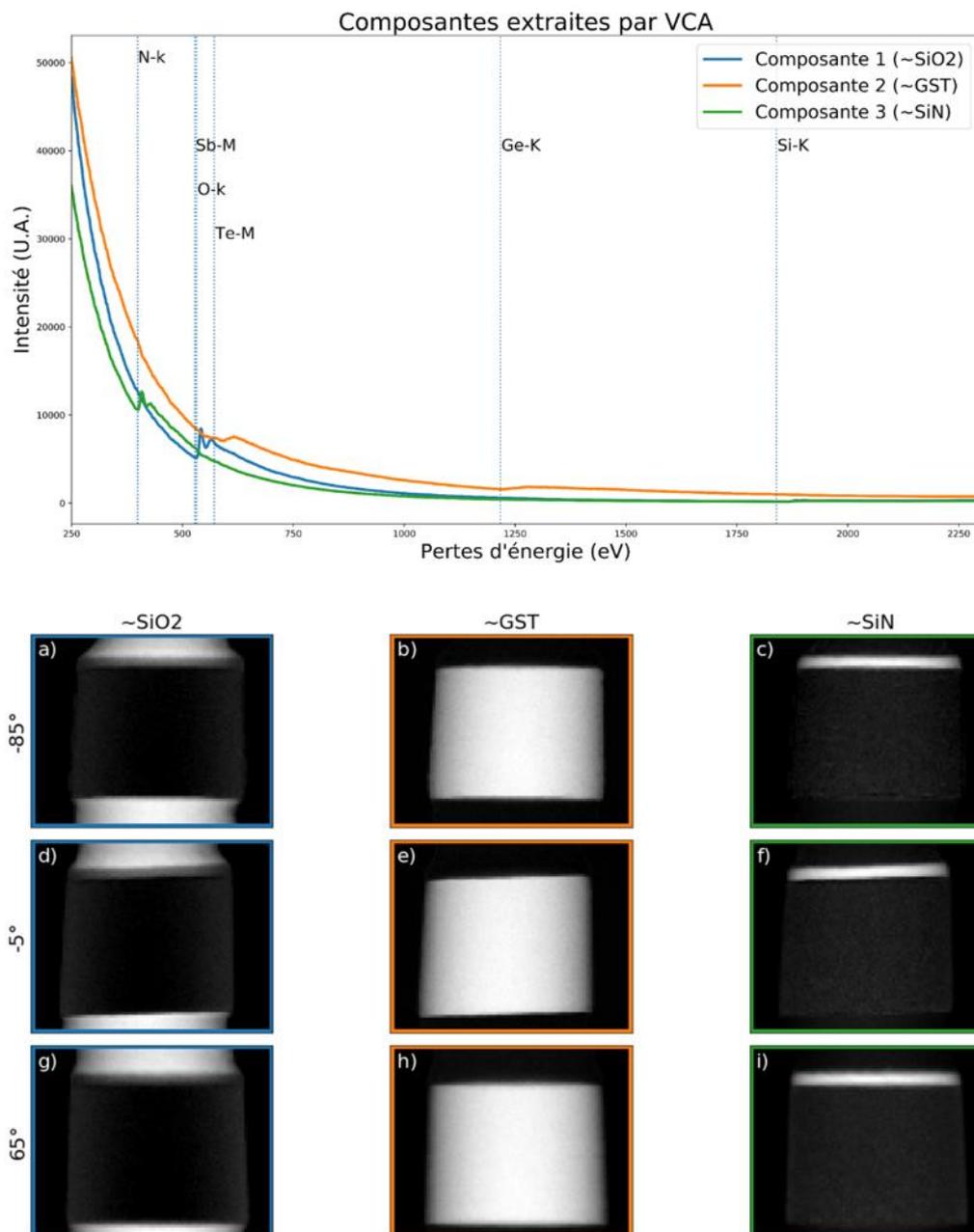


Figure 6-4 : Résultats du traitement par VCA de la pointe 1, 3 composantes sont séparées correspondant à une composante d'oxyde (en bleu, a, d et g), une composante de GST (en orange, b, e et h), et une composante de nitrure (en vert, c, f et i).

On retrouve bien par VCA les 3 composantes attendues, c'est-à-dire :

- une première composante pour l'oxyde de silicium (composante 1).
- une deuxième pour la couche de GST (composante 2).
- une troisième pour le dépôt protecteur de nitrure de silicium (composante 3).

Pour la pointe 2, nous avons déjà évoqué que ces acquisitions étaient marquées par une variation d'intensité importante au long des différentes observations. Nous l'avons donc partiellement corrigée en renormalisant les intensités pour que l'intensité de chaque projection soit égale, en multipliant chaque image par le rapport entre l'intensité totale dans cette image et celle de la première image acquise. Notre connaissance par l'analyse élémentaire de la séparation en cours au sein de la couche de GST nous a fait choisir 4 composantes, soit une composante de plus que pour la pointe issue du recuit à 380°C.

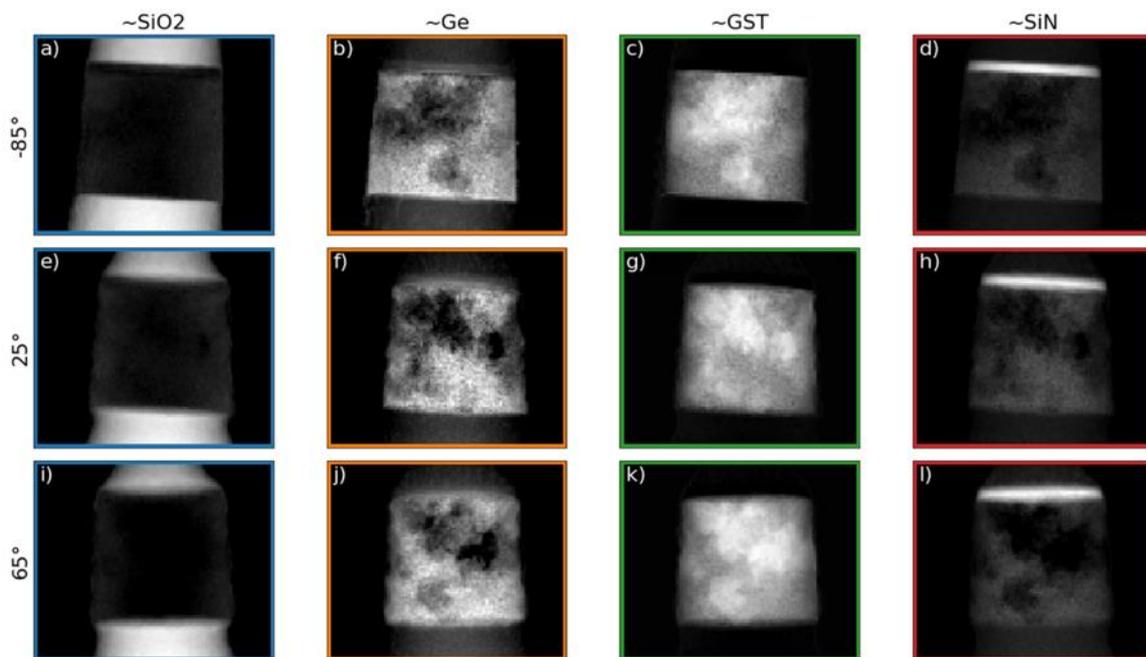
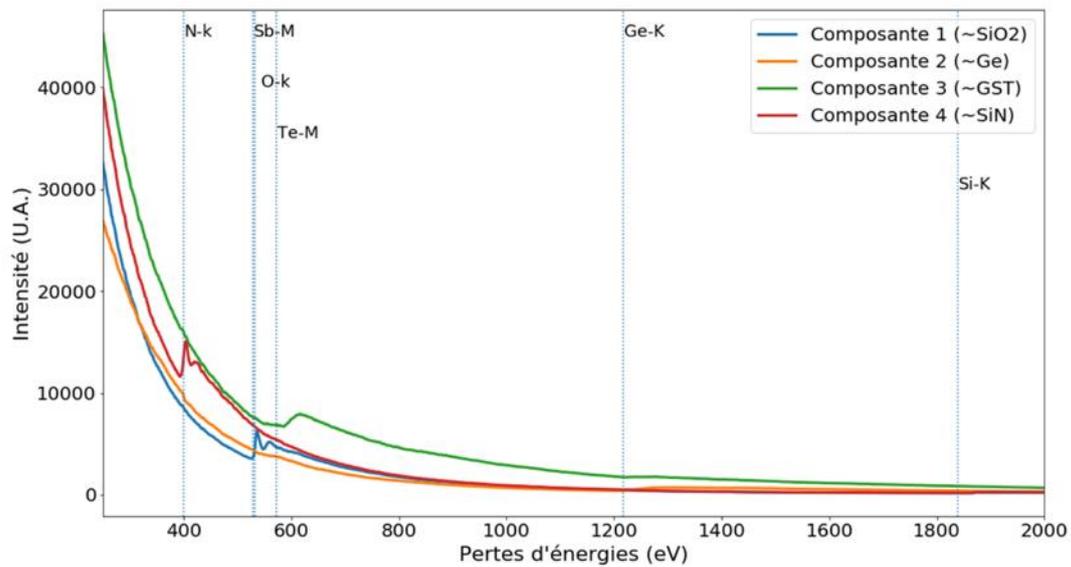


Figure 6-5 : Résultats du traitement par VCA de la pointe 2, 4 composantes sont séparées correspondant à une composante d'oxyde (en bleu, a, e et i), une composante de GST plus riche germanium (en orange, b, f et j), une composante de GST plus pauvre en germanium (en vert, c, g et k), et une autre de nitrure (en rouge, d, h et l).

On observe dans la pointe 2 une séparation entre :

- une phase d'oxyde (la composante 1).
- une autre phase GST plus riche en germanium (composante 3).
- une phase GST plus pauvre en germanium (la composante 2).
- une composante de nitrure (la composante 4).

Pour la pointe 3, nous avons utilisé 6 composantes comme nous l'avons déjà fait pour le traitement d'une image unique au chapitre 2.

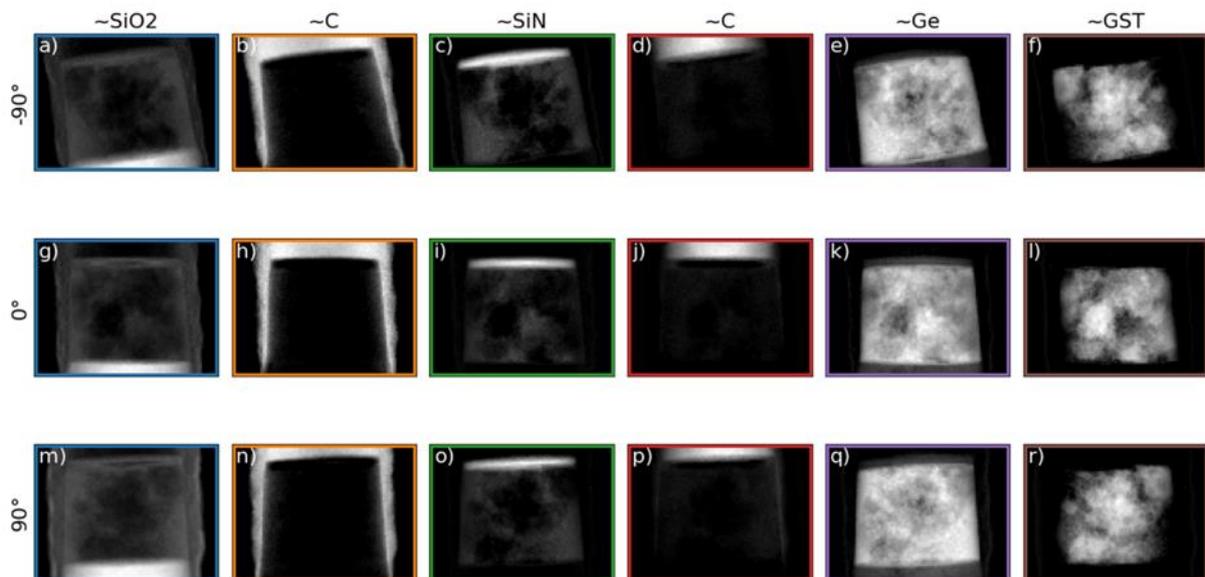
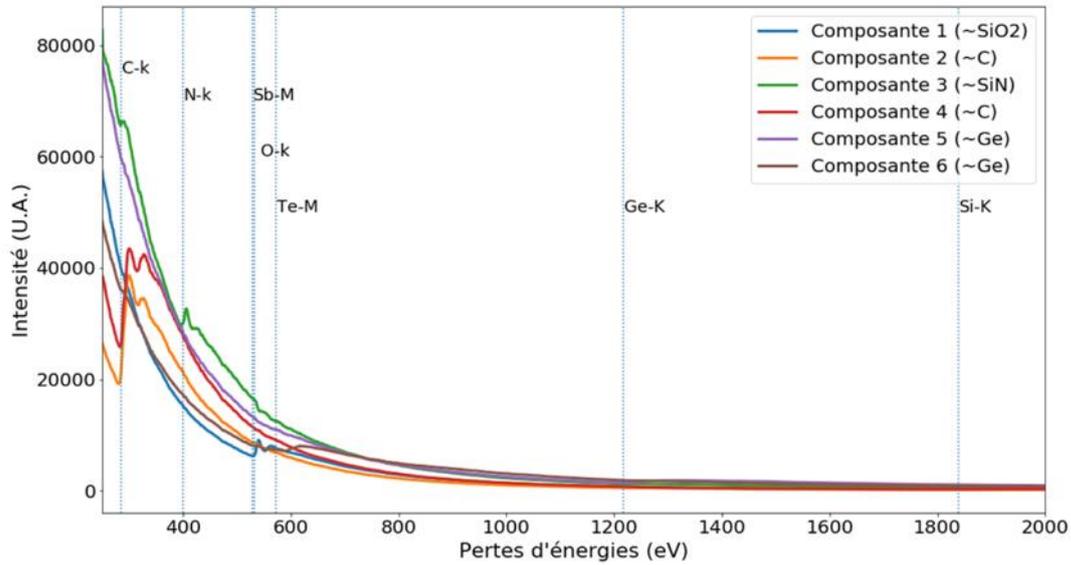


Figure 6-6 : Résultats du traitement par VCA de la pointe 4, 6 composantes sont séparées correspondant à une composante d'oxyde (en bleu, a, g,m), une composante de carbone ( en orange, b,h, n), une composante de nitrure (en vert, c, i, o), une composante de carbone (en rouge, d,j ,p), une composante de GST riche en germanium (en violet, e ,k,q), et une autre composante de GST pauvre en germanium (en marron, f, l,r).

La VCA permet ici de séparer les différentes composantes présentes dans la pointe :

- le substrat d'oxyde de silicium (composante 1).
- la contamination carbone autour de la pointe (composante 2).

- le dépôt protecteur de nitrure (composante 3).
- celui de carbone pour la préparation de la pointe (composante 4).
- la composante de GST riche en germanium (composante 5).
- la composante de GST pauvre en germanium (composante 6).

On remarque ici que l'on tire profit d'avoir des acquisitions sous différents angles. En effet, les composantes associées au GST ne présentent pas de rebond du au carbone autour de la pointe, car en utilisant les acquisitions sous différents angles, il est possible d'avoir une vue sur la pointe dans un pixel où l'épaisseur de carbone est moins importante.

Nous avons dans décrit la présence dans la pointe 2 et dans la pointe 4 de deux phases de GST, une riche en germanium et l'autre pauvre en germanium, que nous designons comme phase GST et phase Ge. En effet, les différentes composantes extraites montrent la présence des différents éléments Ge, Sb et Te dans les différents spectres extraits par la VCA. La figure 6-7 montre ces spectres en se concentrant sur les seuils de ces éléments.

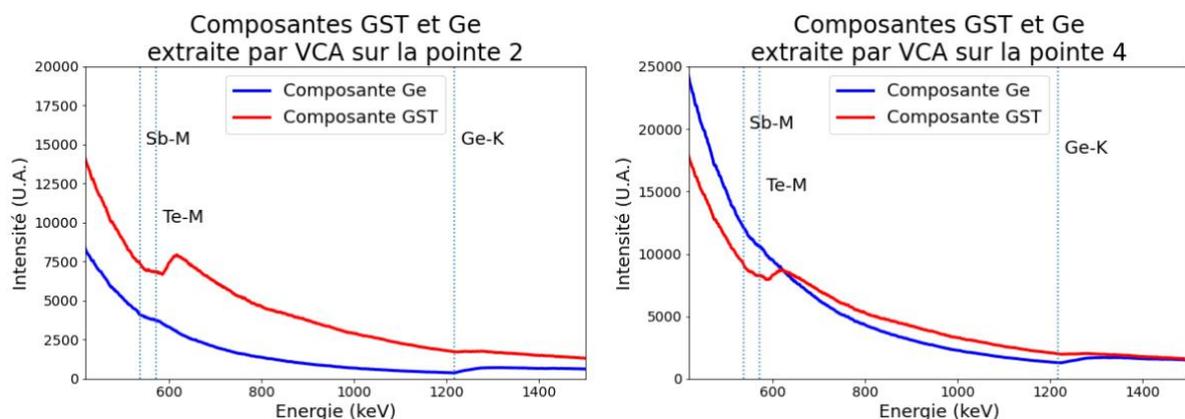


Figure 6-7 : Seuils du Sb du Te et du Ge des spectres des composantes GST et Ge extraites sur la pointe 2 (à gauche) et la pointe 4 (à droite)

## 6.2.2. Traitement pseudo-in-situ

Comme toutes les pointes ont été observées avec les mêmes conditions d'acquisition, il est aussi possible de traiter les différentes pointes ensemble comme les différentes images qui auraient été obtenues lors d'une observation « pseudo in-situ ».

Nous avons donc traité simultanément la première image de chaque série d'acquisition comme une seule acquisition, les résultats de ce traitement sont fournis en figure 6-8. Les composantes spectrales et leurs distributions spatiales extraites par ce traitement « pseudo

in-situ » donnent des résultats concordant avec ceux issus du traitement de chaque pointe séparément et l'on y retrouve les différentes composantes déjà observées précédemment.

Un apport de ce traitement est qu'il permet d'envisager qu'il s'agit des mêmes composantes de GST et de Ge entre les deux pointes recuites à 400°C et 450°C, et que l'on observe ainsi bien l'apparition d'une phase de GST et d'une phase riche en Germanium qui se modifient lors du recuit . La phase GST semble croître si l'on augmente la température de recuit. Cependant, ces interprétations doivent être prises au conditionnel. En effet les différences d'épaisseur des différentes pointes (important pour pouvoir obtenir des traitements quantitatifs en EELS), ainsi que les variations entre les différentes acquisitions, sont ici négligées par le traitement statistique. Ce traitement repose sur des hypothèses de mélange linéaire et surtout sur la présence de « pixels purs ». Ces conditions d'emploi sont posées comme un a priori, mais peuvent tout de même être relativement limitées si l'on souhaite avoir des informations quantitatives sur les différents éléments présents dans chaque pointe. En particulier, l'hypothèse de la présence de « pixels purs » peut être discutée, puisque la tomographie essaye de résoudre les problèmes de superpositions des différentes structures en les reconstruisant en 3D. Cependant, utiliser plusieurs points de vue sur les objets observés peut permettre d'avoir au moins une image dans laquelle on observe un « pixel pur ».

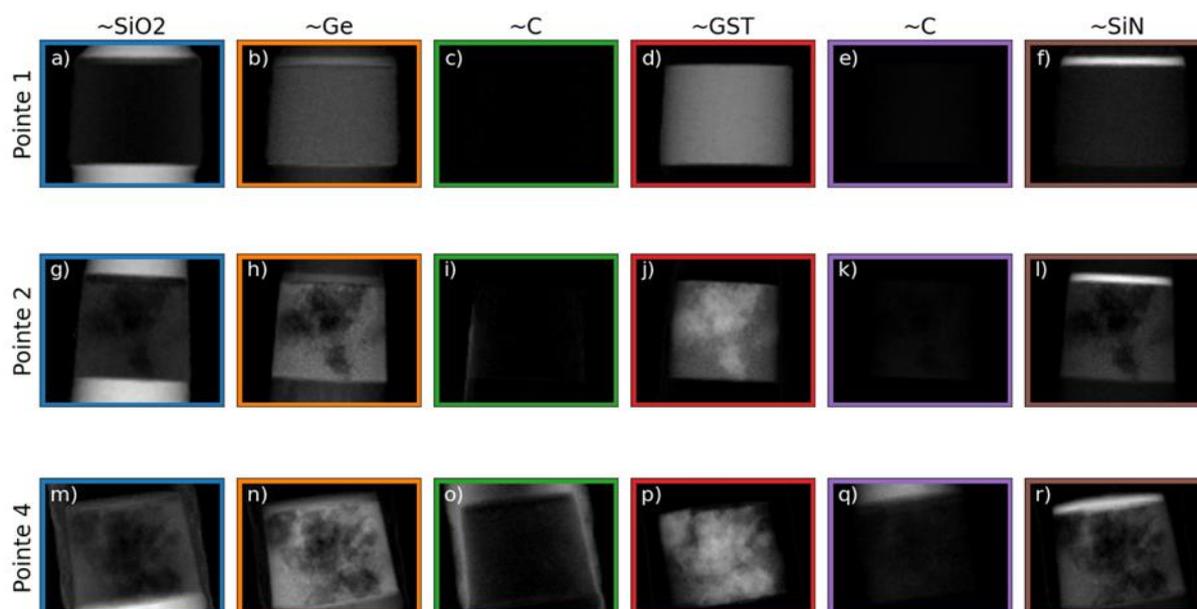
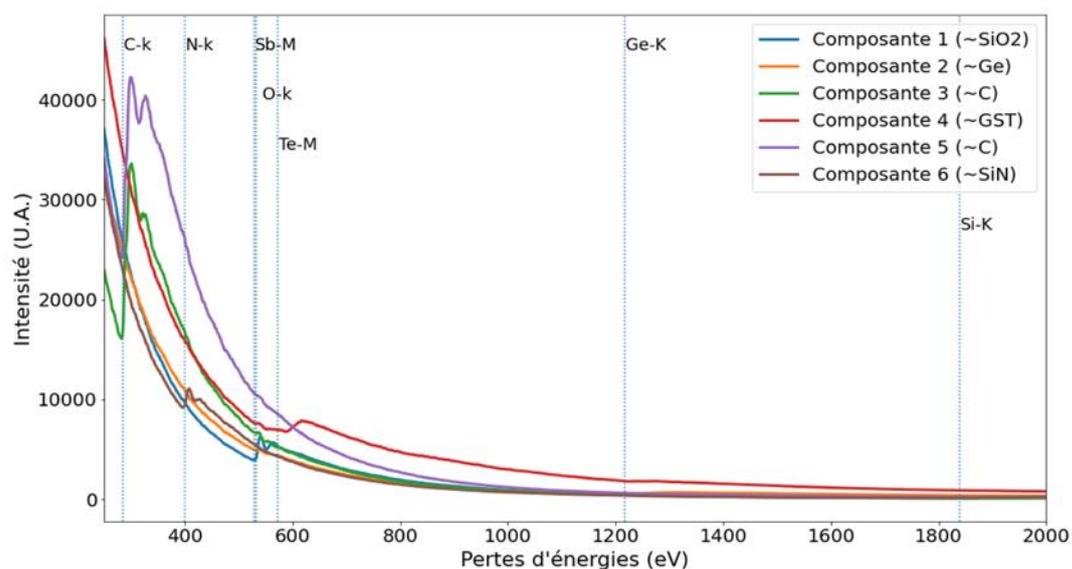


Figure 6-8 : Résultats du traitement par VCA d'une image de chaque jeu d'acquisition simultanément, 6 composantes sont séparées correspondant à une composante d'oxyde (en bleu, a, g, m), une composante de GST riche en germanium (en orange, b, h, n), une composante de carbone (en vert, c, i, o) une composante de GST moins riche en germanium (en rouge, d, j, p), une composante de carbone (en violet, e, k, q), une composante de nitrure (en marron, f, l, r).

Ayant présenté ce qui peut être obtenu en traitant les différentes pointes observées en STEM-EELS, nous allons maintenant voir ce qui peut être obtenu à partir des pointes observées en STEM-EDX.

## 6.3. Études des pointes observées en tomographie STEM-EDX.

Deux pointes ont été observées en STEM-EDX, la pointe 3 et la pointe 4. La pointe 3, issue de l'échantillon recuit à 400°C, n'a été préparée que pour une étude de tomographie STEM-EDX, pour permettre d'obtenir des résultats complémentaires à ceux obtenus sur la pointe 2, observée en STEM-EELS, mais dont les acquisitions ont été en partie impactées par un changement dans l'intensité d'émission du canon du microscope. La seconde est la pointe 4 déjà présentée et observée en STEM-EELS simultanément et issue de l'échantillon recuit à 450°C mais dont une partie des acquisitions STEM-EDX est inutilisable à cause d'un problème du logiciel d'acquisition.

### 6.3.1. Pointe issue du recuit à 400°C

Pour la pointe observée uniquement en EDX, les images acquises sont d'une taille plus grande que les images EELS déjà présentées. Cependant à cause du bruit beaucoup plus fort, il est nécessaire de préalablement débruiter les données, pour cela nous avons intégré les images hyperspectrales sur des domaines spatiaux et énergétique de taille croissante, pour augmenter le nombre de coup dans chaque élément d'image hyperspectrale. Pour donner une estimation de la présence du bruit dans les images, nous présentons en figure 6-9, les scree-plots de la PCA en masquant le vide autour de la pointe et en repondérant les données pour tenir compte du bruit de Poisson, pour les données brutes, et en sommant les spectres dans des carrés de 2, 3 et 4 canaux en énergie.

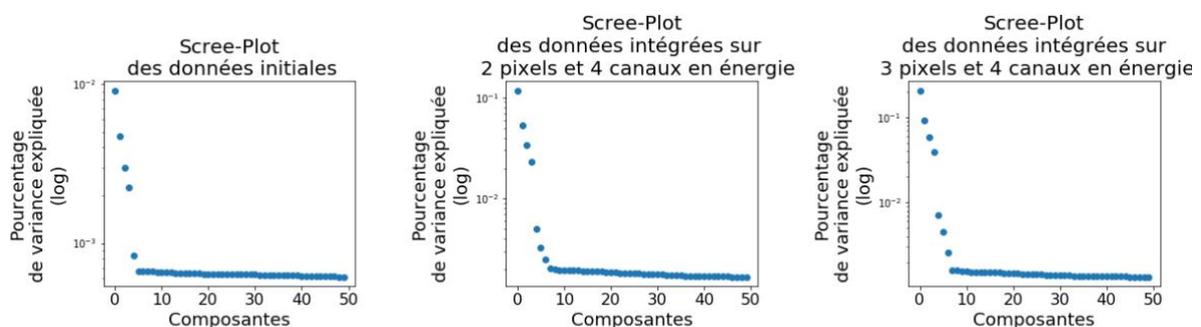


Figure 6-9 : Scree-plots des données acquises en STEM-EDX pour la pointe 3, (à gauche) pour les données brutes, (au centre) pour les données réduites en sommant les pixels sur des carrés de 2 pixels et sur 4 canaux en énergie, (à droite) pour les données réduites en sommant les pixels sur des carrés de 3 pixels et sur 4 canaux en énergie.

En comparant les différents graphes, on observe qu'en débruitant et en réduisant la taille des données, on a alors un nombre de composantes statistiques plus important, 5 pour les données originelles et 7 pour les données réduites. Cependant la présence du carbone qui s'est déposé autour de la pointe durant les acquisitions fausse en partie cette segmentation de la pointe, comme on le voit sur les images issues de la décomposition par NMF présentées plus bas.

Pour le traitement des données EDX, comme dans la section précédente, nous avons utilisé la NMF implémenté dans Hyperpy avec 7 composantes sur les données intégrées sur 3 pixels dans chacune des dimensions spatiales et 4 canaux en énergie en ayant masqué le vide autour de la pointe. Le résultat de cette décomposition est fourni en figure 6-10.

Cette dernière décompose les données observées en

- une composante 1 de GST enrichi en germanium présente dans la couche d'intérêt
- une composante 2 liée au pic à 0 keV.
- une composante 3 de carbone liée à un dépôt de carbone autour de la pointe de plus en plus présent au long des acquisitions successives
- une composante 4 d'oxyde présente dans le substrat et le dépôt protecteur sur le dessus de la pointe
- une composante 5 de nitrure présente dans la couche de protection au dessus de la couche GST
- une composante 6 de GST pauvre en germanium présente dans la couche d'intérêt
- une composante 7 dont le spectre présente un pic de tungstène liée au rayonnement du support de la pointe

Cette décomposition permet de voir la séparation en deux phases de la couche active. Elle met aussi en évidence une des limitations pour l'utilisation de techniques de traitement automatique des spectres EDX, surtout celles qui utilisent des hypothèses de pixels purs : la possible présence dans les spectres de pics liés à des éléments qui sont présents dans le microscope mais pas dans la zone observée, ici le tungstène.

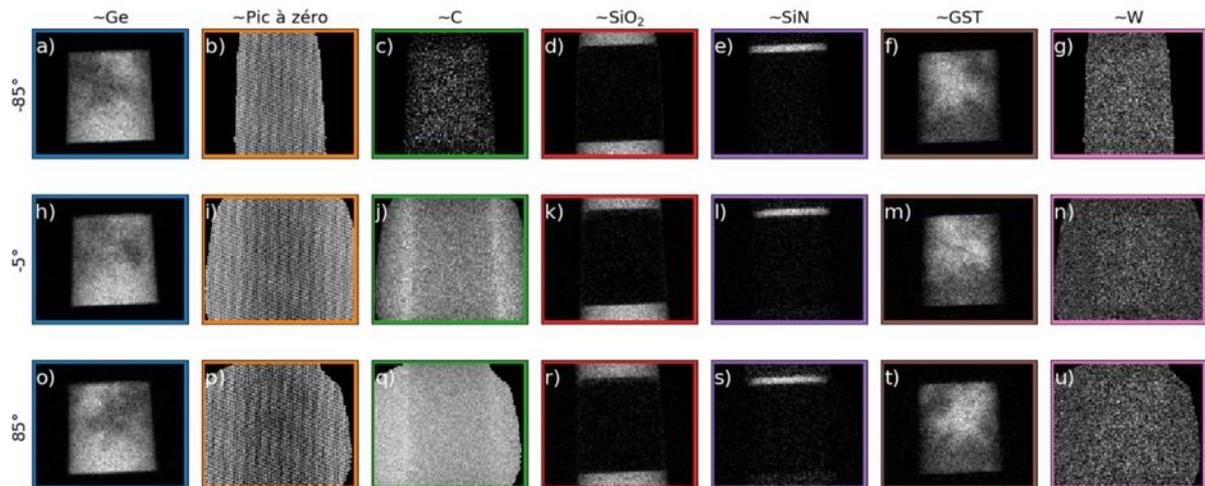
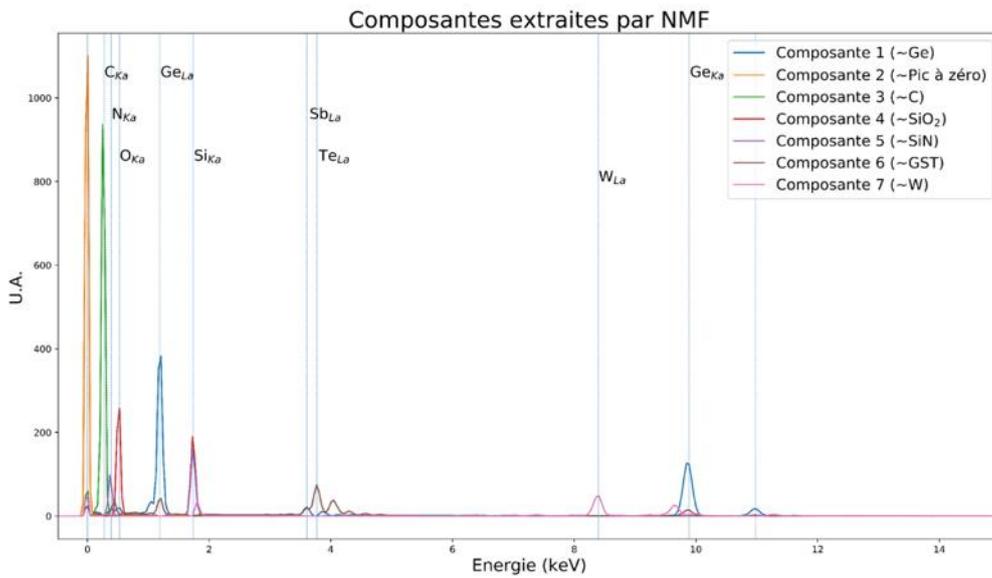


Figure 6-10 : Composantes extraites par NMF sur les acquisitions STEM-EDX sur la pointe 3, on observe une composante de GST riche en germanium (en bleu, a, h, o), une composante correspondant au pic à zéro du détecteur EDX (en orange, b, i, p), une composante de carbone (en vert, c, j, q), une composante d'oxyde de silicium (en rouge, d, k, r), une composante de nitrure de silicium (en rouge, d, k, r), une composante de GST moins riche en germanium (en marron, f, m, t), une composante de tungstène (en rose, g, n, u) et

### 6.3.2. Pointe issue du recuit à 450°C

Ces données ont été acquises en parties simultanément aux données EELS déjà présenté plus-haut. Contrairement aux données précédentes, elles ont été acquises en une seule image et sur une taille déjà plus réduite, ne nécessitant donc pas de réduction de taille comme les données acquises exclusivement en EDX.

Pour le nombre de composantes à utiliser pour séparer les différentes phases chimiques, nous avons utilisé le même nombre que sur les données EELS simultanées. Les résultats de cette décomposition sont donnés en figure 6-11.

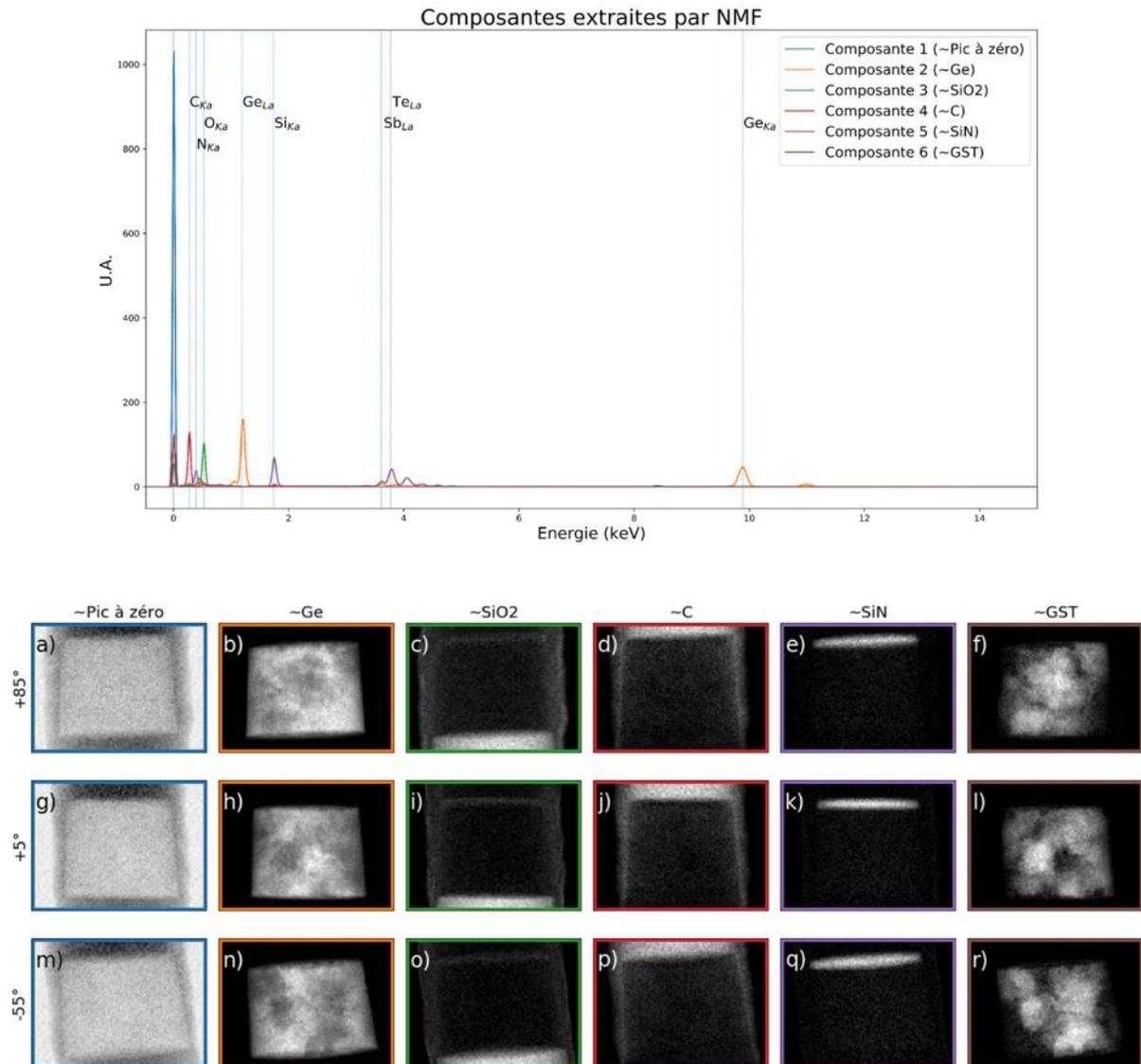


Figure 6-11 : Composantes extraites par NMF sur les acquisitions STEM-EDX sur la pointe 4, on observe une composante correspondant au pic à zéro du détecteur EDX (en bleu, a, g, m), une composante de germanium (en orange, b, h, n), une composante d'oxyde (en vert, c, i, o), une composante de carbone (en rouge, d, j, p), une composante de niture (en violet, e, k, q) et une composante d'antimoine-tellure (en marron, f, l, r).

On observe :

- Une composante 1, le pic à zéro
- une composante 2 de Germanium.
- une composante 3 d'oxyde de silicium
- une composante 4 de carbure de silicium

- une composante 5 de nitrure de silicium
- une composante 6 de GST.

Dans ces 2 parties consacrées au traitement de données EELS et EDX des différentes pointes issues d'échantillons recuits à différentes températures, nous avons pu observer une séparation entre une phase dite GST et une phase plus riche en germanium après recuit pour les pointes 2, 3, et 4.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les différentes reconstructions qu'il est possible de faire pour chacune de ces pointes avec les différentes techniques présentées au chapitre 4 et la toolbox que nous avons développée.

## **6.4. Reconstructions tomographiques.**

Parmi les différentes pointes, toutes n'ont pu être reconstruites en raison d'une forte détérioration de certaines au cours des acquisitions, comme cela est montré sur la figure 6-1 pour les pointes 1 et 2 en particulier. Nous présentons donc ici seulement les reconstructions tomographiques pour les pointes 3 et 4. Ces différentes reconstructions ont toutes été faites avec l'outil PyETomo déjà présenté au chapitre 4.

Nous commencerons par les reconstructions des données STEM-HAADF puis celles des données analytiques, dont les différentes composantes ont été extraites dans la partie précédente.

### **6.4.1. Reconstructions STEM-HAADF**

Avant reconstruction les différentes projections ont été réalignées entre elles. La taille des images HAADF (1024x1024 pixels) rend une reconstruction 3D directe très lourde en termes de calcul (une reconstruction 3D de taille 1024x1024x1024 voxels occupant plusieurs giga-octets). Nous avons donc procédé pour ces reconstructions à des reconstructions 2D successives. Comme nous l'avons vu au chapitre 4, nous avons plusieurs termes de parcimonie possible à choisir, et ensuite un paramètre de régularisation à régler.

### 6.4.1.1. Reconstruction de la pointe 3

Pour faire la reconstruction de la pointe 3, nous proposons en figure 6-12, une série de reconstructions de la même coupe transversale avec différents termes de parcimonie et paramètres de régularisation. La contamination carbone progressive au cours des acquisitions est à l'origine de cet aspect « en S » autour de la pointe. On voit, sur ces reconstructions, la présence de cavités, ainsi que la séparation entre les deux phases GST et Germanium. Cependant, la différence de contraste entre les deux phases rend difficile leur séparation.

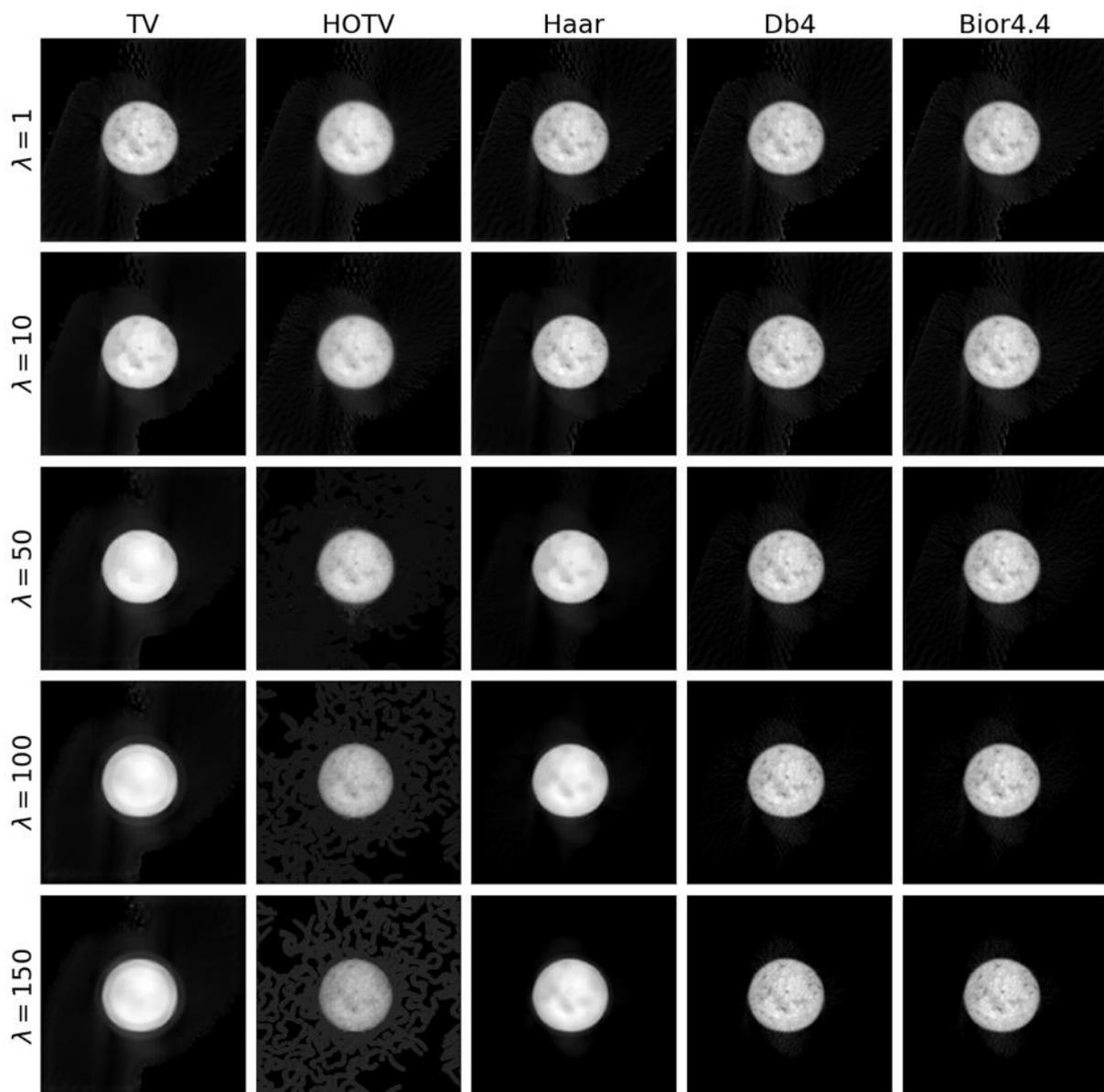


Figure 6-12 : Reconstruction à partir des images STEM-HAADF d'une coupe dans la couche d'intérêt de la pointe 4 pour différents termes de parcimonie et paramètres de régularisation.

Après comparaison visuelle des différentes reconstructions, nous avons utilisé les ondelettes biorthogonales 4.4 avec un paramètre de régularisation fixé à 50 pour les reconstructions successives du volume. La figure 6-13 présente une visualisation 3D de cette reconstruction et deux coupes transversales à travers celle-ci, qui montrent aussi la présence de cavités et la séparation de phases en cours dans la couche GST.

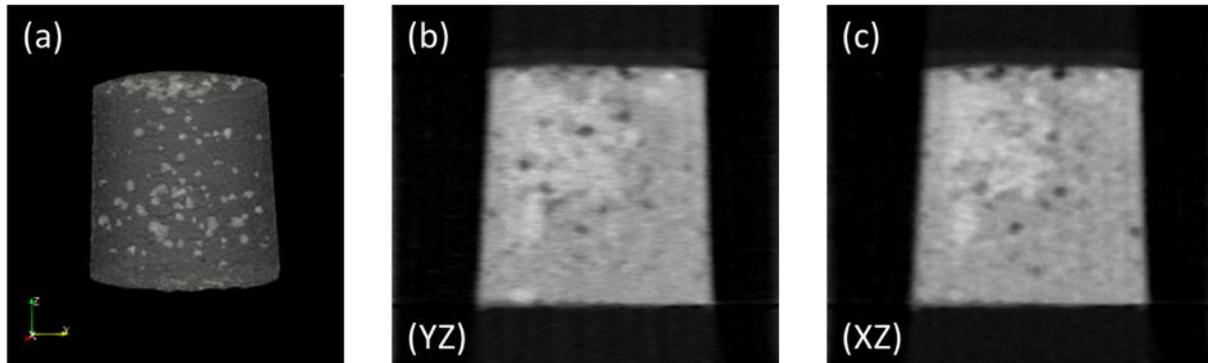


Figure 6-13 : (a) Visualisation 3D de la surface de la couche de GST mettant en évidence la présence de cavité au sein de celle-ci, (b) (c) coupes longitudinales à travers la pointe 3 reconstruite séquentiellement en 3D.

#### 6.4.1.2. Reconstruction de la pointe 4

Pour la reconstruction de la pointe 4, nous avons aussi procédé à une série de reconstructions d'une coupe transversale avec différents termes de parcimonie et paramètres de régularisation qui est proposée en figure 6-14. On remarque déjà sur ces reconstructions de coupes la séparation entre deux phases dans la couche active, ainsi que la présence de cavités. Cependant, là encore la différence de contraste entre les deux phases présentes dans la couche de GST enrichie ne permet pas une segmentation facile de ces deux phases. Et comme pour la pointe 3, la présence de carbone autour de la pointe cause des artefacts autour de la pointe.

Nous avons fixé pour la reconstruction des coupes successives le paramètre de régularisation à 100 et utilisé les ondelettes biorthogonales 4.4.

La figure 6-15 présente une visualisation 3D de cette reconstruction et deux coupes transversales à travers celle-ci, qui montrent aussi la présence de cavités et la séparation de phases en cours dans la couche GST.

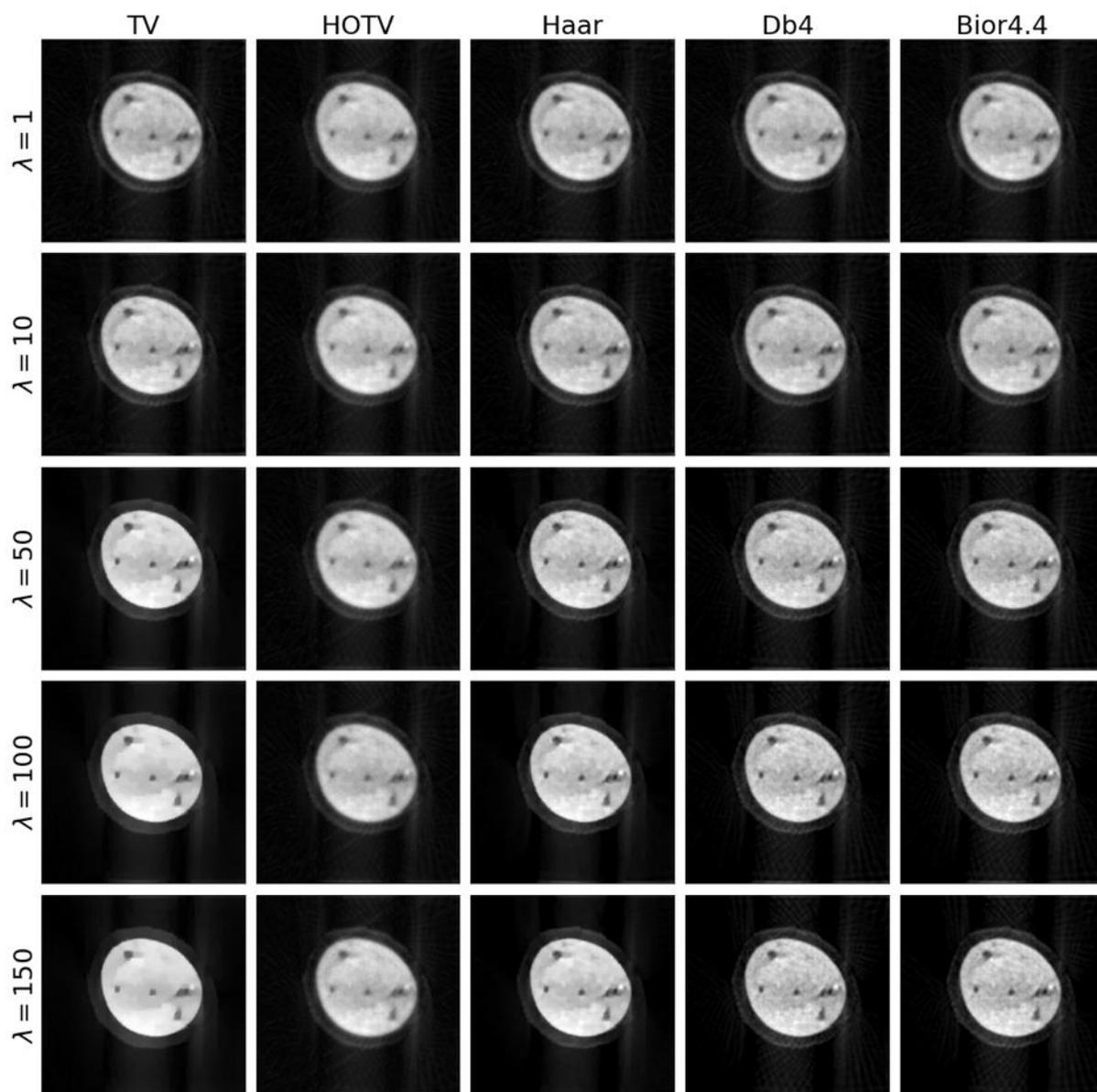


Figure 6-14 : Reconstruction à partir des images HAADF, d'une coupe de la pointe 4 pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation.

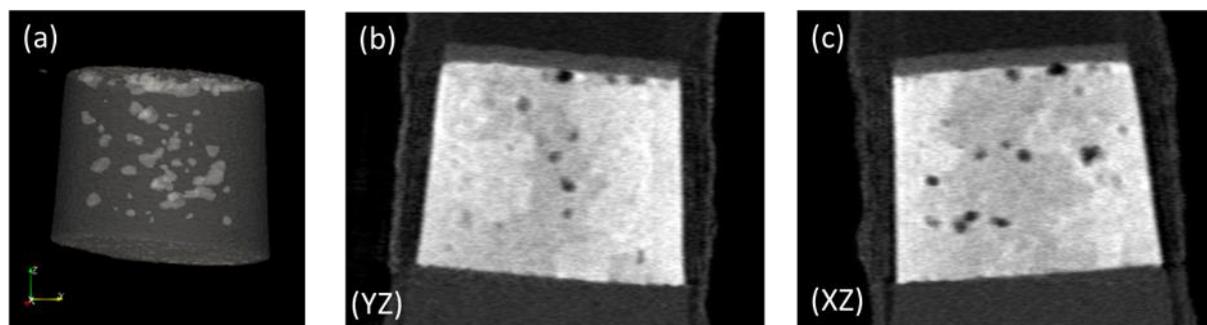


Figure 6-15 : (a) Visualisation 3D de la surface de la couche de GST mettant en évidence la présence de cavité au sein de celle-ci, (b) (c) coupes longitudinales à travers la pointe 4 reconstruite séquentiellement en 3D.

## 6.4.2. Reconstructions des données analytiques

Contrairement aux images STEM-HAADF présentées précédemment, la plus petite taille des images spectrales permet de faire des reconstructions tomographiques directement en 3D à partir des composantes qui ont été séparées, et présentées au début de ce chapitre.

### 6.4.2.1. Reconstruction de la pointe 2

Malgré l'absence de certaines acquisitions, nous avons tout de même pu reconstruire les composantes de GST et de Ge extraites par VCA sur la pointe 2. Pour choisir le terme de parcimonie et le paramètre de régularisation, la figure 6-16 montre différentes reconstructions d'une tranche de la pointe 2.

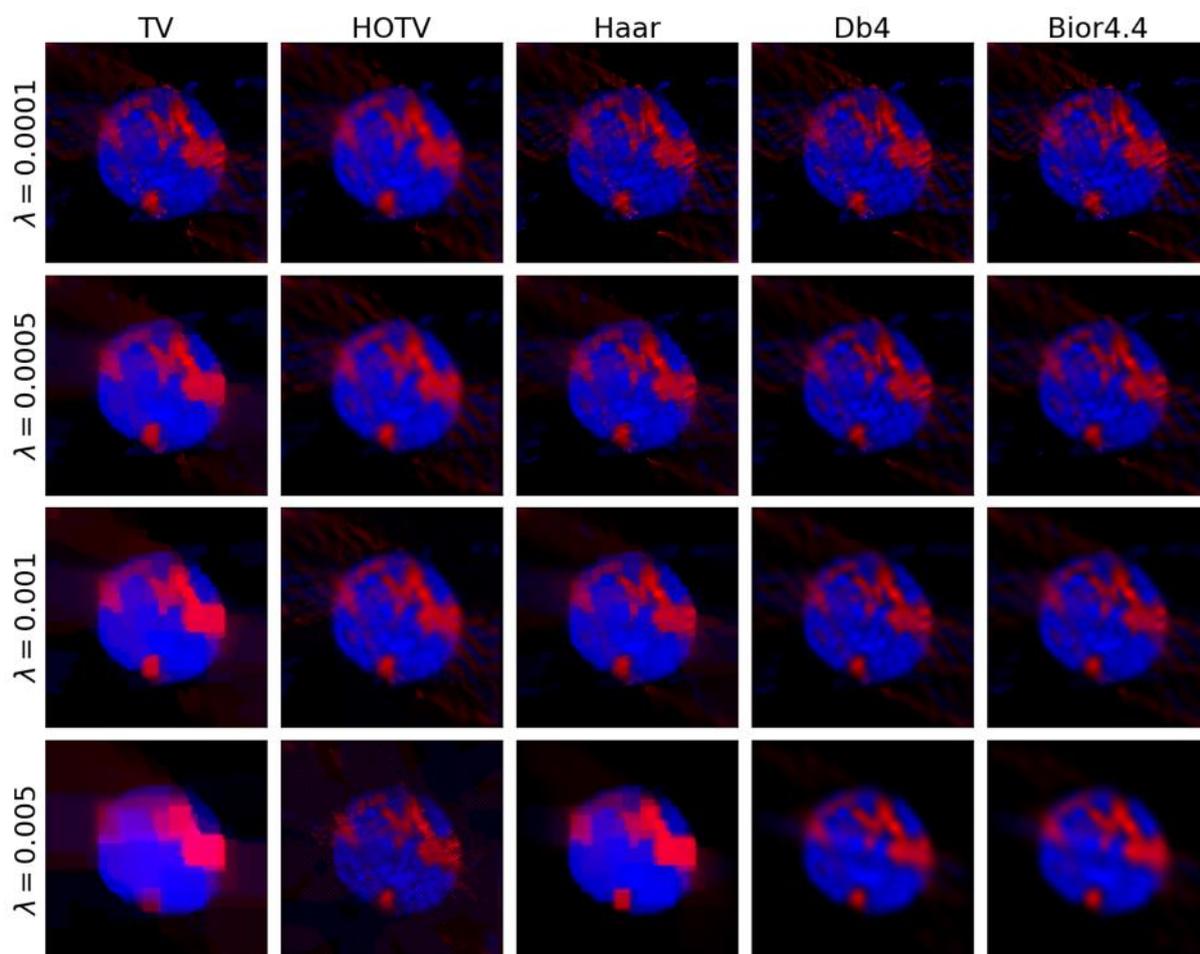


Figure 6-16 : Reconstruction à partir des images extraites par VCA de l'observation de la pointe 2 en STEM-EELS correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) d'une coupe transversale pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation

On voit sur ces reconstructions la séparation entre les deux phase GST (rouge) et Ge (bleu). On note que la non-linéarité de l'intensité dans certaines projections ainsi que la plage angulaire incomplète (de  $-85^\circ$  à  $65^\circ$ ) cause la présence d'artefacts autour de la pointe.

En ayant fixé visuellement le meilleur terme de régularisation pour chaque volume ( $5e^{-3}$  pour TV et HOTV et  $1e^{-3}$  pour les différentes ondelettes), deux coupes longitudinales de la pointe 2 à partir des composantes extraites par VCA sont proposées en figure 6-17. On voit sur ces coupes la séparation entre les deux phases, ainsi que les différences d'aspect entre les différents termes de parcimonie.

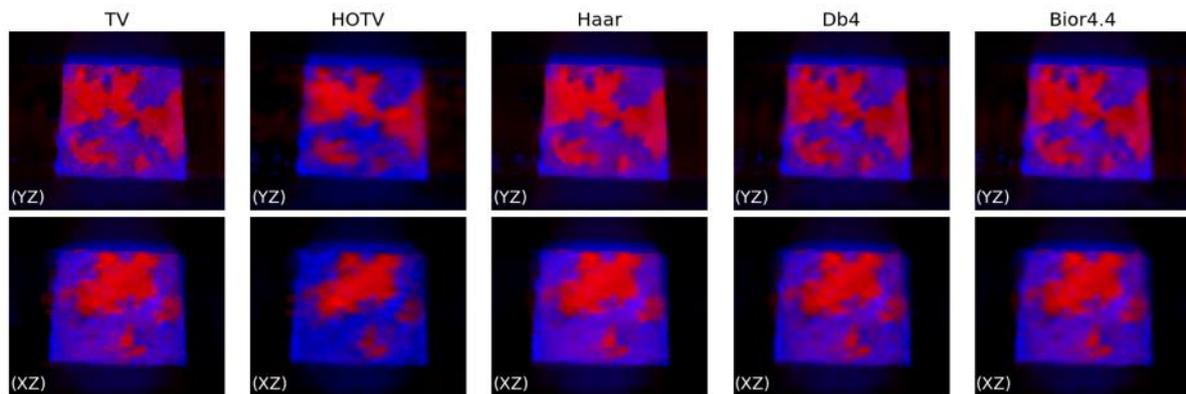


Figure 6-17 : Coupes longitudinales à partir des reconstructions des composantes correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) extraites de la pointe 2 pour plusieurs termes de parcimonie

### 6.4.2.2. Reconstruction de la pointe 3

La figure 6-18 présente une sélection de reconstruction d'une même coupe transversale des composantes de Germanium (en bleu) et de GST (en rouge) extraites par NMF avec différents termes de parcimonie et différents paramètres de régularisation. Sur ces images, nous avons choisi d'utiliser le même paramètre de régularisation pour les deux composantes, même si l'on pourrait choisir indépendamment le paramètre de régularisation pour chaque volume à reconstruire. On voit sur ces images les avantages et limites de chaque terme de parcimonie, en particulier le lissage qu'ajoute TV et les ondelettes de Haar, des oscillations parasites par l'utilisation de HOTV, et le flou introduit par l'utilisation des ondelettes Db4 et Bior4.4.

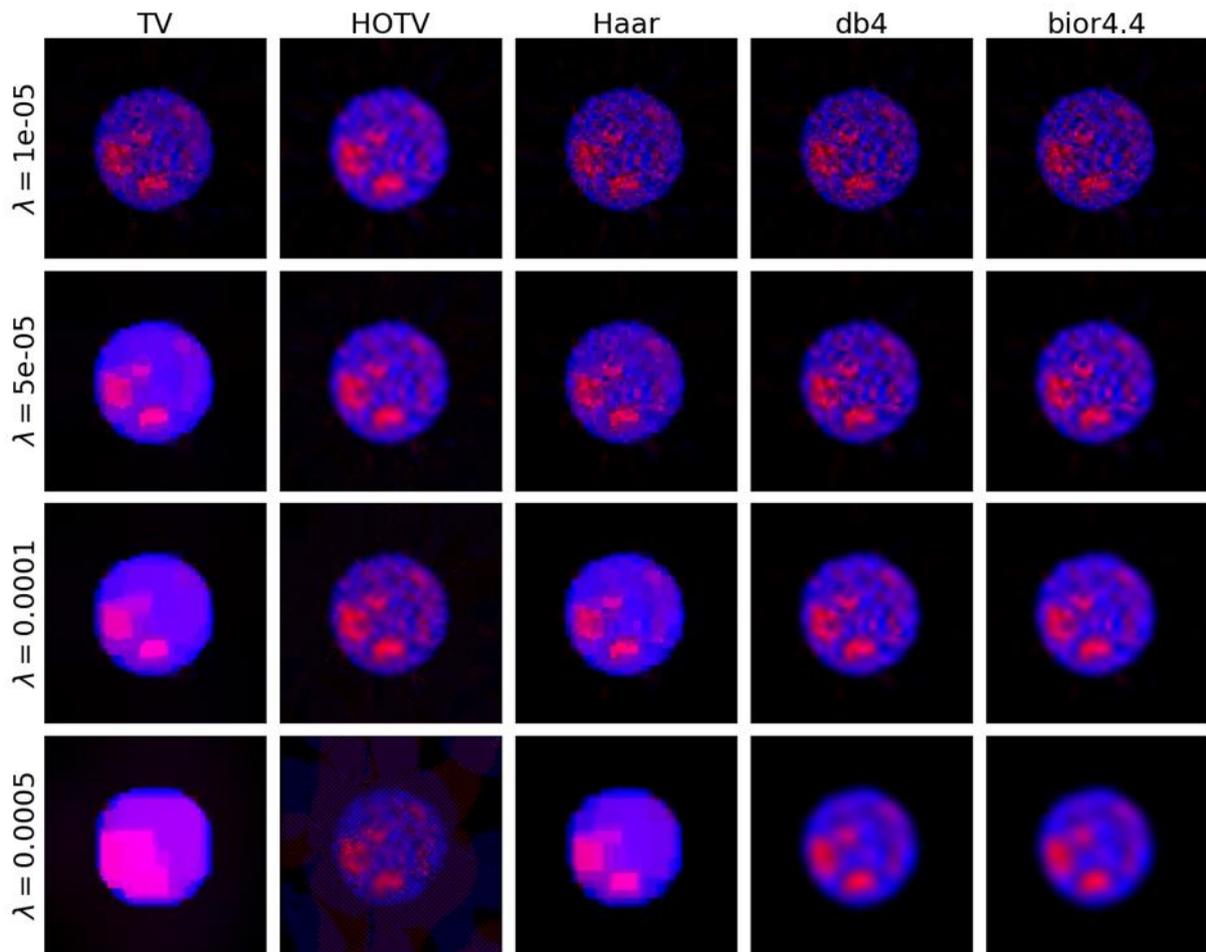


Figure 6-18 : Reconstruction à partir des images extraites par NMF de l'observation de la pointe 3 en STEM-EDX correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) d'une coupe transversale dans la zone d'intérêt pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation.

En choisissant visuellement le meilleur paramètre de régularisation ( $5e^{-5}$  pour TV et HOTV et  $1e^{-4}$  pour les différentes ondelettes), nous avons reconstruit le volume complet pour chaque terme de parcimonie. Deux coupes longitudinales perpendiculaires l'une à l'autre sont proposées en figure 6-19 pour chaque volume. On y observe que l'on retrouve les deux phases chimiques qui étaient déjà discernables dans les reconstructions faites à partir des images HAADF présentées en figure 6-13.

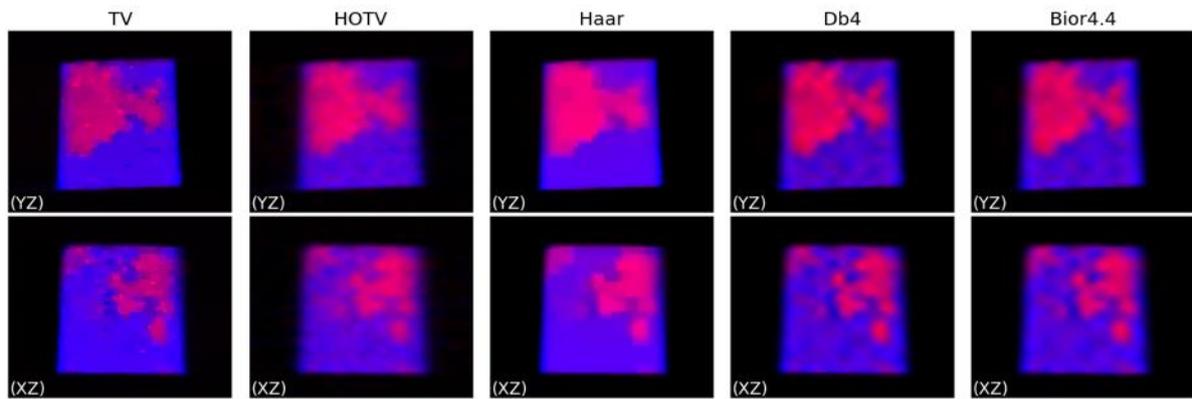


Figure 6-19 : Coupes transversales à partir des reconstructions des composantes correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) extraites de la pointe 3 pour plusieurs termes de parcimonie.

### 6.4.2.3. Reconstruction de la pointe 4

De même pour la pointe 4, la figure 6-20 présente une sélection de reconstructions d'une même coupe transversales des composantes de Germanium (en bleu) et de GST (en rouge) extraites par VCA avec les mêmes termes de parcimonie et différents paramètres de régularisation.

En ayant fixé visuellement le meilleur terme de régularisation pour chaque volume ( $5e^{-4}$  pour TV et HOTV et  $1e^{-3}$  pour les différentes ondelettes), deux coupes longitudinales de la pointe 4 à partir des composantes extraites par VCA sont proposées en figure 6-21. On voit sur ces coupes la séparation entre les deux phases, ainsi que les différences d'aspect entre les différents termes de parcimonie.

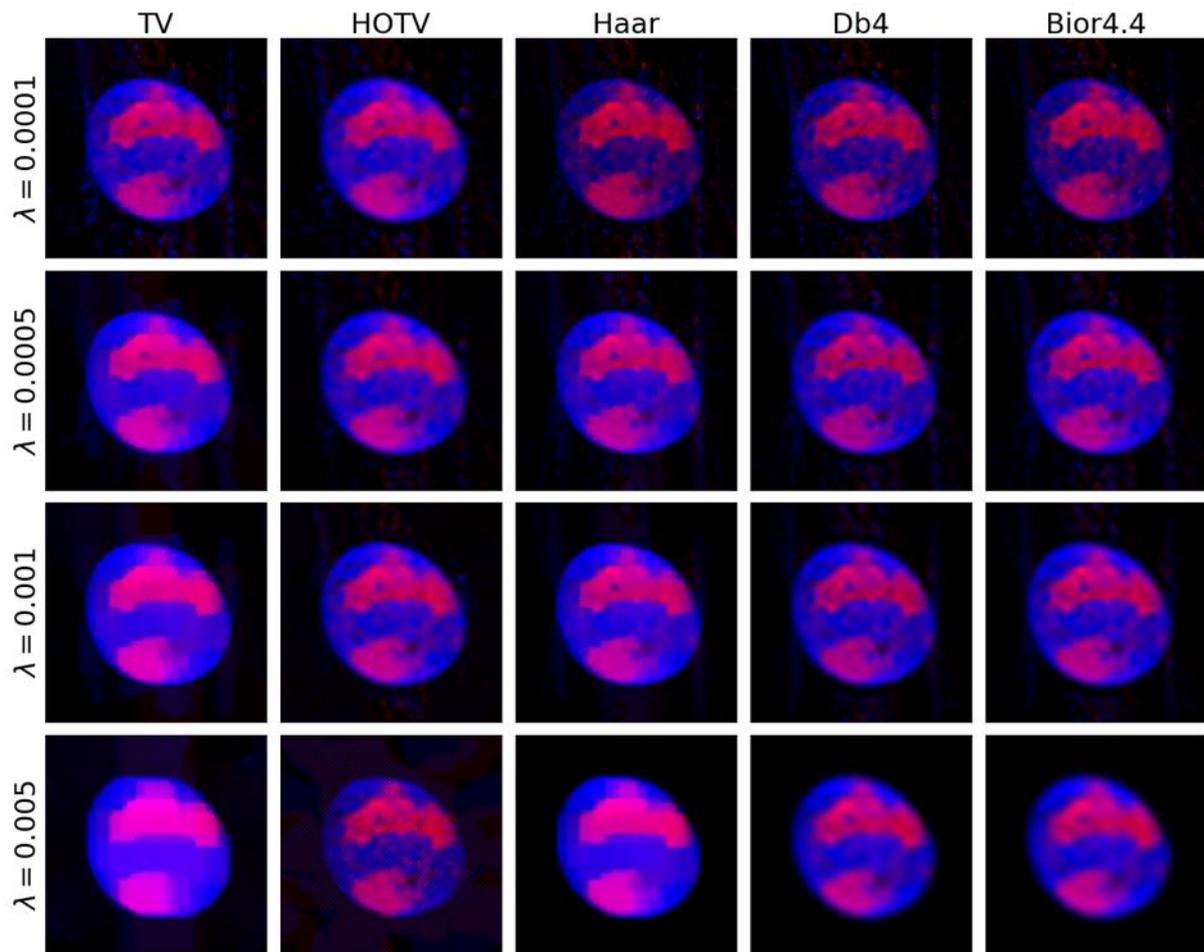


Figure 6-20 : Reconstruction à partir des images extraites par VCA de l'observation de la pointe 4 en STEM-EELS correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) d'une coupe transversale pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation.

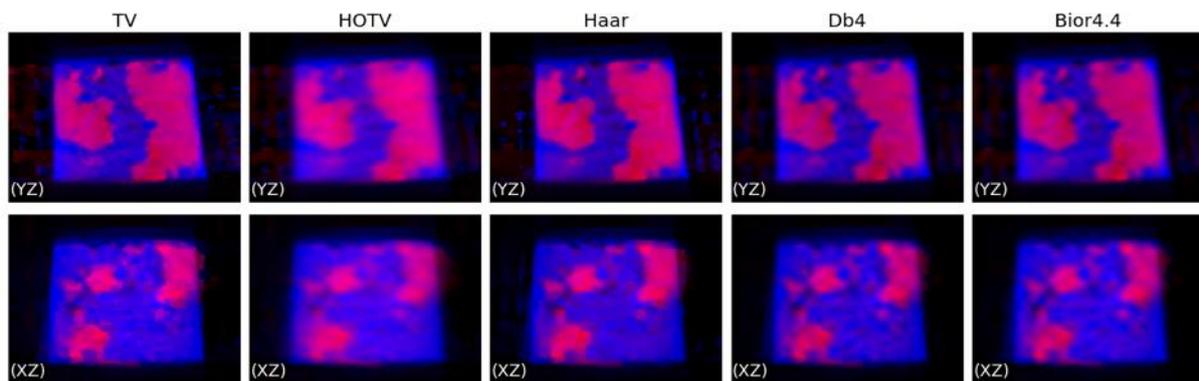


Figure 6-21 : Coupes longitudinales à partir des reconstructions des composantes correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) extraites de la pointe 4 pour plusieurs termes de parcimonie.

## 6.5. Évolution avec la température de recuit

En comparant les volumes reconstruits à partir des observations sur les différentes pointes il est alors possible d'extraire des informations morphologiques, qui peuvent alors être comparées entre les différentes températures de recuit.

Pour les observations en STEM-HAADF, il est possible de séparer les différentes bulles que l'on peut voir dans les différentes reconstructions 3D déjà présentées plus-haut (figure 6-. Il l'évolution des cavités présentes dans la pointe. Ces dernières sont moins nombreuses mais de plus grande taille dans le recuit à 450°C que dans le recuit à 400°C. Ces cavités ont été segmentées et comptées à l'aide du logiciel ImageJ, les histogrammes obtenus en mesurant la taille de ces cavités dans les pointes 3 et 4 sont proposés en figure 6-22. On mesure ainsi un volume moyen des cavités de 15 nm<sup>3</sup> pour celles de la pointe 3 (soit un rayon moyen d'environ 1,5 nm) et de 166 nm<sup>3</sup> pour celles de la pointe 4 (soit un rayon moyen d'environ 3,4 nm).

Mais compte tenu de la proximité en termes de niveau de gris entre les deux phases de la

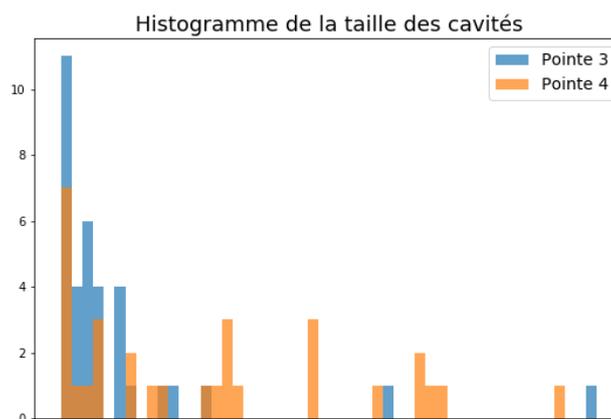


Figure 6-22 : Histogramme des tailles des cavités dans les pointes 3 et 4.

couche active, il est nécessaire de recourir aux techniques analytiques pour obtenir une information chimique.

La tomographie analytique permet de séparer les deux phases chimiques présentes au sein de la couche de GST pour les recuits à partir de 400°.

Sur les pointes 2 et 3, on voit à la fois l'intérêt et les limites des méthodes que nous avons introduits. En effet, ces dernières permettent d'obtenir différentes reconstructions avec un nombre réduit de projections, malgré la présence de bruit ou d'une certaine inconsistance dans les données initiales. Cependant, on voit en comparant les figures 6-16 et 6-18 la différence d'aspect dans les images reconstruites selon le terme de parcimonie choisi.

Ayant reconstruit plusieurs pointes à différentes températures, il est possible d'obtenir des informations morphologiques quantitatives à partir de celles-ci. Un rendu 3D et le rapport

surfactive dans chaque coupe entre les deux phases en fonction de l'épaisseur de la couche pour les pointes 2, 3 et 4 sont fournis en figure 6-23. Ces profils montrent que pour une température de recuit de 400°C, la séparation de phase ne se fait pas encore sur toute l'épaisseur de la couche mais seulement jusqu'à environ 60 nm de profondeurs, contrairement à ce qui peut être observé sur la pointe 4 où la séparation se fait sur toute l'épaisseur de la couche déposée.

On voit aussi que les différentes reconstructions fournissent des résultats proches mais pas tout à fait les mêmes : pour la pointe 3, on constate que TV cause un lissage trop important qui mène à une estimation plus faible de la fraction occupée par la phase GST.

Si les ondelettes Db4 et Bior4.4 donnent des résultats similaires, ce n'est pas le cas pour HOTV qui sous-estime fraction de GST par rapport aux autres méthodes pour la pointe 2, ou pour TV qui la sous-estime sur la pointe 3. On peut aussi noter que les ondelettes de Haar et TV donnent des résultats proches, ce qui est attendu étant considéré que les deux termes de parcimonie supposent un objet constant par morceaux.

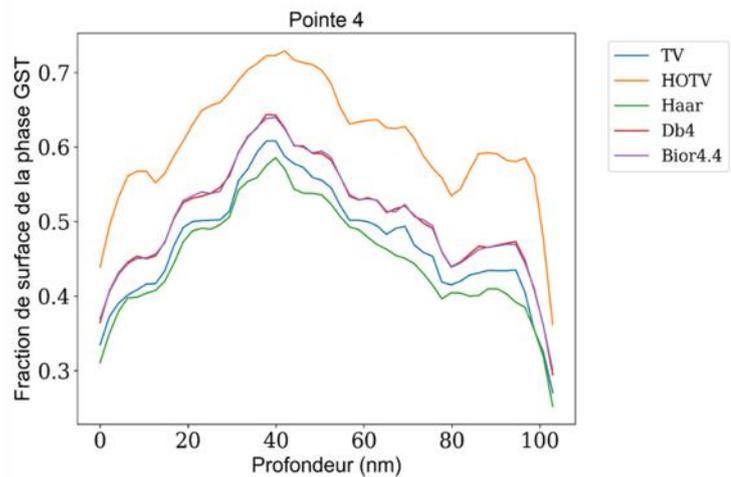
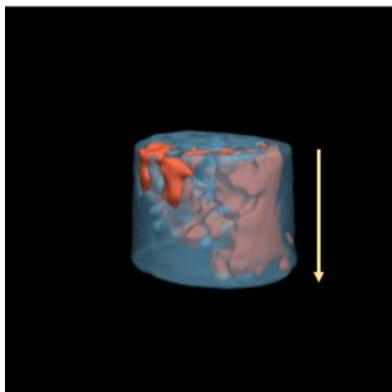
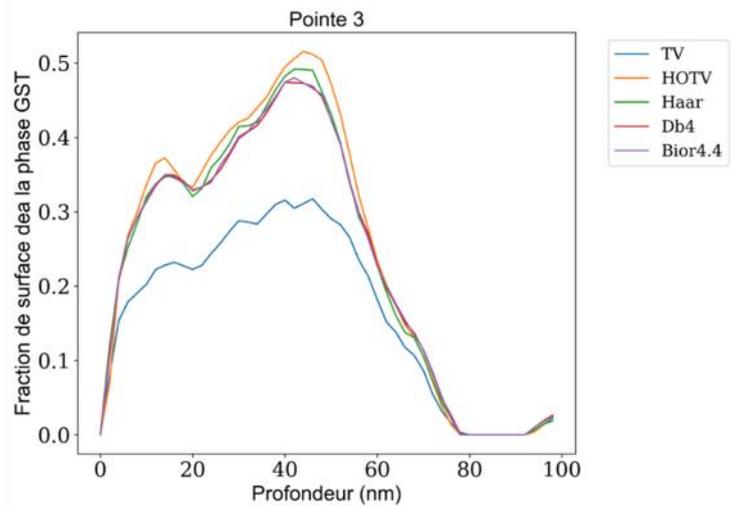
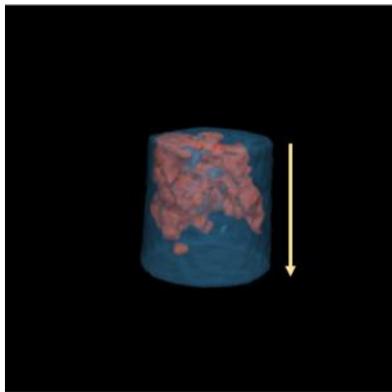
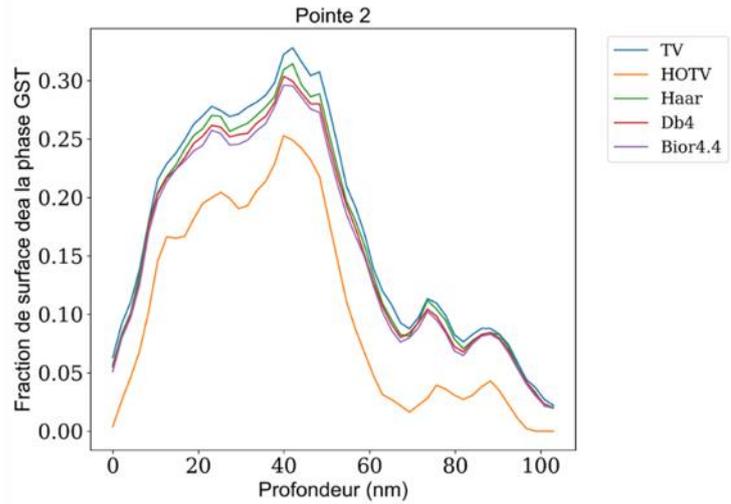
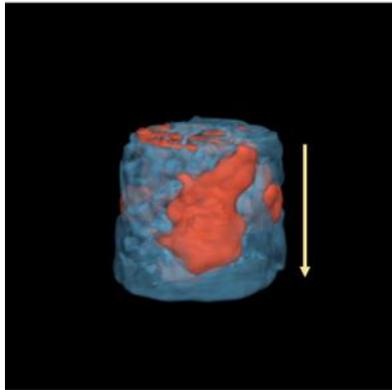


Figure 6-23 : Visualisation 3D du volume reconstruit (à gauche) et fraction de surface occupée par la phase GST le long de la couche de GST calculée avec différents termes de parcimonie (à droite) pour la pointe 2 (en haut), la pointe 3 (au centre) et la pointe 4 (en bas). La flèche jaune marque le début et la fin des coupes choisies pour les profils.

## 6.6. Discussion

Ce chapitre montre bien les enjeux expérimentaux en tomographie électronique analytique. Le temps d'acquisition d'un jeu de données spectroscopiques complet étant très long, ces dernières sont donc sujettes à plusieurs sources de variations qui peuvent compromettre la qualité des résultats. Les deux types d'acquisition (EDX et EELS) permettent d'obtenir des résultats expérimentaux similaires pour la séparation des deux phases chimiques, comme cela se voit pour certaines acquisitions simultanées de la pointe 4. Cela montre que ces deux techniques sont pour une grande part complémentaire.

Nous disposons aussi d'une partie d'acquisitions STEM-EELS avec des conditions expérimentales comparables pour les trois températures de recuit. Ceci nous a permis d'obtenir des résultats qui laissent envisager des expériences de type tomographie analytique in-situ. Cependant, comme le montre l'importante dégradation des pointes 1 et 2 aux cours des acquisitions, il faudra alors être particulièrement attentif à la façon dont sont conduites ces acquisitions pour éviter d'endommager la pointe, et disposer d'un porte-échantillon adapté pour de la tomographie in-situ.

Pour les reconstructions, les méthodes utilisant les ondelettes se révèlent aussi particulièrement adaptées. En effet, elles permettent des reconstructions de certaines structures qui sont lissées par les méthodes utilisant le gradient, comme certaines inclusions d'une phase dans l'autre, et fournissent de meilleurs résultats lorsque le nombre de projections acquises est assez faible (18 projections pour les pontes 3 et 4 ici reconstruites). Le choix du type peut encore être optimisé, et étudié systématiquement en tenant compte du bruit dans les projections selon la technique analytique utilisée.

# Discussion générale

Au cours de cette thèse nous avons proposé différentes méthodes pour le traitement des données spectroscopiques et la reconstruction 3D pour la tomographie électronique analytique.

Nous avons ainsi appliqué des méthodes statistiques sur les données tomographiques acquises en modes EELS et EDX pour identifier les composantes chimiques présentes dans l'échantillon ainsi que les distributions spatiales de celles-ci pour chaque angle d'acquisition. Ces méthodes permettent donc d'accélérer le traitement spectral de données tomographiques mais aussi de séparer les composantes spectrales spécifiques qui ne pourraient pas l'être avec des méthodes de traitement élémentaire classique. Nous avons ensuite fait appel à la variation totale mais aussi à ses dérivées d'ordre plus élevé et à certaines bases d'ondelettes. Ceci permet d'avoir des reconstructions fidèles avec moins de projections que ce qui est classiquement recommandé, et d'étendre l'application du *Compressed Sensing* à des objets non constants par morceaux.

Cependant nous avons proposé des méthodes qui laissent un choix assez important à l'utilisateur : tout d'abord, il faut faire un choix sur la technique expérimentale analytique à utiliser : STEM-EELS ou STEM-EDX. Ensuite, il faut choisir une méthode de traitement statistique. Et enfin l'utilisation des techniques que nous avons proposées repose sur le choix d'un terme de parcimonie.

L'ensemble des résultats décrits dans ce manuscrit nous permet de discuter maintenant chacun de ces choix et proposer ainsi une méthodologie pour le traitement et la reconstruction des données en tomographie électronique analytique.

Le choix de la technique de spectroscopie, entre STEM-EELS et STEM-EDX peut être fait selon divers critères, qui dépendent de l'échantillon. En STEM-EELS, nous avons surtout utilisés des spectres *Core Loss*, pour lesquels le choix de la plage de pertes d'énergie à acquérir et de la dispersion en énergie de chaque canal est crucial. C'est lui qui va déterminer si l'on peut observer tous les éléments présents dans l'échantillon, ou bien uniquement certains seuils choisis. Ce choix de n'observer que l'un ou l'autre des seuils élémentaires des différentes espèces chimiques présentes dans l'échantillon peut cependant être suffisant pour

certaines analyses comme nous l'avons vu pour la séparation entre le silicium et le silicium oxydé au chapitre 5. En STEM-EDX, nous avons accès directement à la composition globale, cependant la présence d'un bruit plus important et des signaux parasites dans les spectres ne provenant pas de l'échantillon peut causer des difficultés à l'analyse. Ainsi, une utilisation simultanée de ces deux techniques peut permettre d'obtenir des informations plus complètes en choisissant des conditions adaptées pour chacune d'elles. Par exemple utiliser l'EDX pour étudier la composition globale de l'échantillon, se concentrer sur un seuil donné en EELS pour étudier l'évolution d'une espèce précise [124], ou obtenir une information sur les éléments légers en EELS et les éléments plus lourds en EDX.

Au chapitre 2, nous avons présenté l'utilisation de la factorisation en matrice non-négative pour l'analyse des images STEM-EDX et la VCA pour les images STEM-EELS. Ces méthodes de traitement des données spectroscopiques permettent d'obtenir des informations pertinentes à partir d'une série d'image, cependant elles nécessitent une bonne connaissance a priori des échantillons que l'on cherche à caractériser. Le nombre de composantes à estimer dans les techniques de séparation est en effet un paramètre très important à fixer au cours du traitement. Ce dernier peut être estimé par diverses méthodes, mais ces dernières ne peuvent pas complètement se substituer à la connaissance de l'échantillon. En effet en fixant un nombre de composantes dans le modèle, on peut trouver des composantes ayant un sens statistique mais aucun sens physique. Un autre intérêt de l'utilisation des spectroscopies EELS et EDX dans un TEM est qu'elles permettent d'obtenir des résultats quantitatifs en terme de composition chimique, ce que nous n'avons que partiellement abordé ici. Ainsi une perspective possible pour ces méthodes de séparation de sources serait de les associer aux méthodes de quantifications des spectres EELS ou EDX, afin d'obtenir des reconstructions quantitatives. Une première approche de quantification des spectres extraits par VCA sur des images STEM-EDX, à laquelle nous avons participé, peut-être trouvée ici [115]. Dans ce cadre, l'utilisation des reconstructions HAADF peut alors aider à la quantification chimique [125], et permettre d'atteindre des résultats quantitatifs.

Dans le chapitre 6, une approche simultanée pour les acquisitions expérimentales des spectres EDX et des spectres EELS a été essayée sur la pointe 4. Une telle approche poussée plus avant, permettrait un traitement statistique intégrant les deux informations EELS et EDX et ainsi de plus tirer parti d'acquisitions simultanées EELS-EDX lors du traitement des images hyperspectrales. De tels traitements automatiques combinant images EELS et EDX acquises

simultanément ont d'ailleurs récemment été proposés par une équipe de Stockholm [126], il s'agit de coupler les spectres EELS et EDX pour former des images dont les pixels sont la concaténation d'un spectre EELS et un spectre EDX, pour trouver plus facilement des « pixels purs » pour étudier la composition chimique de nano particules métalliques.

Nous avons fait le choix de procéder aux reconstructions après les traitements sur les images hyperspectrales. Cependant, il a déjà été proposé de reconstruire des volumes spectroscopiques [41], en reconstruisant chaque canal en énergie des images hyperspectrales. Les techniques de traitement des spectres que nous avons utilisées pour des images pourraient l'être aussi pour de tels volumes. Mais ce type de reconstructions 4D nécessiterait d'accélérer fortement le temps d'une reconstruction, ce qui est aujourd'hui le point faible de ce type d'approche.

Nous avons vu sur les différentes pointes observées, que les acquisitions de types multi-frame, dans lesquels plusieurs images spectroscopiques successives avec chacune un temps d'acquisition court sont sommées, peuvent s'avérer utiles pour réduire l'endommagement lors des acquisitions.

Nous avons, dans les chapitres 4, 5 et 6 démontré l'intérêt de l'utilisation d'ondelettes comme terme de régularisation pour les reconstructions en tomographie électronique. L'utilisation des différents termes de parcimonie implémentés dans PyETomo pour les méthodes parcimonieuses laisse encore un choix qui peut être difficile à faire lors de l'étape de la reconstruction. Ce dernier dépend de ce que l'on souhaite reconstruire, puisque les différents termes de parcimonie font différentes hypothèses sur l'objet et sont adaptés à différents types d'objets :

- pour un objet constant par morceau l'utilisation de TV ou des ondelettes de Haar est ainsi recommandé,
- pour un objet présentant des variations locales, les ondelettes avec un plus grand nombre de moments nuls est plus indiqué (comme les ondelette Db4 ou Bior4.4 que nous avons utilisées dans ces travaux).

La nature du bruit et son intensité dans les images analytiques doit aussi être pris en compte, comme cela a été vu par l'utilisations d'ondelettes pour les images issues des données EDX.

Dans le cadre du *Compressed Sensing* une garantie sur la reconstruction est fournie en mesurant la cohérence entre les acquisitions et le dictionnaire parcimonieux utilisé. Cette

information pourrait aider à choisir un terme de parcimonie adapté ou à définir un nombre de projections minimales ou de fournir des angles d'acquisitions. Récemment, ce cadre théorique a été proposé pour aider à l'acquisition d'images STEM-EELS [127], une combinaison de ces acquisitions avec les différentes méthodes de reconstruction pourrait aussi aider dans ce sens.

Une autre chose à considérer lors de ce choix est que, dans un même objet, on peut avoir différentes structures pour lesquelles, différents termes de parcimonie seraient adaptés. La présence de structures avec des bords nets au niveau des clusters d'arsenic et de diffusion dans le Fin dopé à l'arsenic présenté au chapitre 5 montre bien les difficultés d'un choix adapté pour toute une structure. Pour ce genre d'objet, l'utilisation de plusieurs dictionnaires parcimonieux en même temps pourrait se révéler intéressante, par exemple en combinant TV et un type d'ondelettes donné. Les dernières techniques de reconstructions pour la tomographie électronique reconstruisent simultanément les différents volumes élémentaires ou HAADF [47], [48] avec d'autres termes de parcimonie, voire en utilisant des parcimonie jointes entre les différents volumes. On peut ainsi envisager d'ajouter ce type d'approches pour améliorer l'outil PyETomo pour des reconstructions simultanées ou hybrides, régularisées avec des ondelettes.

# Conclusion et perspectives

Au chapitre 1, nous avons présenté les différentes méthodes de nano-caractérisation 3D chimiques, et parmi celles-ci la tomographie électronique, et en particulier la tomographie électronique analytique.

Au chapitre 2, nous avons présenté les différentes spectroscopies utilisées en tomographie électronique analytique, EELS et EDX. Nous avons dans ce chapitre aussi présenté plusieurs méthodes de traitement de type séparation aveugle de sources pour les images STEM-EELS et STEM-EDX.

Dans le chapitre 3, nous avons introduit les différentes méthodes de reconstruction tomographiques, pour présenter au chapitre 4 le cadre théorique de l'acquisition comprimée et l'outil PyETomo que nous avons développé pour les reconstructions tomographiques utilisant des bases d'ondelettes comme terme de régularisation parcimonieuse.

Au chapitre 5, nous avons montré ce que l'utilisation des méthodes de séparations de sources et de reconstruction à l'aide de l'outil que nous avons développées permettent d'obtenir sur des structures de Silicium dopées à l'arsenic.

Et au chapitre 6, nous les avons appliquées sur une série de pointes d'un même matériau recuit à différentes températures, permettant ainsi de mettre en évidence, et de suivre à plusieurs températures, la séparation de deux phases dans une couche de GST recuite à différente température.

Une première perspective serait de compléter l'outil PyETomo que nous avons développé au cours de cette thèse. Une première piste d'amélioration pourrait être d'ajouter un opérateur de projection de type matrice de projection, plus classique en tomographie que la NUFFT, ceci pourrait être fait par exemple en intégrant aussi l'outil ASTRA [77] pour pouvoir choisir différents termes d'attache aux données. Un autre ajout serait d'utiliser d'autres outils pour le calcul de transformées parcimonieuses, par exemple en intégrant plus avant l'outil PyETomo avec l'outil PySAP dont il est issu, pour pouvoir utiliser l'ensemble des transformées déjà développées dans des outils comme Sparse2D, comme les curvelets par exemple.

Cependant, ces méthodes numériques ont un coup en termes de temps de calcul qui peut ne pas être négligeable. Sur ce point, une amélioration des différentes implémentations des

algorithmes utilisés est aussi envisageable, notamment d'avoir recours à du calcul distribué ou parallèle. Ceci serait particulièrement intéressant pour les reconstructions HAADF qui sont faites par reconstruction 2D successives, ou des reconstructions spectroscopiques 4D pour lesquels chaque canal d'énergie serait reconstruit. Pour cela, les dernières propositions utilisant des réseaux de neurones profonds comme opérateur de projections [123], [124] pourrait permettre d'améliorer à la fois les reconstructions et le temps de calcul nécessaire pour ces dernières.

Nous avons aussi rapidement évoqué en présentant la tomographie électronique analytique, les méthodes de reconstructions de type hybrides, c'est-à-dire reconstruisant simultanément les différents volumes correspondant aux différentes phases chimiques et aux images HAADF pour exploiter des informations qui peuvent être présentes dans plusieurs volumes. Cela a pu être proposé en combinant les gradients des images élémentaires et des images HAADF en tomographie STEM-EDX [45], [123]. Cependant ces méthodes supposent que les informations que l'on cherche sont en fait les mêmes dans les différents volumes à reconstruire, ce qui peut être assez limitant. Ce type d'approche pourrait aussi être implémentées pour compléter PyETomo en utilisant des ondelettes pour chaque jeu d'images à reconstruire et en imposant une parcimonie sur la reconstruction 4D par exemple.

L'outil que nous avons développé pour les reconstructions tomographiques régularisées et présenté au chapitre 4, pourrait aussi être utilisée pour d'autre type de tomographie ou sur des échantillons biologiques ou préparés en lame, puisque les méthodes de reconstructions sont communes à toutes les tomographies basées sur les projections. Il serait alors nécessaire de vérifier à quel point les méthodes que nous avons ici présentées permettent d'améliorer les problématiques de *missing wedge*, et le cas échéant d'envisager des applications de tomographie analytique à d'autres échantillons que des pointes, comme des nanoparticules [128].

Nous avons aussi déjà évoqué dans la discussion l'intérêt de pouvoir combiner les deux techniques de spectroscopies sur des acquisitions simultanées [121], ainsi que les traitements statistiques utilisant ces acquisitions simultanées [126]. Une autre perspective serait de procéder simultanément à la reconstruction et au démixage des images spectroscopiques. On peut imaginer ainsi résoudre un problème de minimisation du type :

$$\min_x \|(Px)S - y\|_2^2 + \lambda \|\Psi x\|_1$$

où  $P$  est un opérateur de projection ou d'attache aux données,  $S$  les spectres extraits par VCA ou une autre méthode,  $y$  les données spectroscopiques, le terme de droite un terme de régularisation et  $x$  les volumes que l'on cherche à reconstruire.

Cela nécessiterait d'utiliser des méthodes d'alignement post-acquisition pour les images hyperspectrales. Nous avons dans ce manuscrit assez peu évoqué les différentes techniques d'alignement, mais leur intégration aux méthodes de reconstruction est aussi une piste d'amélioration possible pour la tomographie en général.

Ayant précédemment mis en avant le fait que les méthodes que nous avons mises en place au cours de ces travaux nécessite une certaine connaissance de l'échantillon observé, une perspective est alors d'utiliser la tomographie électronique dans des approches la combinant avec d'autres méthodes de nano-caractérisation, comme la sonde atomique tomographique [129], ou bien en FIB-3D pour des caractérisations à différentes échelles. Et utiliser des informations provenant de chacune de ces méthodes pour aider à l'utilisations optimale de chacune de ces techniques.

Du point de vu instrumental, aujourd'hui de nouveaux dispositifs d'acquisition avec de nouvelles caméras à détection directe des électrons sont disponibles [130]. Par exemple, le nouveau GIF Continuum ou les caméra K3 [131], permettraient d'obtenir des images STEM-EELS avec des doses électroniques et des temps d'acquisition bien plus faibles que sur un GIF Quantum avec une caméra classique. Combinées aux méthodes de reconstruction que nous avons ici proposées, ces avancées instrumentales permettraient une utilisation plus large de la tomographie électronique analytique.

Avec la possibilité de limiter le nombre de projections nécessaires pour les reconstructions tomographiques, on peut alors envisager, en ajoutant l'acquisition de plusieurs projections, à étendre ces méthodes sur des études in-situ en température [132], des applications de type tomographie électronique analytique *in-situ* ou *operando*.

# Bibliographie

- [1] M. (1867-1934) A. du texte Curie, La radiologie et la guerre / par Mme Pierre Curie,... 1921.
- [2] J. Radon, « Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten », *Berichte Über Verhandlungen K.-Sächs. Akad. Wiss. Zu Leipz. Math.-Phys. Kl.*, vol. 69, p. 262-277, 1917.
- [3] A. M. Cormack, « Representation of a Function by Its Line Integrals, with Some Radiological Applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 9, p. 2722-2727, sept. 1963, doi: 10.1063/1.1729798.
- [4] G. N. Hounsfield, « A method of and apparatus for examination of a body by radiation such as x or gamma radiation », GB1283915A, août 02, 1972.
- [5] D. J. De Rosier et A. Klug, « Reconstruction of Three Dimensional Structures from Electron Micrographs », *Nature*, vol. 217, p. 130, janv. 1968.
- [6] W. Hoppe, H. J. Schramm, M. Sturm, N. Hunsmann, et J. Gaßmann, « Three-Dimensional Electron Microscopy of Individual Biological Objects: Part I. Methods », *Z. Für Naturforschung A*, vol. 31, n° 6, p. 645-655, juin 1976, doi: 10.1515/zna-1976-0622.
- [7] J. Walz, D. Typke, M. Nitsch, A. J. Koster, R. Hegerl, et W. Baumeister, « Electron Tomography of Single Ice-Embedded Macromolecules: Three-Dimensional Alignment and Classification », *J. Struct. Biol.*, vol. 120, n° 3, p. 387-395, déc. 1997, doi: 10.1006/jsbi.1997.3934.
- [8] M. Isaacson et D. Johnson, « The microanalysis of light elements using transmitted energy loss electrons », *Ultramicroscopy*, vol. 1, n° 1, p. 33-52, juill. 1975, doi: 10.1016/S0304-3991(75)80006-4.
- [9] G. Möbus, R. C. Doole, et B. J. Inkson, « Spectroscopic electron tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 96, n° 3, p. 433-451, sept. 2003, doi: 10.1016/S0304-3991(03)00106-2.
- [10] S. M. Collins et P. A. Midgley, « Progress and opportunities in EELS and EDS tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 180, p. 133-141, sept. 2017, doi: 10.1016/j.ultramic.2017.01.003.
- [11] M. F. Hayles et D. a. M. D. Winter, « An introduction to cryo-FIB-SEM cross-sectioning of frozen, hydrated Life Science samples », *J. Microsc.*, vol. n/a, n° n/a, doi: 10.1111/jmi.12951.
- [12] M. Cantoni et L. Holzer, « Advances in 3D focused ion beam tomography », *MRS Bull.*, vol. 39, n° 4, p. 354-360, avr. 2014, doi: 10.1557/mrs.2014.54.
- [13] M. K. Miller et R. G. Forbes, « Atom probe tomography », *Mater. Charact.*, vol. 60, n° 6, p. 461-469, juin 2009, doi: 10.1016/j.matchar.2009.02.007.
- [14] J. Frank, *Electron Tomography: Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell*. Springer New York, 2010.
- [15] T. Sanders, M. Prange, C. Akatay, et P. Binev, « Physically motivated global alignment method for electron tomography », *Adv. Struct. Chem. Imaging*, vol. 1, n° 1, p. 4, avr. 2015, doi: 10.1186/s40679-015-0005-7.

- [16] T. PRINTEMPS, « Automatic denoising, alignment and reconstruction in electron tomography – Materials Science Applications », Theses, Université Joseph Fourier - Grenoble, 2016.
- [17] D. Gürsoy et al., « Rapid alignment of nanotomography data using joint iterative reconstruction and reprojection », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 11818, sept. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12141-9.
- [18] D. Laloum, « Tomographie par rayons X haute résolution: application à l'intégration 3D pour la microélectronique », p. 240.
- [19] Y. Guan et al., « Analysis of the three-dimensional microstructure of a solid-oxide fuel cell anode using nano X-ray tomography », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 4, p. 1915-1919, févr. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.059.
- [20] J. Kastner et C. Heinzl, « X-Ray Tomography », in *Handbook of Advanced Non-Destructive Evaluation*, N. Ida et N. Meyendorf, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 1-72.
- [21] « ZEISS Xradia 810 Ultra ». <https://www.zeiss.fr/microscopie/produits/microscopie-a-rayons-x/xradia-810-ultra.html> (consulté le oct. 08, 2020).
- [22] A. Tkachuk, F. Duerwer, H. Cui, M. Feser, S. Wang, et W. Yun, « X-ray computed tomography in Zernike phase contrast mode at 8 keV with 50-nm resolution using Cu rotating anode X-ray source », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 222, n° 11/2007, janv. 2007, doi: 10.1524/zkri.2007.222.11.650.
- [23] R. K. Leary et P. A. Midgley, « Electron Tomography in Materials Science », in *Springer Handbook of Microscopy*, P. W. Hawkes et J. C. H. Spence, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 2-2.
- [24] J. Miao, P. Ercius, et S. J. L. Billinge, « Atomic electron tomography: 3D structures without crystals », *Science*, vol. 353, n° 6306, p. aaf2157, sept. 2016, doi: 10.1126/science.aaf2157.
- [25] K. Lepinay, F. Lorut, R. Pantel, et T. Epicier, « Chemical 3D tomography of 28nm high K metal gate transistor: STEM XEDS experimental method and results », *Micron*, vol. 47, p. 43-49, avr. 2013, doi: 10.1016/j.micron.2013.01.004.
- [26] C. Phatak, A. K. Petford-Long, et M. De Graef, « Three-Dimensional Study of the Vector Potential of Magnetic Structures », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, n° 25, p. 253901, juin 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.253901.
- [27] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2<sup>e</sup> éd. Springer US, 2009.
- [28] M. Karlík et B. Jouffrey, « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction », p. 20, 2008.
- [29] P. A. Midgley et M. Weyland, « 3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 96, n° 3, p. 413-431, sept. 2003, doi: 10.1016/S0304-3991(03)00105-0.
- [30] « Tomography 4 | EM Software | Cryo Tomography - FR ». [//www.thermofisher.com/fr/fr/home/electron-microscopy/products/software-em-3d-vis/tomography-4-software.html](http://www.thermofisher.com/fr/fr/home/electron-microscopy/products/software-em-3d-vis/tomography-4-software.html) (consulté le sept. 24, 2020).
- [31] P. A. Midgley, M. Weyland, J. M. Thomas, et B. F. G. Johnson, « Z-Contrast tomography: a technique in three-dimensional nanostructural analysis based on Rutherford scattering », *Chem. Commun.*, vol. 0, n° 10, p. 907-908, janv. 2001, doi: 10.1039/B101819C.

- [32] G. Möbus et B. J. Inkson, « Three-dimensional reconstruction of buried nanoparticles by element-sensitive tomography based on inelastically scattered electrons », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 9, p. 1369-1371, août 2001, doi: 10.1063/1.1400080.
- [33] R. K. Leary et P. A. Midgley, « Analytical electron tomography », *MRS Bull.*, vol. 41, n° 7, p. 531-536, 2016, doi: 10.1557/mrs.2016.132.
- [34] J. Biskupek, J. Leschner, P. Walther, et U. Kaiser, « Optimization of STEM tomography acquisition — A comparison of convergent beam and parallel beam STEM tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 110, n° 9, p. 1231-1237, août 2010, doi: 10.1016/j.ultramic.2010.05.008.
- [35] « Model 2020 | Fischione ». <https://www.fischione.com/products/holders/model-2020-advanced-tomography-holder> (consulté le sept. 25, 2020).
- [36] P. Penczek, M. Marko, K. Buttle, et J. Frank, « Double-tilt electron tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 60, n° 3, p. 393-410, oct. 1995, doi: 10.1016/0304-3991(95)00078-X.
- [37] S. Lanzavecchia et al., « Conical tomography of freeze-fracture replicas: a method for the study of integral membrane proteins inserted in phospholipid bilayers », *J. Struct. Biol.*, vol. 149, n° 1, p. 87-98, janv. 2005, doi: 10.1016/j.jsb.2004.09.004.
- [38] N. Kawase, M. Kato, H. Nishioka, et H. Jinnai, « Transmission electron microtomography without the “missing wedge” for quantitative structural analysis », *Ultramicroscopy*, vol. 107, n° 1, p. 8-15, janv. 2007, doi: 10.1016/j.ultramic.2006.04.007.
- [39] P. Bleu et al., « Specifications for Hard Condensed Matter Specimens for Three-Dimensional High-Resolution Tomographies », *Microsc. Microanal.*, vol. 19, n° 3, p. 726-739, juin 2013, doi: 10.1017/S1431927613000330.
- [40] « In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography - ScienceDirect ». <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399106001203> (consulté le déc. 01, 2020).
- [41] K. Jarausch, P. Thomas, D. N. Leonard, R. Twesten, et C. R. Booth, « Four-dimensional STEM-EELS: Enabling nano-scale chemical tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 109, n° 4, p. 326-337, mars 2009, doi: 10.1016/j.ultramic.2008.12.012.
- [42] G. Haberer, A. Orthacker, M. Albu, J. Li, et G. Kothleitner, « Nanoscale voxel spectroscopy by simultaneous EELS and EDS tomography », *Nanoscale*, vol. 6, p. 14563-14569, 2014.
- [43] D. Rossouw et al., « Blind source separation aided characterization of the  $\gamma'$  strengthening phase in an advanced nickel-based superalloy by spectroscopic 4D electron microscopy », *Acta Mater.*, vol. 107, p. 229-238, avr. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.01.042.
- [44] O. Nicoletti, F. de la Peña, R. K. Leary, D. J. Holland, C. Ducati, et P. A. Midgley, « Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles », *Nature*, vol. 502, n° 7469, p. 80-84, oct. 2013, doi: 10.1038/nature12469.
- [45] S. M. Collins, E. Ringe, M. Duchamp, Z. Saghi, R. E. Dunin-Borkowski, et P. A. Midgley, « Eigenmode Tomography of Surface Charge Oscillations of Plasmonic Nanoparticles by Electron Energy Loss Spectroscopy », *ACS Photonics*, vol. 2, n° 11, p. 1628-1635, nov. 2015, doi: 10.1021/acsp Photonics.5b00421.
- [46] Z. Saghi et al., « Three-Dimensional Morphology of Iron Oxide Nanoparticles with Reactive Concave Surfaces. A Compressed Sensing-Electron Tomography (CS-ET) Approach », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 11, p. 4666-4673, 2011, doi: 10.1021/nl202253a.

- [47] Z. Zhong, W. J. Palenstijn, J. Adler, et K. J. Batenburg, « EDS tomographic reconstruction regularized by total nuclear variation joined with HAADF-STEM tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 191, p. 34-43, août 2018, doi: 10.1016/j.ultramic.2018.04.011.
- [48] R. Huber, G. Haberfehlner, M. Holler, G. Kothleitner, et K. Bredies, « Total generalized variation regularization for multi-modal electron tomography », *Nanoscale*, vol. 11, n° 12, p. 5617-5632, mars 2019, doi: 10.1039/C8NR09058K.
- [49] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer US, 2014.
- [50] R. F. Egerton, « Energy-Loss Instrumentation », in *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, R. F. Egerton, Éd. Boston, MA: Springer US, 2011, p. 29-109.
- [51] « EELS.info ». <https://eels.info/> (consulté le oct. 02, 2020).
- [52] J. Scott et al., « Near-simultaneous dual energy range EELS spectrum imaging », *Ultramicroscopy*, vol. 108, n° 12, p. 1586-1594, nov. 2008, doi: 10.1016/j.ultramic.2008.05.006.
- [53] C. Colliex et al., « Multi-dimensional and multi-signal approaches in scanning transmission electron microscopes », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, n° 1903, p. 3845-3858, sept. 2009, doi: 10.1098/rsta.2009.0128.
- [54] « How to optimize your EELS experiments by adjusting the collection angle of your spectrometer », Wiley Analytical Science. <https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/micro.140> (consulté le juill. 10, 2020).
- [55] R. F. Egerton, « Plasmon Energies and Inelastic Mean Free Paths », in *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, R. F. Egerton, Éd. Boston, MA: Springer US, 2011, p. 419-422.
- [56] « Gatan Microscopy Suite Software | Gatan, Inc. » <https://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software#media-library> (consulté le oct. 02, 2020).
- [57] « hyperspy/hyperspy v1.4.1 | Zenodo ». <https://zenodo.org/record/1469364#.W-qbHtVKiUk> (consulté le nov. 13, 2018).
- [58] H. S. von Harrach, P. Dona, B. Freitag, H. Soltau, A. Niculae, et M. Rohde, « An integrated multiple silicon drift detector system for transmission electron microscopes », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 241, p. 012015, juill. 2010, doi: 10.1088/1742-6596/241/1/012015.
- [59] P. Schlossmacher, D. O. Klenov, B. Freitag, et F. Company, « Nanoscale Chemical Compositional Analysis with an Innovative S/TEM-EDX System », p. 5.
- [60] T. J. A. Slater, A. Janssen, P. H. C. Camargo, M. G. Burke, N. J. Zaluzec, et S. J. Haigh, « STEM-EDX tomography of bimetallic nanoparticles: A methodological investigation », *Ultramicroscopy*, vol. 162, p. 61-73, mars 2016, doi: 10.1016/j.ultramic.2015.10.007.
- [61] « ESPRIT Imaging Software », Bruker.com. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/eds-wds-ebsd-sem-micro-xrf-and-sem-micro-ct/esprit-2/spectrometry-functions/esprit-imaging.html> (consulté le oct. 02, 2020).
- [62] N. Otsu, « A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms », *IEEE Trans. Syst. Man Cybern.*, vol. 9, n° 1, p. 62-66, janv. 1979, doi: 10.1109/TSMC.1979.4310076.
- [63] I. T. Jolliffe, *Principal Component Analysis and Factor Analysis*. New York, NY: Springer New York, 1986.
- [64] M. R. Keenan et P. G. Kotula, « Accounting for Poisson noise in the multivariate analysis of ToF-SIMS spectrum images », *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, n° 3, p. 203-212, 2004, doi: 10.1002/sia.1657.

- [65] P. Potapov, P. Longo, et E. Okunishi, « Enhancement of noisy EDX HRSTEM spectrum-images by combination of filtering and PCA », *Micron*, vol. 96, p. 29-37, mai 2017, doi: 10.1016/j.micron.2017.02.001.
- [66] A. Hyvärinen et E. Oja, « Independent component analysis: algorithms and applications », *Neural Netw.*, vol. 13, n° 4-5, p. 411-430, juin 2000, doi: 10.1016/S0893-6080(00)00026-5.
- [67] F. de la Peña, M.-H. Berger, J.-F. Hochepped, F. Dynys, O. Stephan, et M. Walls, « Mapping titanium and tin oxide phases using EELS: An application of independent component analysis », *Ultramicroscopy*, vol. 111, n° 2, p. 169-176, janv. 2011, doi: 10.1016/j.ultramic.2010.10.001.
- [68] M. W. Berry, M. Browne, A. N. Langville, V. P. Pauca, et R. J. Plemmons, « Algorithms and applications for approximate nonnegative matrix factorization », *Comput. Stat. Data Anal.*, vol. 52, n° 1, p. 155-173, 2007, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.csda.2006.11.006>.
- [69] M. Shiga et al., « Sparse modeling of EELS and EDX spectral imaging data by nonnegative matrix factorization », *Ultramicroscopy*, vol. 170, p. 43-59, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.08.006>.
- [70] M. Shiga et S. Muto, « High Spatial Resolution Hyperspectral Imaging with Machine-Learning Techniques », in *Nanoinformatics*, I. Tanaka, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2018, p. 179-203.
- [71] L. Miao et H. Qi, « Endmember Extraction From Highly Mixed Data Using Minimum Volume Constrained Nonnegative Matrix Factorization », *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 45, n° 3, p. 765-777, mars 2007, doi: 10.1109/TGRS.2006.888466.
- [72] J. M. P. Nascimento et J. M. B. Dias, « Vertex component analysis: a fast algorithm to unmix hyperspectral data », *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 43, n° 4, p. 898-910, avr. 2005, doi: 10.1109/TGRS.2005.844293.
- [73] J. M. Bioucas-Dias et M. A. T. Figueiredo, « Alternating direction algorithms for constrained sparse regression: Application to hyperspectral unmixing », in *2010 2nd Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing*, juin 2010, p. 1-4, doi: 10.1109/WHISPERS.2010.5594963.
- [74] N. Dobigeon et N. Brun, « Spectral mixture analysis of EELS spectrum-images », *Ultramicroscopy*, vol. 120, n° Supplement C, p. 25-34, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.05.006>.
- [75] F. Natterer, *The Mathematics of Computerized Tomography*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2001.
- [76] D. Gürsoy, F. De Carlo, X. Xiao, et C. Jacobsen, « TomoPy: a framework for the analysis of synchrotron tomographic data », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 21, n° 5, p. 1188-1193, sept. 2014, doi: 10.1107/S1600577514013939.
- [77] W. J. Palenstijn, J. Bédorf, J. Sijbers, et K. J. Batenburg, « A distributed ASTRA toolbox », *Adv. Struct. Chem. Imaging*, vol. 2, n° 1, p. 19, déc. 2016, doi: 10.1186/s40679-016-0032-z.
- [78] A. Bilgot, « Méthodes locales d'identification de surfaces de discontinuité à partir de projections tronquées pour l'imagerie interventionnelle », phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- [79] R. A. Crowther, D. J. DeRosier, et A. Klug, « The Reconstruction of a Three-Dimensional Structure from Projections and its Application to Electron Microscopy », *Proc. R. Soc.*

- Lond. Math. Phys. Eng. Sci., vol. 317, n° 1530, p. 319–340, 1970, doi: 10.1098/rspa.1970.0119.
- [80] F. Marone et M. Stampanoni, « Regridding reconstruction algorithm for real-time tomographic imaging », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 19, n° 6, p. 1029-1037, nov. 2012, doi: 10.1107/S0909049512032864.
- [81] B. A. Dowd et al., « Developments in synchrotron x-ray computed microtomography at the National Synchrotron Light Source », Denver, CO, sept. 1999, p. 224-236, doi: 10.1117/12.363725.
- [82] J. D. O’Sullivan, « A Fast Sinc Function Gridding Algorithm for Fourier Inversion in Computer Tomography », *IEEE Trans. Med. Imaging*, vol. 4, n° 4, p. 200-207, déc. 1985, doi: 10.1109/TMI.1985.4307723.
- [83] A. Averbuch, R. R. Coifman, D. L. Donoho, M. Elad, et M. Israeli, « Fast and accurate Polar Fourier transform », *Appl. Comput. Harmon. Anal.*, vol. 21, n° 2, p. 145-167, 2006, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.acha.2005.11.003>.
- [84] J. Miao, F. Förster, et O. Levi, « Equally sloped tomography with oversampling reconstruction », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 5, p. 052103, août 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.052103.
- [85] B. Subiza, E. Gimeno-Nieves, J. M. Lopez-Sanchez, et J. Fortuny-Guasch, « Nonuniform FFTs (NUFFT) algorithms applied to SAR imaging », in *SAR Image Analysis, Modeling, and Techniques VI*, janv. 2004, vol. 5236, p. 72-79, doi: 10.1117/12.511252.
- [86] A. Camps, M. Vall-llossera, I. Corbella, F. Torres, et N. Duffo, « Angular and Radiometric Resolution of Y-Shaped Nonuniform Synthetic Aperture Radiometers for Earth Observation », *IEEE Geosci. Remote Sens. Lett.*, vol. 5, n° 4, p. 793-795, oct. 2008, doi: 10.1109/LGRS.2008.2005915.
- [87] J.-M. Lin, « Python Non-Uniform Fast Fourier Transform (PyNUFFT): An Accelerated Non-Cartesian MRI Package on a Heterogeneous Platform (CPU/GPU) », *J. Imaging*, vol. 4, n° 3, p. 51, mars 2018, doi: 10.3390/jimaging4030051.
- [88] A. Dutt et V. Rokhlin, « Fast Fourier Transforms for Nonequispaced Data », *SIAM J. Sci. Comput.*, vol. 14, n° 6, p. 1368-1393, nov. 1993, doi: 10.1137/0914081.
- [89] J. A. Fessler et B. P. Sutton, « Nonuniform fast Fourier transforms using min-max interpolation », *IEEE Trans. Signal Process.*, vol. 51, n° 2, p. 560-574, févr. 2003, doi: 10.1109/TSP.2002.807005.
- [90] R. Gordon, R. Bender, et G. T. Herman, « Algebraic reconstruction techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography », *J. Theor. Biol.*, vol. 29, n° 3, p. 471-481, 1970.
- [91] A. H. Andersen et A. C. Kak, « Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique (SART): A superior implementation of the ART algorithm », *Ultrason. Imaging*, vol. 6, n° 1, p. 81-94, 1984, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0161-7346\(84\)90008-7](http://dx.doi.org/10.1016/0161-7346(84)90008-7).
- [92] P. Gilbert, « Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections », *J. Theor. Biol.*, vol. 36, n° 1, p. 105-117, 1972, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5193\(72\)90180-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5193(72)90180-4).
- [93] G. T. Herman et A. Kuba, Éd., *Advances in Discrete Tomography and Its Applications*. Boston, MA: Birkhäuser Boston, 2007.
- [94] K. J. Batenburg et J. Sijbers, « DART: A Practical Reconstruction Algorithm for Discrete Tomography », *IEEE Trans. Image Process.*, vol. 20, n° 9, p. 2542-2553, sept. 2011, doi: 10.1109/TIP.2011.2131661.

- [95] E. J. Candes, J. Romberg, et T. Tao, « Robust uncertainty principles: exact signal reconstruction from highly incomplete frequency information », *IEEE Trans. Inf. Theory*, vol. 52, n° 2, p. 489-509, févr. 2006, doi: 10.1109/TIT.2005.862083.
- [96] E. J. Candes et M. B. Wakin, « An Introduction To Compressive Sampling », *IEEE Signal Process. Mag.*, vol. 25, n° 2, p. 21-30, mars 2008, doi: 10.1109/MSP.2007.914731.
- [97] B. Goris, W. V. den Broek, K. J. Batenburg, H. H. Mezerji, et S. Bals, « Electron tomography based on a total variation minimization reconstruction technique », *Ultramicroscopy*, vol. 113, p. 120-130, 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.11.004>.
- [98] J.-L. Starck, F. Murtagh, et J. Fadili, *Sparse Image and Signal Processing: Wavelets and Related Geometric Multiscale Analysis*, 2<sup>e</sup> éd. Cambridge University Press, 2015.
- [99] S. Foucart et H. Rauhut, *A Mathematical Introduction to Compressive Sensing*. Birkhäuser Basel, 2013.
- [100] E. J. Candes et Y. Plan, « A Probabilistic and RIPless Theory of Compressed Sensing », *IEEE Trans. Inf. Theory*, vol. 57, n° 11, p. 7235-7254, nov. 2011, doi: 10.1109/TIT.2011.2161794.
- [101] N. Chauffert, P. Ciuciu, J. Kahn, et P. Weiss, « Variable Density Sampling with Continuous Trajectories », *SIAM J. Imaging Sci.*, vol. 7, n° 4, p. 1962-1992, janv. 2014, doi: 10.1137/130946642.
- [102] L. I. Rudin, S. Osher, et E. Fatemi, « Nonlinear total variation based noise removal algorithms », *Phys. Nonlinear Phenom.*, vol. 60, n° 1, p. 259-268, nov. 1992, doi: 10.1016/0167-2789(92)90242-F.
- [103] T. Sanders, A. Gelb, R. B. Platte, I. Arslan, et K. Landskron, « Recovering fine details from under-resolved electron tomography data using higher order total variation regularization », *Ultramicroscopy*, vol. 174, p. 97-105, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.12.020>.
- [104] L. Chaâri, J.-C. Pesquet, A. Benazza-Benyahia, et P. Ciuciu, « A wavelet-based regularized reconstruction algorithm for SENSE parallel MRI with applications to neuroimaging », *Med. Image Anal.*, vol. 15, n° 2, p. 185-201, avr. 2011, doi: 10.1016/j.media.2010.08.001.
- [105] L. Chaari, J.-C. Pesquet, A. Benazza-Benyahia, et P. Ciuciu, « Autocalibrated regularized parallel mri reconstruction in the wavelet domain », in *2008 5th IEEE International Symposium on Biomedical Imaging: From Nano to Macro*, mai 2008, p. 756-759, doi: 10.1109/ISBI.2008.4541106.
- [106] S. Mallat, *A Wavelet Tour of Signal Processing, Third Edition: The Sparse Way*, 3rd éd. Orlando, FL, USA: Academic Press, Inc., 2008.
- [107] S. Farrens et al., « PySAP: Python Sparse Data Analysis Package for multidisciplinary image processing », *Astron. Comput.*, vol. 32, p. 100402, juill. 2020, doi: 10.1016/j.ascom.2020.100402.
- [108] S. Matej, J. A. Fessler, et I. G. Kazantsev, « Iterative tomographic image reconstruction using Fourier-based forward and back-projectors », *IEEE Trans. Med. Imaging*, vol. 23, n° 4, p. 401-412, avr. 2004, doi: 10.1109/TMI.2004.824233.
- [109] G. Lee, R. Gommers, F. Waselewski, K. Wohlfahrt, et A. O'Leary, « PyWavelets: A Python package for wavelet analysis », *J. Open Source Softw.*, vol. 4, n° 36, p. 1237, avr. 2019, doi: 10.21105/joss.01237.
- [110] « ModOpt Documentation — modopt 1.0 documentation ». <https://ceac-cosmic.github.io/ModOpt/> (consulté le juin 23, 2020).

- [111] A. Beck et M. Teboulle, « A Fast Iterative Shrinkage-Thresholding Algorithm for Linear Inverse Problems », *SIAM J. Imaging Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 183-202, janv. 2009, doi: 10.1137/080716542.
- [112] A. Chambolle et T. Pock, « A First-Order Primal-Dual Algorithm for Convex Problems with Applications to Imaging », *J. Math. Imaging Vis.*, vol. 40, n° 1, p. 120–145, 2011, doi: 10.1007/s10851-010-0251-1.
- [113] A. Chambolle et T. Pock, « An introduction to continuous optimization for imaging », *Acta Numer.*, vol. 25, p. 161-319, mai 2016, doi: 10.1017/S096249291600009X.
- [114] N. Parikh et S. Boyd, « Proximal Algorithms », *Found. Trends Optim.*, vol. 1, n° 3, p. 127–239, janv. 2014, doi: 10.1561/24000000003.
- [115] « SIPI Image Database - Textures ». <http://sipi.usc.edu/database/database.php?volume=textures> (consulté le oct. 14, 2019).
- [116] G. Mula et al., « Doping porous silicon with erbium: pores filling as a method to limit the Er-clustering effects and increasing its light emission », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 1-12, juill. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06567-4.
- [117] P. Potapov, « temDM MSA advanced version », p. 24.
- [118] P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot, et J.-Y. Raty, « Phase-change materials for non-volatile memory devices: from technological challenges to materials science issues », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 1, p. 013002, déc. 2017, doi: 10.1088/1361-6641/aa7c25.
- [119] V. Sousa et G. Navarro, « Material Engineering for PCM Device Optimization », in *Phase Change Memory*, A. Redaelli, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 181-222.
- [120] V. Sousa et al., « Operation fundamentals in 12Mb Phase Change Memory based on innovative Ge-rich GST materials featuring high reliability performance », in *2015 Symposium on VLSI Technology (VLSI Technology)*, juin 2015, p. T98-T99, doi: 10.1109/VLSIT.2015.7223708.
- [121] M. Agati, M. Vallet, S. Joulié, D. Benoit, et A. Claverie, « Chemical phase segregation during the crystallization of Ge-rich GeSbTe alloys », *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, n° 28, p. 8720-8729, juill. 2019, doi: 10.1039/C9TC02302J.
- [122] M. Agati, F. Renaud, D. Benoit, et A. Claverie, « In-situ transmission electron microscopy studies of the crystallization of N-doped Ge-rich GeSbTe materials », *MRS Commun.*, vol. 8, n° 3, p. 1145-1152, sept. 2018, doi: 10.1557/mrc.2018.168.
- [123] S. A. Song, W. Zhang, H. Sik Jeong, J.-G. Kim, et Y.-J. Kim, « In situ dynamic HR-TEM and EELS study on phase transitions of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> chalcogenides », *Ultramicroscopy*, vol. 108, n° 11, p. 1408-1419, oct. 2008, doi: 10.1016/j.ultramic.2008.05.012.
- [124] P. Longo, P. J. Thomas, A. Aitouchen, P. Rice, T. Topuria, et R. D. Twisten, « Atomic Elemental and Chemical Analysis of SrTiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub> Multilayers Using Fast Simultaneous EELS and EDS Analysis in DigitalMicrograph », *Microsc. Today*, vol. 23, n° 4, p. 44-53, juill. 2015, doi: 10.1017/S1551929515000589.
- [125] P. Burdet, Z. Saghi, A. N. Filippin, A. Borrás, et P. A. Midgley, « A novel 3D absorption correction method for quantitative EDX-STEM tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 160, p. 118-129, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ultramic.2015.09.012.
- [126] T. Thersleff, S. Budnyk, L. Drangai, et A. Slabon, « Dissecting complex nanoparticle heterostructures via multimodal data fusion with aberration-corrected STEM

- spectroscopy », *Ultramicroscopy*, p. 113116, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ultramic.2020.113116.
- [127] E. Monier, T. Oberlin, N. Brun, X. Li, M. Tencé, et N. Dobigeon, « Fast reconstruction of atomic-scale STEM-EELS images from sparse sampling », *Ultramicroscopy*, vol. 215, p. 112993, août 2020, doi: 10.1016/j.ultramic.2020.112993.
- [128] P. Torruella et al., « 3D Visualization of the Iron Oxidation State in FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Core–Shell Nanocubes from Electron Energy Loss Tomography », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 8, p. 5068-5073, août 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01922.
- [129] A. Grenier et al., « 3D analysis of advanced nano-devices using electron and atom probe tomography », *Ultramicroscopy*, vol. 136, p. 185-192, janv. 2014, doi: 10.1016/j.ultramic.2013.10.001.
- [130] G. Haberfehlner, S. F. Hoefler, T. Rath, G. Trimmel, G. Kothleitner, et F. Hofer, « Benefits of direct electron detection and PCA for EELS investigation of organic photovoltaics materials », *Micron*, vol. 140, p. 102981, janv. 2021, doi: 10.1016/j.micron.2020.102981.
- [131] « GIF Continuum and Continuum S | Gatan, Inc. » <https://www.gatan.com/products/tem-imaging-spectroscopy/gif-continuum-and-continuum-s> (consulté le nov. 26, 2020).
- [132] R. Berthier, N. Bernier, D. Cooper, C. Sabbione, F. Hippert, et P. Noé, « In situ STEM observation of the impact of surface oxidation on the crystallization of GeTe Phase Change Material thin films », in *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*, American Cancer Society, 2016, p. 195-196.

# Table des figures

Figure 1-1 : Comparaison en termes de résolution et de volume analysé des différentes techniques de caractérisation 3D aux échelles micro et nanométriques. Adapté de [11].	15
Figure 1-2 : Schéma simplifié du fonctionnement de la tomographie FIB-SEM.	16
Figure 1-3 : Schéma du fonctionnement d'une sonde atomique tomographique. Reproduit de [13].	17
Figure 1-4 : Principe de fonctionnement de la tomographie basée sur les projections avec à gauche (a) une série d'images acquises correspondant à des projections d'un objet donné, et à droite (b) la reconstruction de l'objet observé à partir de ses projections. Adapté de [23]	18
Figure 1-5 : Diagramme de flux présentant les différentes étapes d'une étude par tomographie basée sur les projections.	19
Figure 1-6 : Illustration du théorème Coupe-Projection.	20
Figure 1-7 : Reconstruction d'une image test avec un nombre décroissant de projections et un coin manquant de plus en plus important. Le schéma d'acquisition dans l'espace de Fourier est fourni pour les reconstructions avec le moins de projections pour chaque cas de coin manquant (dernière colonne).	21
Figure 1-8 : Fantôme de Shepp-Logan reconstruit sans désalignement et avec désalignement de l'axe de rotation et du centre des sinogrammes avec les artefacts caractéristiques « en banane ».	22
Figure 1-9 : Schéma de fonctionnement de la tomographie X dans un MEB. Reproduit de [21].	23
Figure 1-10 : Représentation simplifiée des différentes interactions possibles entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon observé.	25
Figure 1-11 : Schéma en coupe d'un microscope électronique en transmission à balayage (STEM). Reproduit de [28].	27
Figure 1-12 : Schéma de l'emplacement d'un porte échantillon dans une colonne TEM, montrant la limitation des angles de rotations possibles avec des portes échantillons standard et des préparations de type lame ou grille.	30

Figure 1-13 : Schéma des acquisitions possibles dans l'espace de Fourier à l'aide d'un porte échantillon « simple axis » (a), « double tilt » (b). Modifié de [37] .....	30
Figure 1-14 : (a) Image MEB de l'échantillon avant préparation et sélection d'une région d'intérêt (rectangle blanc), (b) dépôt protecteur de platine et creusement de tranchées des deux côtés de la région d'intérêt, (c) extraction de l'échantillon en utilisant un micromanipulateur, (d) transfert de l'échantillon sur une micro-pointe, (e-f) usinage intermédiaire et finale de la pointe. Plus d'information sur la procédure d'extraction peut être trouvée dans [40] .....	31
Figure 1-15 : Schéma d'acquisition d'une image spectrale en STEM-EELS ou STEM-EDX. Modifié de [51] .....	32
Figure 2-1 : Représentation e de la diffusion d'un électron par un atome de carbone. (a) Diffusion élastique de l'électron par interaction avec le noyau atomique. (b) Diffusion inélastique de l'électron par interaction avec un électron de cœur. (c) Diffusion inélastique par interaction avec un électron de valence. Les flèches en pointillé représentent la desexcitation des électrons impliqués dans la diffusion. Modifié de [46]. .....	35
Figure 2-2 : Représentation schématique de l'émission d'un rayon X par désexcitation d'un atome ionisé. ....	36
Figure 2-3 : Image STEM-HAADF de la pointe GST recuite à 450°. La zone verte correspond à la zone d'acquisition spectroscopiques EELS et EDX et le point rouge l'emplacement du pixel dont les spectres serviront d'exemples pour la suite de ce chapitre. A droite : composition des différentes couches constituant l'échantillon.....	37
Figure 2-4 : Représentation schématique d'un spectromètre EELS de type Gatan Imaging Filter. Modifié de [51].....	38
Figure 2-5 : Schéma présentant les angles de convergence et d'acquisition lors d'une acquisition en STEM, et exemple d'un ronchigramme permettant de calculer le rapport entre l'angle de convergence et l'angle de collection. ....	39
Figure 2-6 : Exemple de spectres Low-Loss (bleu) et Core-Loss (rouge).....	40
Figure 2-7 : Présentation d'un spectre Core-Loss et d'un traitement pour une analyse élémentaire sur les seuils du Sb, du Te et du Ge, avec soustraction du signal de fond et intégration du signal lié au seuil étudié. ....	43

Figure 2-8 : Représentation schématique des 4 détecteurs EDX (en bleu), des pièces polaires du microscope (en gris), du porte échantillon (en orange), du faisceau électronique (en vert) et des rayons X émis (en rouge). Reproduit de [58].....	45
Figure 2-9 : Spectre EDX dans le pixel de l'image proposée en figure 2-4 (en haut à gauche), et sommé sur toute l'image (en bas à gauche). Cartographies correspondant aux seuils du Ge-K et du Ge-L (en haut à droite), du Te-L (au centre à droite) et du Sb-L (en bas à droite).....	46
Figure 2-10 : Schéma du fonctionnement des méthodes de traitement statistiques des images hyperspectrales, les images sont tout d'abord ramenées à une matrice pixels-spectres qui est décomposée en plusieurs composantes qui sont ensuite reconstruites pour donner une série d'images associées aux poids de ces composantes spectrales.....	48
Figure 2-11 : Scree-Plot obtenu par PCA sur l'image STEM-EELS proposée en exemple pour ce chapitre.....	51
Figure 2-12 : Résultat de la décomposition par PCA de l'image STEM-EELS. Les 6 premières composantes sont présentées ainsi que leurs poids dans l'image hyperspectrale. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les images.....	52
Figure 2-13 : Scree-Plot de l'image STEM-EDX sans traitement préalable (à gauche) et avec retraitement du bruit de Poisson et vide masqué autour de la pointe (à droite). .....	53
Figure 2-14 : Décomposition par PCA de l'image STEM-EDX. Les 6 premières composantes ainsi que leurs poids sur l'image sont présentés. L'échelle d'intensité est la même pour toutes les composantes.....	53
Figure 2-15 : Composantes extraites par ICA sur l'image STEM-EELS avec 6 composantes.....	55
Figure 2-16 : Composantes extraites par ICA sur l'image STEM-EDX avec 6 composantes.....	56
Figure 2-17 : Composantes extraites par NMF sur l'image STEM-EELS avec 6 composantes.....	58
Figure 2-18 : Composantes extraites par NMF sur l'image STEM-EDX avec 6 composantes.....	59
Figure 2-19 : Composantes extraites par VCA sur l'image STEM-EELS avec 6 composantes.....	61
Figure 2-20 : Composantes extraites par VCA sans débruitage sur l'image EDX avec 6 composantes.....	62

Figure 2-21 : Composantes extraites par VCA après débruitage sur l'image EDX avec 6 composantes. ....	63
Figure 3-1 : Illustration de la Transformée de Radon en utilisant le fantôme de Shepp-Logan et pour un angle de 45°. ....	66
Figure 3-2 : Image d'illustration avec 3 points de couleurs (à gauche) et sinusoides associées quand on opère la transformée de Radon sur cette image (à droite). ....	67
Figure 3-3 : Représentation schématique du théorème coupe projection et du lien entre transformée de Fourier et transformée de Radon. ....	68
Figure 3-4 : Gauche : Réponse en fréquence de différents filtres utilisables pour la reconstruction par rétroprojection filtrée, et le fantôme de Shepp-Logan. Exemples de reconstructions du fantôme de Shepp-Logan sans filtre et avec filtre Rampe. ....	70
Figure 3-5 : Exemple de grilles d'échantillonnage cartésien, pseudo-polaire et polaire dans l'espace de Fourier. ....	71
Figure 3-6 : Représentation graphique de la façon dont on obtient la matrice de projection R liant les projections $p_{\theta k, i}$ et l'image originale f. ....	73
Figure 3-7 : Reconstructions du fantôme de Shepp-Logan avec SIRT et 90 projections pour un nombre croissant d'itérations. ....	75
Figure 3-8 : Reconstructions du fantôme de Shepp-Logan avec SIRT (100 itérations) pour un nombre décroissant de projections. ....	76
Figure 3-9 : Reconstruction du fantôme de Shepp-Logan avec la méthode SIRT avec contrainte de positivité et 50 itérations pour un nombre décroissant de projections. ....	77
Figure 3-10 : Reconstructions TV du fantôme de Shepp-Logan avec un nombre décroissant de projections. ....	78
Figure 4-1 : Reconstruction TV du fantôme de Shepp-Logan et d'une version modifiée pour avoir une texture particulière, avec un nombre décroissant de projections. ....	83
Figure 4-2 : Ondelettes de Haar, de Daubechies à 4 moments nuls et Biorthogonales 4.4 et valeurs des filtres associés. ....	89
Figure 4-3 : Représentation sous forme de surface des ondelettes de Daubechies à 4 moments nuls en 2D, qui permettent de calculer l'approximation à une échelle inférieure avec $\varphi$ , les détails horizontaux avec $\psi_1$ , les détails verticaux avec $\psi_2$ et les détails diagonaux $\psi_3$ . ....	90

Figure 4-4 : Diagramme bloc de l'algorithme pyramidal de calcul de transformée en ondelettes discrète (DWT). .....	91
Figure 4-5 : Transformée en ondelettes discrète du fantôme de Shepp-Logan pour plusieurs niveaux de décomposition (1 à 4 de gauche à droite), les coefficients en ondelettes sont normalisés à chaque échelle pour des raisons de visibilité. ....	91
Figure 4-6 : Diagramme bloc de l'algorithme à trous de calcul de la transformée en ondelettes stationnaire (SWT). .....	92
Figure 4-7 : Transformée en ondelettes stationnaire du fantôme de Shepp-Logan pour 4 niveaux de décomposition, les coefficients en ondelettes sont normalisés à chaque échelle pour des raisons de visibilité. ....	93
Figure 4-8 : Schéma de l'organisation de la Toolbox PyETomo, avec les différents choix possibles pour faire des reconstructions régularisées. ....	94
Figure 4-9 : Graphe de l'erreur quadratique moyenne normalisée entre les reconstructions avec un nombre décroissant de projections et le fantôme texturé, en fonction du paramètre de régularisation. ....	97
Figure 4-10 : Reconstructions régularisées avec TV, HOTV d'ordre 3, les ondelettes de Haar, les ondelettes Db4 et les ondelettes Bior4.4 avec un nombre décroissant de projections. Les diagrammes donnent les métriques de qualité d'images nRMSE et SSIM. ....	99
Figure 4-11 : a) Échantillon de Silicium Poreux dopé à l'Erbium observé, l'axe de rotation de la pointe est l'axe z, b) coupe transversale à travers la reconstruction de l'échantillon correspondant au segment vert, c) d) coupes longitudinales, e) Visualisation 3D d'un morceau de la reconstruction de la pointe .....	101
Figure 4-12 : Reconstruction d'une même coupe pour différents termes de parcimonie (de gauche à droite), TV, HOTV d'ordre 3, les ondelettes de Haar, Db4 et Bior4.4 pour un nombre décroissant de projections de 180 à 18 (de haut en bas). ....	102
Figure 4-13 : Reconstruction de la zone encadrée dans les reconstructions de la pointe avec un nombre décroissant de projections et critères de comparaison numérique entre les reconstructions avec 180 projections et les autres. ....	104
Figure 4-14 : Pourcentage d'erreur absolue entre la porosité estimée entre les images reconstruites avec 180 projections et les reconstructions sous échantillonnées. ....	106
Figure 5-1 : Images HAADF de la pointe observée en STEM-EDX avec un angle de rotation de (a) -90°, (b) -5° et (c) 90°.....	111

Figure 5-2 : (a) Rendu 3D de la reconstruction tomographique avec la méthode de minimisation des variations totales observée en HAADF (b) Coupe dans un plan parallèle à l'axe de rotation (c) Coupe dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation (d) Rendu la surface du flanc de la structure de silicium une fois segmenté, il s'agit du flanc visible dans le rendu présenté en (a) à gauche sur la coupe (b) et en bas sur la coupe (c)..... 111

Figure 5-3 : Scree-plot extraits des données EDX sans masquer le vide autour de la pointe (à gauche) et en masquant le vide autour de la pointe (à droite)..... 113

Figure 5-4 : Composantes extraites par NMF des données EDX, présentant une composante que l'on peut associer au Silicium dans la projection (a) à  $-90^\circ$  (e) à  $-5^\circ$  et (i)  $+90^\circ$ , une composante à un oxyde de silicium aux mêmes angles (b-f-j), une composante à l'arsenic (c-g-k), et une composante associée au pic à zéro caractéristique des détecteurs EDX (d-h-l) . 114

Figure 5-5 : Somme des intensités normalisées dans chaque composante extraite par NMF sur la pointe observée en STEM-EDX en fonction de l'angle d'acquisition. .... 115

Figure 5-6 : Coupes longitudinales sur les différentes composantes extraites par NMF d'arsenic (a-e) de silicium (f-j) et d'oxyde (k-o) à travers le volume reconstruit pour différents termes de parcimonies : (a,f,k) TV, (b,g,l) HOTV, ondelettes de (c,h,m) Haar. (d,i,n) Db4, (e,j,o) Bior 4.4 Le trait blanc dans les images (a,f,k) donne l'emplacement des profils proposés en figure 5-7. .... 117

Figure 5-7 : Profils tracés à travers les volumes de la composante d'arsenic extraite par NMF du jeu de données STEM-EDX pour différents termes de parcimonie. .... 118

Figure 5-8 : (à gauche) Intensité sommées dans chaque acquisition HAADF et EELS en fonction de l'angle d'acquisition normalisée par la projection dans laquelle la structure est vue de face. (à droite) Scree-plot extrait par PCA sur les données STEM- EELS..... 119

Figure 5-9 : Composantes spectrales extraites par VCA, et images d'abondances associées, à la composantes d'oxyde (a-e-i), à la composante de vide(b-f-j), à la composantes d'arsenic (c-g-k), et à celle de silicium(d-h-l) pour différents angles. Le point rouge dans les images (i-j-k-l) est l'emplacement du pixel pur estimé par la VCA pour chacune de ces composantes. 120

Figure 5-10 : Reconstruction d'une tranche des images extraites à partir de la composante d'arsenic extraite par VCA sur la pointe observée en STEM-EELS pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation..... 122

Figure 5-11 : Coupes à travers le volume reconstruit à partir de la composante d'arsenic extraite par VCA sur les données EELS pour différents termes de parcimonie, le trait blanc sur

la première coupe donne l'emplacement utilisé pour tracer les profils présentés en figure 5-12.....	123
Figure 5-12 : Profils tracés à travers les volumes de la composante d'arsenic extraite par VCA du jeu de données STEM-EELS pour différents termes de parcimonie.....	123
Figure 6-1 : (a-d) Représentation schématique des différentes pointes observées, (e-h) première image STEM-HAADF et (i-l)) dernière image des acquisitions des différentes pointes observées dans ce chapitre.....	129
Figure 6-2 : Images d'intensité du seuil L du Germanium pour (a) la pointe 1,(b) la pointe 2,(c) la pointe 3, du seuil K du silicium pour (d) la pointe 1, (e) la pointe 2, (f) la pointe 3, et du seuil K de l'azote pour (g) la pointe 1,(h) la pointe 2,(i) la pointe 3.....	132
Figure 6-3 : Scree-Plot extrait de la première acquisition de chaque série de données tomographiques STEM-EELS (en haut) et pour l'ensemble des acquisitions (en bas) pour les différentes pointes étudiées.....	133
Figure 6-4 : Résultats du traitement par VCA de la pointe 1, 3 composantes sont séparées correspondant à une composante d'oxyde (en bleu, a, d et g), une composante de GST (en orange, b, e et h), et une composante de nitrure (en vert, c, f et i).....	134
Figure 6-5 : Résultats du traitement par VCA de la pointe 2, 4 composantes sont séparées correspondant à une composante d'oxyde (en bleu, a, e et i), une composante de GST plus riche germanium (en orange, b, f et j), une composante de GST plus pauvre en germanium (en vert, c, g et k), et une autre de nitrure (en rouge, d, h et l).....	136
Figure 6-6 : Résultats du traitement par VCA de la pointe 4, 6 composantes sont séparées correspondant à une composante d'oxyde (en bleu, a, g,m), une composante de carbone ( en orange, b,h, n), ), une composante de nitrure (en vert, c, i, o), une composante de carbone (en rouge, d,j ,p), une composante de GST riche en germanium (en violet, e ,k,q), et une autre composante de GST pauvre en germanium (en marron, f, l,r).....	137
Figure 6-7 : Seuils du Sb du Te et du Ge des spectres des composantes GST et Ge extraites sur la pointe 2 (à gauche) et la pointe 4 (à droite).....	138
Figure 6-8 : Résultats du traitement par VCA d'une image de chaque jeu d'acquisition simultanément, 6 composantes sont séparées correspondant à une composante d'oxyde (en bleu, a, g, m), une composante de GST riche en germanium (en orange, b, h, n), une composante de carbone (en vert, c ,i, o) une composante de GST moins riche en	

germanium(en rouge, d, j, p), une composante de carbone( en violet, e ,k, q) ), une composante de nitrure (en marron, f, l, r). ..... 140

Figure 6-9 : Scree-plots des données acquises en STEM-EDX pour la pointe 3, (à gauche) pour les données brutes, (au centre) pour les données réduites en sommant les pixels sur des carrés de 2 pixels et sur 4 canaux en énergie, (à droite) pour les données réduites en sommant les pixels sur des carrés de 3 pixels et sur 4 canaux en énergie. .... 141

Figure 6-10 : Composantes extraites par NMF sur les acquisitions STEM-EDX sur la pointe 3, on observe une composante de GST riche en germanium(en bleu, a, h, o), une composante correspondant au pic à zéro du détecteur EDX (en orange,b,i,p), une composante de carbone(en vert, c, j, q), une composante d'oxyde de silicium (en rouge, d,k,r), une composante de nitrure de silicium ( en rouge, d, k, r), une composante de GST moins riche en germanium (en marron, f ,m t), ..... 143

Figure 6-11 : Composantes extraites par NMF sur les acquisitions STEM-EDX sur la pointe 4, on observe une composante correspondant au pic à zéro du détecteur EDX (en bleu,a,g,m), une composante de germanium (en orange, b,h,n), une composante d'oxyde (en vert, c,i,o), une composante de carbone (en rouge,d , j, p), une composante de niture (en violet, e,k,q) et une composante d'antimoine-tellure (en marron, f, l, r)..... 144

Figure 6-12 : Reconstruction à partir des images STEM-HAADF d'une coupe dans la couche d'intérêt de la pointe 4 pour différents termes de parcimonie et paramètres de régularisation. .... 146

Figure 6-13 : (a) Visualisation 3D de la surface de la couche de GST mettant en évidence la présence de cavité au sein de celle-ci, (b) (c) coupes longitudinales à travers la pointe 3 reconstruite séquentiellement en 3D. .... 147

Figure 6-14 : Reconstruction à partir des images HAADF, d'une coupe de la pointe 4 pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation. .... 148

Figure 6-15 : (a) Visualisation 3D de la surface de la couche de GST mettant en évidence la présence de cavité au sein de celle-ci,(b) (c) coupes longitudinales à travers la pointe 4 reconstruite séquentiellement en 3D. .... 148

Figure 6-16 : Reconstruction à partir des images extraites par VCA de l'observation de la pointe 2 en STEM-EELS correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) d'une coupe transversale pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation ..... 149

Figure 6-17 : Coupes longitudinales à partir des reconstructions des composantes correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) extraites de la pointe 2 pour plusieurs termes de parcimonie .....	150
Figure 6-18 : Reconstruction à partir des images extraites par NMF de l'observation de la pointe 3 en STEM-EDX correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) d'une coupe transversale dans la zone d'intérêt pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation.....	151
Figure 6-19 : Coupes transversales à partir des reconstructions des composantes correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) extraites de la pointe 3 pour plusieurs termes de parcimonie.....	152
Figure 6-20 : Reconstruction à partir des images extraites par VCA de l'observation de la pointe 4 en STEM-EELS correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) d'une coupe transversale pour différents termes de parcimonie et paramètre de régularisation. ....	153
Figure 6-21 : Coupes longitudinales à partir des reconstructions des composantes correspondant à la phase de Germanium (en bleu) et de la phase GST (en rouge) extraites de la pointe 4 pour plusieurs termes de parcimonie.....	153
Figure 6-22 : Histogramme des tailles des cavités dans les pointes 3 et 4. ....	154
Figure 6-23 : Visualisation 3D du volume reconstruit (à gauche) et fraction de surface occupée par la phase GST le long de la couche de GST calculée avec différents termes de parcimonie (à droite) pour la pointe 2 (en haut), la pointe 3 (au centre) et la pointe 4 (en bas). La flèche jaune marque le début et la fin des coupes choisies pour les profils.....	156

# Table des tableaux

Tableau 1 : Tableau comparatif des différentes méthodes de traitement automatique proposées sur des images STEM-EDX et STEM-EELS. En italique les limitations observées pour chaque technique.....	64
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des différentes conditions d'acquisition utilisées sur les deux pointes observées dans cette section. ....	110
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différentes mesures morphologiques selon la technique de reconstruction. ....	125
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des conditions d'acquisitions STEM-HAADF pour les différentes pointes. ....	130
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des différentes conditions d'acquisitions utilisées pour les observations des pointes en tomographie STEM-EELS.....	130
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des différentes conditions d'acquisitions utilisées pour les observations des pointes en tomographie STEM-EDX.....	130

# Notes

